

18  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACION DE  
COBALTO Y UN LIGANTE PENTADENTADO  
INSATURADO.**

**T E S I S**  
Que para obtener el Título de  
**Q U I M I C O**  
p r e s e n t a

**VERONICA GARCIA MONTALVO**



México, D. F.

1992.

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

	PAGINA
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	
INTRUDUCCION	1
CAPITULO I: OBJETIVOS	3
CAPITULO II: ANTECEDENTES	4
CAPITULO III: ESTEREOISOMERIA Y NOMENCLATURA	24
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1 LIGANTE 1,9-Bis(2-piridil)- 2,5,8-triazanona- 1,8-dieno (PICDIIMINO)	43
4.2 COMPUESTOS DE COORDINACION	
4.2.1 EL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OEt})\text{Cl}] \text{Cl}_2$ Cloruro de Cloro-[1,9-bis(2-piridil)-2,5,8- triazanona-9-O-etil-1-eno]-Cobalto (III).	50
4.2.2 EL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OH})] [\text{CoCl}_4]$ Tetraclorocobaltato de [1,9-bis(2-piridil)-2,5,8- triazanona-9-hidroxi-1-eno]-Cobalto (II).	60
4.2.3 EL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO})\text{O}_2] (\text{ClO}_4)_2$ Perclorato de dioxo-[1,9-bis(2-piridil)-2,5,8- triazanona-1,8-dieno]-Cobalto (III).	65
4.3 CONCLUSIONES	80

## CAPITULO V: PARTE EXPERIMENTAL

5.1 REACTIVOS Y EQUIPO	82
5.2 SINTESIS DEL LIGANTE PICDIIMINO	84
5.3 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION	
5.3.1 SINTESIS DEL COMPUESTO $[Co(DIEN)_2] Cl_3$	
Cloruro de Bis-[diethylentriamina]-Cobalto (III).	84
5.3.2 SINTESIS DEL COMPUESTO $[Co(PICDIIMINO)_2] (ClO_4)_2$	
Perclorato de dioxo-[1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno]-Cobalto (III).	85
5.3.3 SINTESIS DEL COMPUESTO $[Co(PICDIIMINO-OEt)Cl] Cl_2$	
Cloruro de Cloro-[1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-9-O-etil-1-eno]-Cobalto (III).	86
5.3.4 SINTESIS DEL COMPUESTO $[Co(PICDIIMINO-OH)] [CoCl_4]$	
Tetraclorocobaltato de [1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-9-hidroxi-1-eno]-Cobalto (II).	87
5.4 DETERMINACION DE CLORO	89
BIBLIOGRAFIA	92
AGRADECIMIENTOS	

## ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

PICDIIMINO = 1,9-Bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno

PICDIENO = 1,9-Bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano

PDPT = 1,11-Bis(2-piridil)-2,6,10-triazanona-1,10-dieno

BPE = 1,6-bis(2-piridil)-2,5-diazanona-1,5-dieno

TAAB = Tetrabenzo[b,f,j,n] [1,5,9,13]tetraazaciclohexadecaeno

Me<sub>2</sub>py 232 = 2,14-Dimetil-3,6,10,13,19-pentaazabiciclo [13.3.1]  
nonadeca-1(19)2,13,15,17-pentaeno

TETRAEN = Tetraetilenpentaamina

TRIEEN = Trietilentetraamina

DIEN = Dietilentriamina

py = Piridina

TEOF = Trietilortoformiato

TMOF = Trimetilortoformiato

MeOH = Metanol

EtOH = Etanol

Me = Metil

Et = Etil

DMSO-d<sub>6</sub> = Dimetilsulfóxido deuterado

DMF = Dimetilformamida

HCBD = Hexaclorobutadieno

UV-visible = Ultravioleta visible

RMN  $^1\text{H}$  = Resonancia Magnética Nuclear de protón

RPE = Resonancia Paramagnética electrónica

IR = Infrarrojo

$g$  = Factor giromagnético

A = Interacción hiperfina

$\Delta\text{H}$  = Ancho de línea

H = Campo magnético

MHz = Megahertz

G = Gauss

GHz = Gigahertz

MB = Magnetones de Bohr

nm = nanómetros

ppm = partes por millón

Å = Angstroms

K = grados Kelvin

$^{\circ}\text{C}$  = grados centígrados

$\mu\text{S}$  = microsiemens

arom = aromático

$\nu_s$  = vibración de elongación simétrica

$\nu_{as}$  = vibración de elongación asimétrica

$\delta_s$  = vibración de deformación simétrica

$\delta_{as}$  = vibración de deformación asimétrica

$\lambda$  = longitud de onda

tbp = bpirámide trigonal

CIP = Sistema de nomenclatura de Cahn-Ingold-Prelog

CA = *Chemical Abstracts*

## INTRODUCCION

Los complejos de cobalto (II) y cobalto (III) han sido estudiado ampliamente desde los tiempos de Werner y Jørgensen, desde entonces, han venido desempeñando un papel importante en el desarrollo de la Química de Coordinación gracias a las ventajas de naturaleza experimental que ofrecen. Podemos citar, por ejemplo, que la síntesis de muchos de estos compuestos sencilla, que pueden estabilizar ambos estados de oxidación con relativa facilidad y que presentan una gran variedad de estructuras, muchas de las cuales, particularmente las de cobalto (III), son relativamente inertes. De modo que una buena parte de los conocimientos sobre isomería, mecanismos de reacción y propiedades generales de los complejos, sobre todo octaédricos y tetraédricos, se basan en estudios realizados con complejos de cobalto.<sup>1</sup>

Por otro lado, la estereoquímica y las características estructurales de los complejos metálicos con ligantes lineales del tipo base de Schiff también han sido objeto de numerosos estudios,<sup>2,3</sup> la mayoría de los cuales han centrado su atención en la investigación de los efectos estéricos que tales ligantes producen. Factores como: (i) la flexibilidad del ligante; (ii) el número de átomos existentes entre cada grupo donador y (iii) el ion metálico involucrado, han demostrado ser muy importantes en la determinación del arreglo de los átomos donadores alrededor del ion metálico, estabilizando, en algunas

ocasiones, intermediarios geométricos que representan el compromiso entre los requerimientos del ion metálico y las demandas estéricas impuestas por el ligante.<sup>4</sup>

Es, también, cierto que muchos de los compuestos de coordinación con ligantes pentadentados del tipo base de Schiff, que presentan un sólo sitio disponible para que se lleve a cabo la hidrólisis básica, son de gran interés cinético, ya que además, la posición con respecto al grupo saliente de este único sitio está bien definida.<sup>24</sup>

En este trabajo se presentan tres nuevos compuestos de coordinación: un compuesto de coordinación octaédrico de cobalto (III) con un ligante derivado de la solvólisis parcial del ligante 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno (abreviado como PICDIIMINO); un compuesto de cobalto (II), que se propone sea pentacoordinado, con un ligante derivado de la hidrólisis parcial del ligante PICDIIMINO; y un compuesto de coordinación binuclear de cobalto (II) y Co (III) con el ligante PICDIIMINO, que se propone sea dioxigenado.

## CAPITULO I

### OBJETIVOS

1.- La síntesis y caracterización de ligante del tipo base de Schiff pentadentado 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno, abreviado como PICDIIMINO.

2.-La síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación con cobalto y el ligante PICDIIMINO.

3.-Observar y estudiar la reactividad de este ligante base de Schiff coordinado y libre, ya que se ha visto que bajo ciertas condiciones, existe la posibilidad de que ocurra la adición de etanol, metanol o agua ( $H_2O$ ) en alguno o en ambos grupos iminó.<sup>5</sup>

4.-Estudiar la posible reactividad de los compuestos de cobalto aislados frente al oxígeno ( $O_2$ ), puesto que es bien sabido que algunos complejos de cobalto (II) con ligantes tipo base de Schiff y sus derivados reaccionan con el  $O_2$  para formar complejos dioxigenados.<sup>20</sup>

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

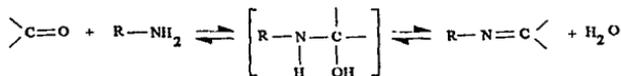
#### 2.1. SINTESIS DE COMPLEJOS BASE DE SCHIFF

Algunos de los métodos sintéticos comúnmente empleados en la síntesis de complejos con ligantes tipo base de Schiff son los siguientes:

##### A. Síntesis del Ligante y Complejación.

El método tradicional para la síntesis de complejos metálicos con ligantes tipo base de Schiff consiste en la preparación y aislamiento del ligante libre, y posteriormente la complejación con el ion metálico.<sup>5,6</sup>

Los ligantes base de Schiff se obtienen como productos de la condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos (aldehídos o cetonas), como se muestra en el esquema:



De hecho fue Schiff el primero en informar una reacción de este tipo en 1864.<sup>7</sup>

Posteriormente se obtiene el complejo metálico haciendo reaccionar la base de Schiff con el ion metálico:



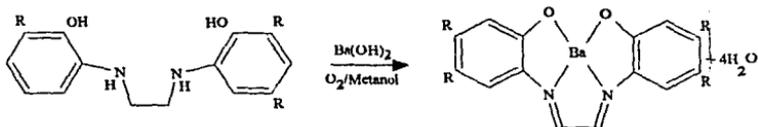
### B. Síntesis *in situ*.

En este método la condensación de la base de Schiff sucede en presencia del ion metálico, quien promueve la coordinación del ligante al ion metálico, dando el correspondiente complejo metálico directamente. Es entonces que se dice, que el efecto de hormado del ion metálico está operando. Sin embargo, frecuentemente los reactivos utilizados son excelentes agentes coordinantes por sí mismos, por lo que un pequeño exceso de alguno de ellos podría conducir a la formación de subproductos, o bien podría suceder que el complejo formado con uno de los reactivos fuese suficientemente estable como para ocasionar rendimientos muy bajos del compuesto deseado.

Este método se emplea frecuentemente en la síntesis de complejos con macrociclos tipo base de Schiff.<sup>B</sup>

### C. Oxidación de Aminas Secundarias Coordinadas.

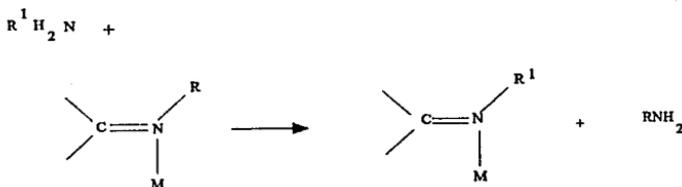
Otra ruta posible para la síntesis de estos complejos es la deshidrogenación oxidativa de las correspondientes aminas secundarias de un ligante saturado. Una reacción de este tipo se muestra en el siguiente esquema:



También es posible una oxidación electroquímica, donde la elección de condiciones adecuadas podría conducir a la producción de una serie de compuestos que únicamente difieran en el grado de insaturación.<sup>5,9</sup>

#### D. Reacción de Intercambio de Aminas.

La formación de un nuevo complejo base de Schiff por medio de este método se lleva a cabo a partir de un complejo base de Schiff ya existente. La reacción general se puede ilustrar de la siguiente manera:



Frecuentemente se emplea un gran exceso de la amina que se desea intercambiar y sólo se obtiene un buen rendimiento cuando ésta es significativamente más básica que la amina desplazada.<sup>5</sup>

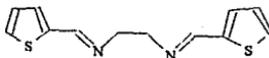
#### E. Reacciones de Intercambio de Metal.

Realmente existen pocos artículos publicados sobre complejos base de Schiff con metales lábiles que puedan emplearse en este último método. La reacción de intercambio de varios complejos de talio con salicildiaminas N-sustituidas son un buen ejemplo de esta ruta.<sup>5</sup>



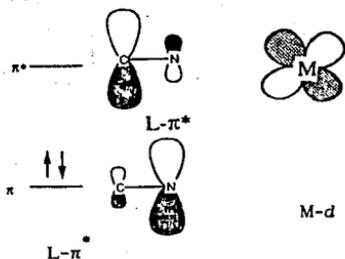
## 2.2 ESTABILIDAD DE LOS LIGANTES BASE DE SCHIFF.

Los ligantes base de Schiff frecuentemente se hidrolizan en ausencia de un ion metálico, al cual se encuentren coordinados. Sin embargo, resulta difícil hacer una predicción sobre la estabilidad o inestabilidad del grupo imino frente a la hidrólisis, aún en presencia de un ion metálico. Podría pensarse que el hecho de que la imina se encuentre coordinada al ion metálico contribuiría a su inestabilidad, ya que cualquier decremento de la densidad electrónica de sistema  $\text{-HC=N-}$  alrededor del metal positivo provocaría que el carbón de la imina fuese más susceptible al ataque nucleofílico favoreciendo el rompimiento hidrolítico. Tal es caso del ligante (1) que se hidroliza más fácilmente cuando se encuentra coordinado.<sup>10</sup>



(1)

Sin embargo, este efecto se contrarresta comúnmente con otros efectos. En este momento, resulta oportuno considerar el papel que el ion metálico desempeña en la estabilización o desestabilización de la base de Schiff coordinada a él. Si el metal posee orbitales  $d$  llenos con la simetría adecuada para el traslape con los orbitales  $\pi$ -de antienlace ( $\pi^*$ ) de la imina, entonces podría presentarse la retrodonación, cuyo efecto neto sería la transferencia de densidad electrónica del metal al orbital  $\pi^*$  del ligante, ayudando a reducir la carga positiva efectiva en el carbón de la imina y con ello haciéndolo menos susceptible al ataque nucleofílico.<sup>5,11,12</sup>

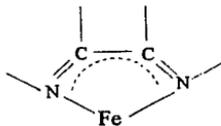


Por ejemplo, la base de Schiff (2) coordinada al hierro (II) resultó notablemente estable hacia la hidrólisis, aún en disoluciones a pH bajos, y no ha sido posible aislarlo en ausencia de algún ion metálico.<sup>13</sup>



(2)

La estabilidad termodinámica de este tipo de compuestos ciertamente resulta muy poco usual. Sin embargo, la deslocalización del sistema de electrones- $\pi$  en cada anillo quelato del complejo de hierro (II) (3) parece tener cierto carácter aromático, por lo que parece claro que la estabilidad de los ligantes base de Schiff en este tipo de quelatos se debe, en mucho, a su participación en la formación de enlaces  $\pi$ .

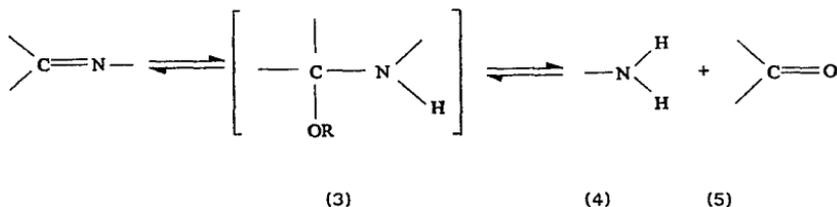


(3)

Así, la formación de un complejo imina quelato es un factor importante que pudiera contribuir a la estabilidad, incluso a valores de pH bajos, de algunos complejos metálicos, pero nuevamente se conocen

ejemplos en los que el ligante quelato es activo frente a la hidrólisis, así como otros en los que no lo es.<sup>5,12,35</sup>

También existe la posibilidad de que la estabilidad o inestabilidad de la imina frente a la hidrólisis fuese influenciada por el grado de tensión que pudiese inducirse en el ligante base de Schiff al coordinarse a un ion metálico. No obstante esta desfavorable influencia estérica, no necesariamente tendría que conducir a una ruptura hidrolítica completa de la base de Schiff que regenerara a la amina primaria (4) y el aldehído o cetona (5), sino que , podría resultar en la formación de un intermediario (3), producto de una hidrólisis parcial:<sup>14</sup>

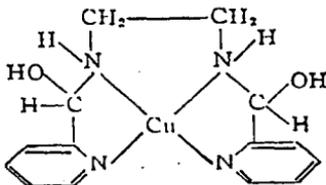


Tan sólo en contadas ocasiones tales intermediarios, han sido aislados y caracterizados. Uno de éstos es el complejo de cobre (II) (7) que aparece en la figura 2.1 ,que se piensa, es un producto de la hidrólisis parcial de la base de Schiff [1,6-bis (2-piridil)-2,5-diazanona-1,5-dieno] o BPE (6) coordinada al cobre (II), en el que se ha adicionado agua sobre los dos grupos imino presentes, dando lugar a la formación de los correspondientes grupos carbinolamina .<sup>13</sup>



( 6 ) BPE

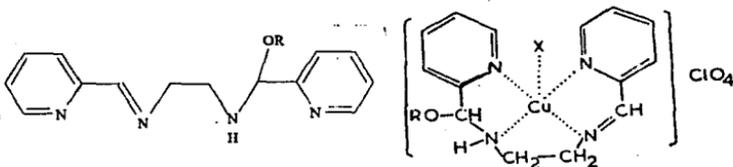
Figura 2.1a:(7) Ligante 1,6-bis(2-piridil)-2,5-diazanona-1,5-dieno



( 7 )

Figura 2.1b: (7) El Complejo de cobre(II) producto de la hidrólisis parcial de (6).

Otro caso interesante es el de los complejos (8) aislados por McKenzie y Harris,<sup>15</sup> quienes también trabajaron con el ligante BPE (6) y cobre (II). Ellos observaron que también puede ocurrir la adición de una molécula de alcohol (metanol o etanol), pero sólo a uno de los grupos iminos presentes :



( 8 )

La determinación de la estructura cristalina ( figura 2.2 ) de uno de estos complejos confirma la observación hecha por estos investigadores. Una molécula de metanol se ha adicionado a uno de los grupos imino,<sup>16,17</sup> hecho que altera la estereoquímica de los átomos

C(9) y N(1) e imparte un grado extra de movimiento rotacional al ligante, dándole menos tensión y un arreglo más adecuado a los cuatro átomos de nitrógeno alrededor del cobre.

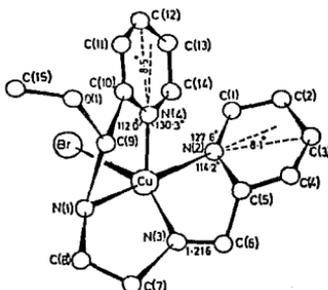
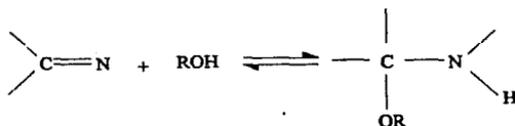
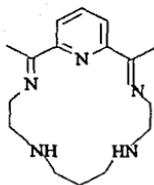


Figura 2.2 : Estructura cristalina del catión  $[Cu(BPE-MeOH)Br]^+$

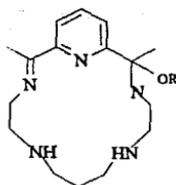
Existen algunos otros ejemplos donde también se ha observado la reacción entre un alcohol y el grupo imino :



Tal es el caso de complejo de níquel (II) con el macrociclo base de Schiff [ 2,14-Dimetil-3,6,10,13,19-pentaazabicyclo [13.3.1] nonadeca-1(19) 2,13,15,17-pentaeno] ( $Me_2py$  232) figura 2.3, cuya síntesis a partir del complejo  $[Ag(Me_2py232)](ClO_4)$  y mediante intercambio del ion metálico, conduce a la estabilización de dos complejos (dependiendo del disolvente empleado) con ligantes macrocíclicos más flexibles ( figura 2.3 ), formados por la adición de alcohol "ROH" al grupo imino.<sup>18</sup>



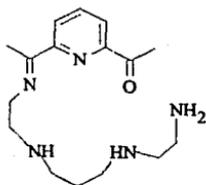
(9)



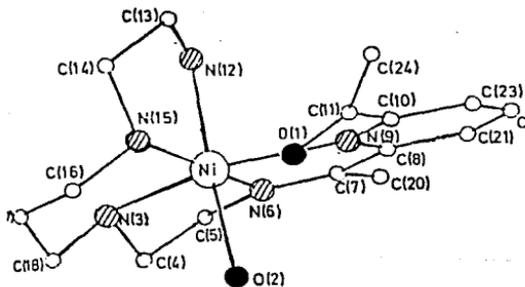
(10)R=Me o Et

Figura 2.3.: (9) Macrociclo  $\text{Me}_2\text{py}232$ , (10) Ligantes derivados de (10)

También se ha aislado un complejo, en el que la hidrólisis de uno de los grupos imino ha provocado la apertura del macrociclo  $\text{Me}_2\text{py}232$  (9). El ligante abierto (11) y la estructura cristalina del complejo de níquel (12) se muestran en la figura 2.4.



(11)

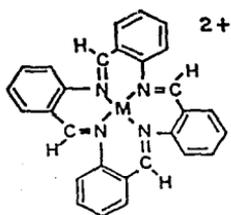


(12)

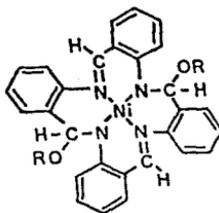
Figura 2.4 : (11) Ligante abierto y (12) Estructura cristalina del complejo de Ni(II) con (11)

Por otro lado, también existe la posibilidad de aprovechar la sensibilidad del grupo imino al ataque nucleofílico para lograr la síntesis de estructuras policíclicas más complicadas. Así, una vez conocido el producto de la reacción de los complejos de níquel (II) o

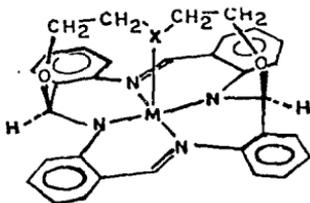
cobre (II) y el macrociclo tetrabenzo[b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraazaciclohexadecaeno (TAAB (13)), con iones metóxido o etóxido<sup>14</sup> (14), se emplearon la bis(2- hidroxietil) metilamina y el bis(2-hidroxietil)sulfuro, cuyos dos iones alcóhoxidos potencialmente nucleofílicos pueden adicionarse a dos grupos imino del ligante macrocíclico TAAB, para lograr la síntesis de un nuevo ligante policíclico (figura 2.5).<sup>19</sup>



M = Ni y Cu  
(13)



R = CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
(14)



M= Ni y Cu  
X= S y NCH<sub>3</sub>

(15)

Figura 2.5 : (13) Complejos con el macrociclo TAAB; (14) Complejos con el TABB-OR<sub>2</sub>; (15) Complejos con el nuevo policíclico.

### 2.3 COMPLEJOS DIOXIGENADOS

Los complejos metálicos dioxigenados (oxígeno molecular) tienen

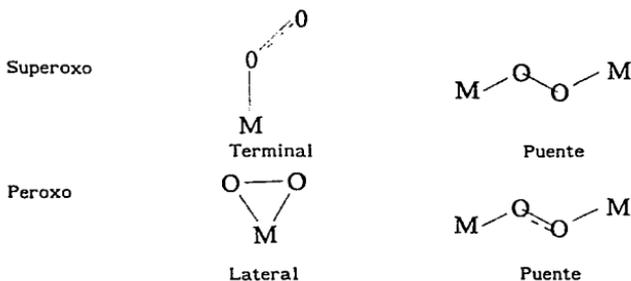
una gran importancia como compuestos modelo en el estudio de los mecanismos de oxigenación reversible que llevan a cabo transportadores naturales de oxígeno tales como los complejos de hierro de la hemoglobina y la hemeritina o el de cobre con la hemocianina, además de su utilidad en la industria como catalizadores en las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos.<sup>42,43</sup>

El nombre de transportadores sintéticos de oxígeno se ha utilizado para indicar que el complejo dioxigenado reacciona reversiblemente con el oxígeno, de manera similar a como lo hacen los transportadores de oxígeno naturales. La fijación irreversible de oxígeno por parte de algunos complejos fue considerada por mucho tiempo como un inconveniente, sin embargo, posteriormente se reconoció como la clave para la aplicación sintética de la oxidación por catálisis homogénea con el oxígeno molecular como oxidante terminal.<sup>44,45</sup>

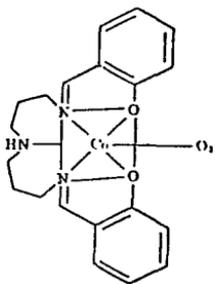
De esta manera, desde que el primer transportador sintético de oxígeno fue preparado por Pfeiffer en 1933,<sup>46,59</sup> cuando observó que los cristales café-rojizos del complejo de cobalto (II) con la base de Schiff bis-salicilaldehído-etilendiimino se oscurecían al contacto con el aire y, años más tarde se demostrara que aquel cambio de color se debía a la fijación reversible de oxígeno. Desde entonces se han sintetizado una gran variedad de complejos metálicos dioxigenados.<sup>41,43</sup>

Un gran número de complejos de cobalto (II) con una amplia variedad de ligantes han probado ser excepcionalmente efectivos para la fijación de oxígeno molecular.<sup>42,51</sup> Los complejos de cobalto (II) con bases de Schiff fueron los primeros y los más ampliamente estudiados hasta la fecha (figura 2.6).<sup>47</sup> Sin embargo ha resultado difícil

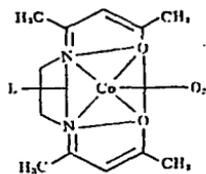
hasta la fecha (figura 2.6).<sup>47</sup> Sin embargo ha resultado difícil establecer un patrón de reactividad, ya que muchos de ellos reaccionan de manera reversible con el oxígeno molecular, mientras que otros, no significativamente diferentes, lo hacen de manera irreversible. Y de igual forma, los complejos que se estabilizan en muchas ocasiones son de diferente tipo, ya sea superoxo o peroxo y con estructuras puenteadas terminales o laterales :<sup>48</sup>



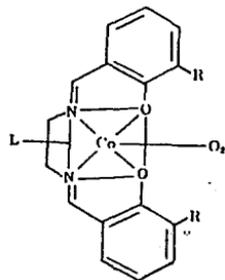
Superoxo ( $O_2^-$ ) y peroxo ( $O_2^{2-}$ ) se refiere a que el oxígeno exhibe uno u otro estado discreto cuando esta unido al centro metálico.



PDPT



L= DMF, py, 4-CH<sub>3</sub>py



L= py, DMF, DMSO  
R= OCH<sub>3</sub>

Figura 2.6: Algunos ejemplos de complejos dioxigenados de cobalto (II)

## 2.4 DESHIDROGENACION OXIDATIVA DEL PICDIENO

Las investigaciones recientemente hechas por el grupo de Martell sugieren que los complejos dioxigenados de cobalto pueden experimentar un rearrreglo redox intramolecular. Con ligantes resistentes a la oxidación, los complejos de cobalto (II) se convierten en sus correspondientes complejos de cobalto (III), pero en algunos casos, la reacción involucra la deshidrogenación del ligante coordinado al cobalto.<sup>9,39</sup>

La oxigenación de una solución del complejo de cobalto (II) con el ligante PICDIENO (16) conduce a la formación del complejo dioxigenado  $\mu$ -peroxo-puente (figura 2.7) y más tarde a otro complejo, que se piensa pudiera ser el producto de la deshidrogenación oxidativa del PICDIENO en el complejo dioxigenado que ha llevado a la formación de la monoimina (17). El producto de este primer rearrreglo desaparece durante la adición de un exceso de oxígeno y la reoxidación produce otro complejo que se cree podría ser el complejo con el ligante diimino (18). (ver figura 2.8).

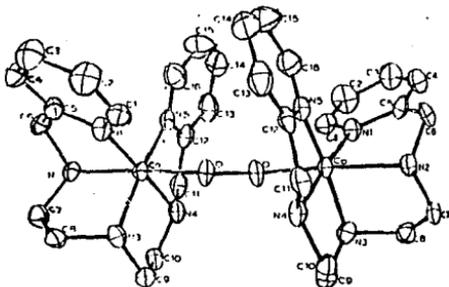
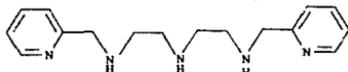
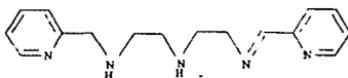


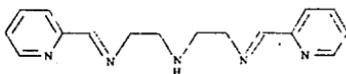
Figura 2.7: Estructura cristalina<sup>49</sup> del catión  $[\text{Co}(\text{PICDIENO})]_2\text{O}^{4+}$



(16) PICDIENO



(17) 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1-eno



(18) 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno

Figura 2.8: (16) picdieno; (17) Ligante monolmino y (18) picdilmino.

Se intentó aislar estos complejos oxidados de la mezcla de reacción sin éxito alguno. Sin embargo, con base en los estudios anteriores en sistemas análogos, a los datos obtenidos de las mediciones cinéticas por espectroscopía UV-visible y polarografía diferencial de pulsos, a los análisis por cromatografía en capa fina de las mezclas de reacción y al espectro infrarrojo (ver figura 2.9 ) se propuso la deshidrogenación oxidativa del PICDIENO. El mecanismo propuesto para ésta, mismo que aparece en el esquema 1.<sup>9,39,40,41</sup>

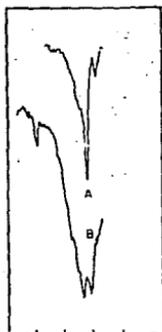
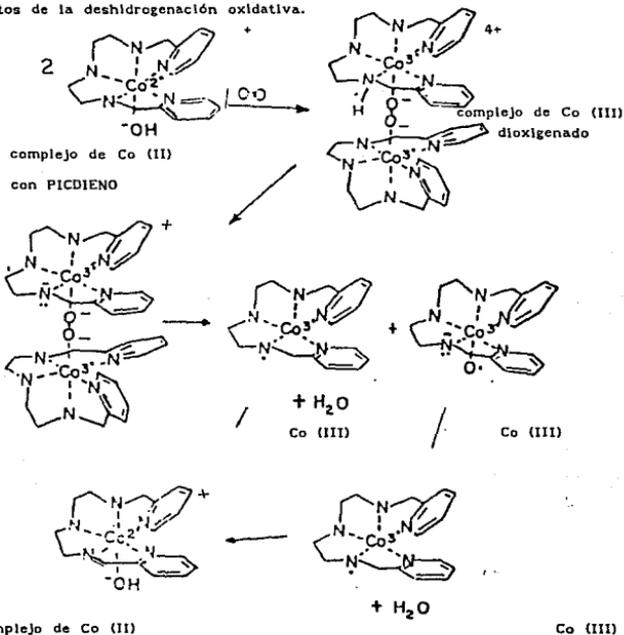


Figura 2.9 : Espectro Infrarrojo de (A)  $[\text{Co}_2(\mu\text{-peroxo-PICDIENO})_2] \text{Br}_4$  y (B) Productos de la deshidrogenación oxidativa.



Esquema 1: Mecanismo de reacción propuesto para de la deshidrogenación oxidativa del Ligante PICDIENO.

## 2.5 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

El paramagnetismo es la propiedad de algunas sustancias de magnetizarse en presencia de un campo magnético con una magnitud proporcional al campo magnético aplicado.<sup>56</sup> Dicha propiedad se asocia con los electrones desapareados presentes en la sustancia, de tal manera que sus momentos magnéticos ( $\mu$ ) no están cancelados. Estas sustancias con electrones desapareados pueden surgir naturalmente o pueden producirse artificialmente,<sup>55</sup> en el primer caso se encuentran moléculas simples como el  $O_2$ , NO,  $NO_2$  o los metales de transición y sus complejos, ya que pueden tener electrones desapareados en la capa electrónica d, que se encuentra incompleta. Los materiales inestables paramagnéticos, comúnmente llamados radicales libres, se pueden formar como intermediarios en una reacción química o por irradiación del material con radiaciones ultravioleta, rayos X, o con rayo de partículas nucleares.

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica basada en la absorción de radiación electromagnéticas en la región correspondiente a las microondas por una sustancia paramagnética colocada en un campo magnético intenso.<sup>53</sup> La teoría básica de esta técnica es fundamentalmente la misma que para la resonancia magnética nuclear (RMN), sin embargo, ya que el núcleo posee un momento magnético aproximadamente mil veces más pequeño que el electrón, las dos técnicas resultan muy diferentes y, desde luego, el tipo de información que brindan cada una, es también diferente.<sup>52</sup>

Si se considera a una molécula con un solo electrón desapareado,

en ausencia de campo magnético, todos los electrones desapareados de la muestra tienen la misma energía, pero al aplicar un campo magnético  $H$ , la energía de interacción entre el momento de espín de los electrones desapareados y el campo magnético aplicado produce dos estados de diferente energía (efecto Zeeman), cuya diferencia es proporcional al campo aplicado:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H$$

En donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr ( $\beta = 9.274078 \times 10^{-21}$  ergios gauss<sup>-1</sup>) y  $g$  es el factor giromagnético con un valor de 2.0023 para el electrón libre.

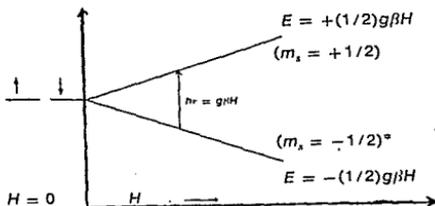


Figura 2.10: Efecto del campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado.

Así que, la transición entre ambos estados puede producirse si se aplica una frecuencia ( $\nu$ ) adecuada, que para un electrón libre en un campo magnético de 3200 gauss corresponde a una frecuencia de 9.5 GHz en la región de las microondas. A este proceso de absorción de energía, dado por  $\Delta E = g\beta H$ , se denomina resonancia paramagnética electrónica (RPE).

El experimento de RPE se lleva a cabo a una frecuencia  $\nu$  fija,<sup>53</sup> ya que no resulta fácil variar la frecuencia en la región de las microondas, y entonces, lo que se varía es el campo magnético.

Comúnmente la frecuencia de trabajo empleada es la que corresponde a la región de la banda X ( alrededor de 9.5 GHz, para un campo de 3400 gauss).

Debido a que los diferentes espectrómetros de RPE operan a diferentes frecuencias, es mucho más conveniente referirse a la posición de la absorción de RPE en términos del valor observado de  $g$  :

$$g = \frac{\Delta E}{\beta H} = \frac{h\nu}{\beta H}$$

En ocasiones se presentan señales de RPE con diferentes valores de  $g$  ( $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ), lo cual se debe a que el factor  $g$  es en realidad un tensor ( $g$ ). Así, el número de valores que muestre  $g$  dependerá de la simetría del microambiente en que se encuentre el centro paramagnético. Existen tres situaciones básicas que son: (i) el caso isotrópico en el cual los valores de  $g$  son iguales, y entonces sólo se observa una línea simétrica de absorción (ésto no ocurre frecuentemente con los metales de transición); (ii) el caso axial en el cual un valor de  $g$  es diferente a los otros dos, al valor único se le conoce como  $g_{//}$  y al otro como  $g_{\perp}$ ; (iii) el caso rómbico en el cual todos los valores son diferentes (figura 2.11).

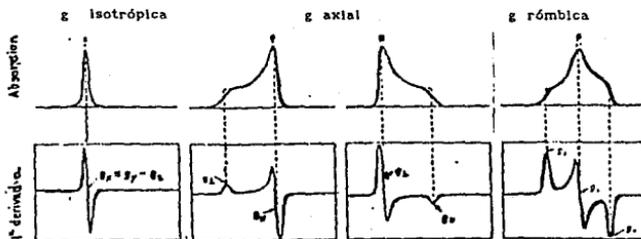


Figura 2.11: Representación esquemática del tensor  $g$  y el consecuente espectro RPE.

Otro factor importante que se refleja en la forma del espectro RPE es la diferencia de tamaño y forma de los campos eléctricos y magnéticos locales presentes en la especie paramagnética. De esta manera, a la interacción entre el momento magnético del electrón desapareado y el del núcleo magnético (espín nuclear =  $I$ ) del mismo átomo (núcleo madre) se denomina interacción hiperfina, mientras que la interacción con el momento magnético de los núcleos vecinos se denomina interacción superhiperfina.<sup>56</sup> Esencialmente existen dos tipos de interacciones hiperfinas,<sup>52</sup> uno de ellos es la interacción clásica entre dos especies que poseen un momento magnético ( $\mu_s$  del electrón desapareado y  $\mu_I$  del núcleo) y están separados por una distancia  $r$ . Esta interacción depende del ángulo de enlace entre los dos dipolos y del campo magnético externo y se conoce como interacción anisotrópica (o dipolar), por su naturaleza direccional. La segunda interacción es de carácter no-clásico, y surge de la probabilidad finita de encontrar al electrón en la posición del núcleo. El desdoblamiento de las señales espectrales que provocan ambas interacciones se conoce como la estructura hiperfina del espectro y el estudio de esta multiplicidad de líneas brinda información muy útil sobre la naturaleza y localización de los átomos vecinos (estructura).

En los complejos de metales de transición muchas veces se presenta un fenómeno conocido como "desdoblamiento a campo cero". Por ejemplo, si el ion metálico presenta una coordinación octaédrica regular, el ion tendrá simetría  $O_h$ , sin embargo una distorsión (efecto Jahn Teller) del octaedro daría lugar a simetrías más bajas, y así, los orbitales  $d$  del ion metálico tendrían diferentes energías dependiendo de la simetría

del ambiente (los estados electrónicos se desdoblarían). A este desdoblamiento de niveles de energía en ausencia de campo magnético se le conoce como "desdoblamiento a campo cero" (figura 2.12) y determina en gran medida la forma de los espectros RPE de los complejos de metales de transición.

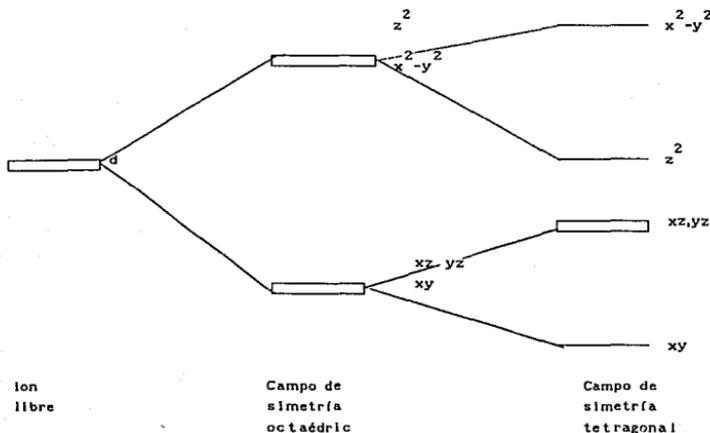


Figura 2.12: Desdoblamiento de orbitales d en campos diferentes.

De esta manera, podemos pensar que los espectros RPE nos proporcionan "fotografías" del entorno magnético de las especies que tienen la capacidad de presentar el fenómeno de resonancia paramagnética electrónica y además, nos brinda información sobre la naturaleza y localización de los átomos vecinos a ésta.

## CAPITULO III

### ESTEREOISOMERIA Y NOMENCLATURA

#### 3.1. ESTEREOISOMERIA

El concepto de estereoisomeria ha venido desempeñando un papel decisivo en la Química de Coordinación desde que Werner propusiera su Teoría de la Coordinación en 1893, puesto que una diferencia mínima en la orientación de los átomos puede dar origen a estereoisómeros de propiedades totalmente distintas.

Conjuntamente surgió la necesidad de una nomenclatura apropiada que permitiera visualizar una estructura tridimensional a partir del nombre de un compuesto y viceversa. Sin embargo, existen variadas propuestas a este respecto, y los autores de libros y artículos suelen emplear aquella que, en determinado momento, satisfaga sus necesidades.

Podemos considerar que existen dos formas básicas de isomeria<sup>23</sup>: isomeria constitucional y estereoisomeria.

La isomeria constitucional<sup>21,23</sup> surge cuando dos o más moléculas tienen la misma fórmula empírica, pero una secuencia átomo a átomo diferente. Existen varias formas de isomeria constitucional: isomeria de coordinación, de ionización, de enlace, de hidratación, etc. - mismas que no serán objeto de explicación en este trabajo.

La estereoisomería<sup>22</sup> surge cuando dos o más moléculas tienen la misma fórmula empírica y la misma secuencia de enlace entre los átomos, pero difiere el arreglo espacial de los mismos.

Los estereoisómeros pueden subdividirse en dos categorías: enantiómeros y diastereómeros.

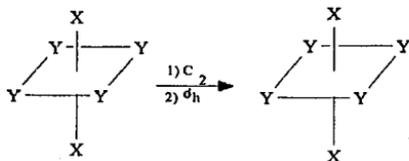
Los enantiómeros son estereoisómeros que guardan una relación de imágenes especulares igual a la situación que presentan la mano derecha y la mano izquierda, no son superponibles. Con base a esta analogía, se dice que un par de enantiómeros presentan quiralidades opuestas (del griego *quiros* que significa mano). Debido a que las moléculas enantioméricas exhiben propiedades físicas y termodinámicas idénticas, sólo es posible distinguir las a través de una propiedad quiral: la capacidad de girar el plano de la luz polarizada.

La quiralidad es una propiedad netamente geométrica que puede surgir de la presencia de un centro asimétrico o quiral. Sin embargo, es necesario definir la relación entre los términos quiral y asimétrico, ya que no son sinónimos.

Una molécula es aquiral cuando posee alguno de los elementos de simetría siguientes:<sup>22</sup>

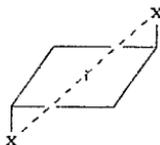
i) Un eje impropio de rotación  $S_n$ , ( $C_n \sigma_h$ ): Si al efectuar una rotación alrededor de un eje  $C_n$  seguida de una reflexión a través de un plano  $\sigma_h$  perpendicular al eje de rotación, se obtiene una configuración indistinguible de la original.

S<sub>4</sub>:



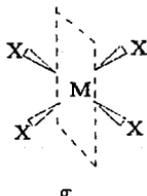
ii) Un centro de inversión o simetría  $i$ : Si se consigue una configuración equivalente al cambiar las coordenadas  $(x, y, z)$  de cada átomo a  $(-x, -y, -z)$ , entonces el punto donde yace el origen se llama centro de inversión.

$i$ :

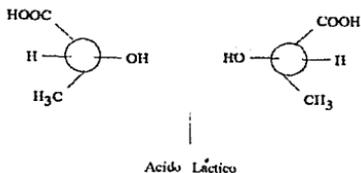


iii) Un plano de reflexión  $\sigma$ : Si obtenemos una configuración equivalente al reflejar a través de algún plano de la molécula.

$\sigma$ :



Una molécula quiral carece de los anteriores elementos de simetría, es disimétrica, aún cuando puede poseer uno o más ejes propios de simetría (ejes C<sub>n</sub>). Mientras que las moléculas asimétricas son aquellas que no poseen ningún elemento de simetría. Un ejemplo de éstas son los enantiómeros del ácido láctico:



Así pues, una molécula asimétrica es disimétrica, pero no necesariamente una disimétrica es asimétrica.

Los estereoisómeros que no son enantiómeros entre sí, se denominan diastereómeros. De esta manera las estructuras I y II son diastereómeros, al igual que I y III, mientras que II y III son formas enantioméricas (fig 3.1).

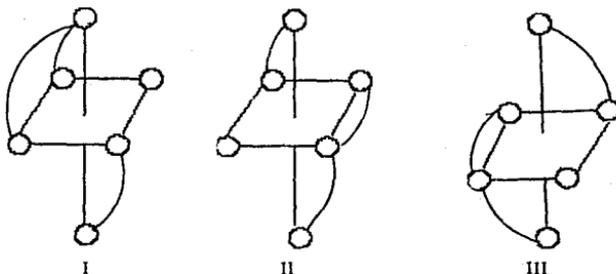


figura 3.1

Una subclase de los diastereómeros son los isómeros geométricos o isómeros cis-trans.

Los diastereómeros pueden ser quirales o aquirales.

Una diferencia muy importante entre los enantiómeros y los diastereómeros es que estos últimos difieren apreciablemente en sus propiedades físicas, mientras que pueden poseer algunas propiedades químicas similares, pero no idénticas.

### 3.2 NOMENCLATURA

Para definir la configuración de los diastereómeros y enantiómeros el *Chemical Abstracts*<sup>28,29</sup>(CA) y la IUPAC<sup>31,32</sup> actualmente aplican un sistema semejante al sistema de Cahn-Ingold- Prelog (CIP)<sup>25,26</sup>, el cual utiliza una serie de reglas para asignar una secuencia u orden de prioridad a los cuatro sustituyentes de un carbono quiral.

Los descriptores estereoquímicos empleados por el CA<sup>29</sup> se constituyen en cuatro partes : (i) un término de simetría global; (ii) un índice o número de configuración; (iii) un símbolo que indique la quiralidad asociada al átomo central; (iv) un símbolo que indique la quiralidad del ligante, siempre que exista, llamado "segmento del ligante".

El término de simetría global se refiere a la geometría idealizada del átomo central (metal), ignorando la presencia de los ligantes y/o alguna distorsión. Los símbolos más comúnmente empleados son los que aparecen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Términos de simetría para las diferentes geometrías.

Término de simetría	Geometría aproximada
L-2	Lineal
TPY-3	Pirámide trigonal
T-4	Tetraédrica
SP-4	Cuadrado plana
TB-5	Bipirámide trigonal
SPY-5	Pirámide de base cuadrada
OC-6	Octaédrica

El índice o número de configuración está basado en el orden de prioridad CIP, se emplea para identificar átomos ubicados sobre algún elemento de simetría de la estructura y permite distinguir entre isómeros geométricos.

El orden de prioridad CIP se asigna, primero, en base al número atómico de los átomos directamente unidos al centro quiral, correspondiendo la máxima prioridad (1) al átomo de mayor número atómico. Si dos o más de estos átomos son iguales, entonces se comparan los átomos que a su vez estén unidos a cada uno de ellos hasta lograr distinguirlos. Un átomo en una cadena tiene prioridad sobre un átomo del mismo elemento en un anillo. En la figura 3.2 aparece el orden de prioridad para el átomo de nitrógeno.

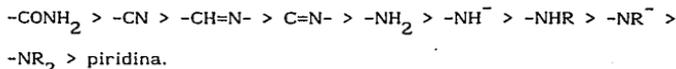
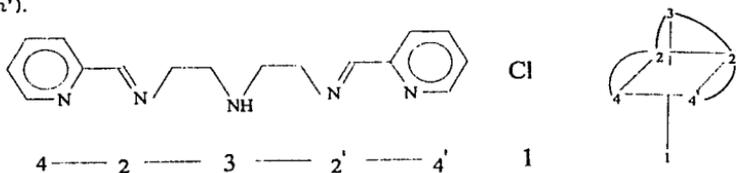


Figura 3.2 : Prioridad CIP para el átomo de nitrógeno.

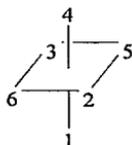
En el caso de ligantes polidentados los números de prioridad son asignados a los átomos coordinados de los grupos polidentados de la misma manera que con los grupos monodentados. Cuando existen dos o más átomos equivalentes en estos grupos se les asigna el mismo número distinguiéndolos con una prima, doble prima, etc. (*Priming rule a*).

Un átomo señalado con una prima será de menor prioridad que otro que no lo esté ( un átomo de prioridad  $n$  tiene mayor prioridad que uno  $n'$ ).



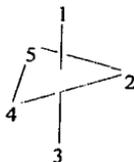
El índice o número de configuración, para los casos de hexacoordinación y pentacoordinación, se asigna de la siguiente manera:<sup>28</sup>

Hexacoordinación : OC-6.- El primero de dos dígitos que constituyen el índice o número de coordinación, es el número de prioridad CIP del átomo *trans* al átomo coordinado que posea la máxima prioridad (1), ambos átomos definen el eje principal del octaedro. El segundo dígito es el número de prioridad CIP del átomo *trans* al átomo coordinado con la mayor prioridad que esté ubicado en el plano perpendicular al eje principal.



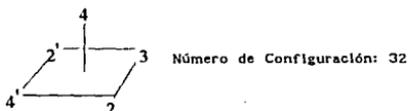
Número de Configuración: 43

Pentacoordinación: TB-5 .- Los dos dígitos que constituyen el número de configuración son los números de prioridad CIP de los dos átomos coordinados en las posiciones axiales, escribiéndose en primer lugar el número que corresponde a la menor prioridad.



Número de Configuración: 13

SPY-5 .- Los dos dígitos que constituyen el número o índice de configuración corresponden al número de prioridad CIP del átomo coordinado en el eje principal, seguido por el número de prioridad CIP del átomo coordinado trans al átomo de mayor prioridad en el plano.



Según los sistemas propuestos por la IUPAC<sup>31,32</sup> y el CA<sup>28,29,30</sup> se manejan tres diferentes conjuntos de símbolos para referirse a la quiralidad de una estructura, dichos conjuntos son R o S ; Δ o Λ ; y C o A .

1a.- R y S se emplean para describir la configuración absoluta cuando los ligandos están coordinados al metal de manera tetraédrica, de la misma manera en que se hace en Química Orgánica. También suelen emplearse para centros quirales con un número de coordinación de tres.

2a.- Δ y Λ se emplean para describir la quiralidad de complejos disimétricos con grupos quelatos, cuya disimetría se deba justamente a la presencia de los anillos quelatos<sup>30,33</sup>.

Dos átomos coordinados que pertenecen a un anillo quelato definen una línea, y dos de estas líneas definen una hélice o espiral, donde una de ellas es el eje de la hélice y la otra línea es la tangente (líneas sesgadas), entonces esta tangente puede describir una hélice de mano derecha (Δ) o una de mano izquierda (Λ) con respecto al eje de la hélice (figura 3.3).

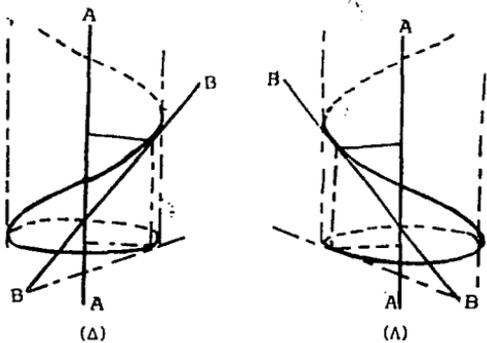


Figura 3.3:Hélice de mano derecha ( $\Delta$ ) y de mano izquierda ( $\Lambda$ ).

Se considera que un ligante polidentado<sup>33</sup> contiene pares de líneas sesgadas y entonces se asignan a cada par los símbolos que le correspondan (figura 3.4).

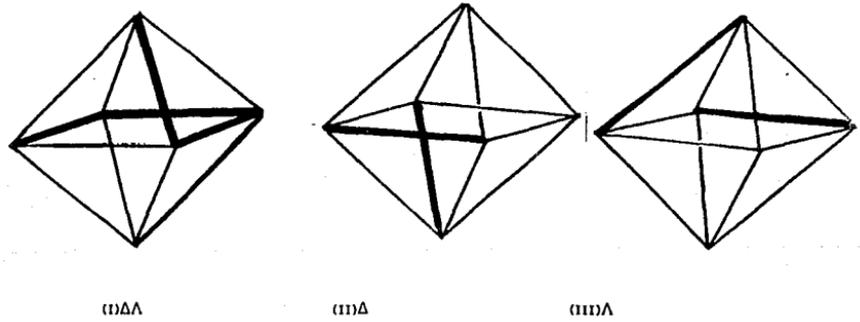


Figura 3.4:El sistema pentadentado se ilustra mediante líneas en (I).El par que se muestra en (II) es  $\Delta$ ,mientras que el ilustrado en (III) es  $\Lambda$ . Entonces la asignación del sistema resulta  $\Delta\Lambda$ .

2b.-Para describir las conformaciones de los anillos quelatos individuales se emplean las letras minúsculas  $\delta$  o  $\lambda$ , ver figura 3.5.

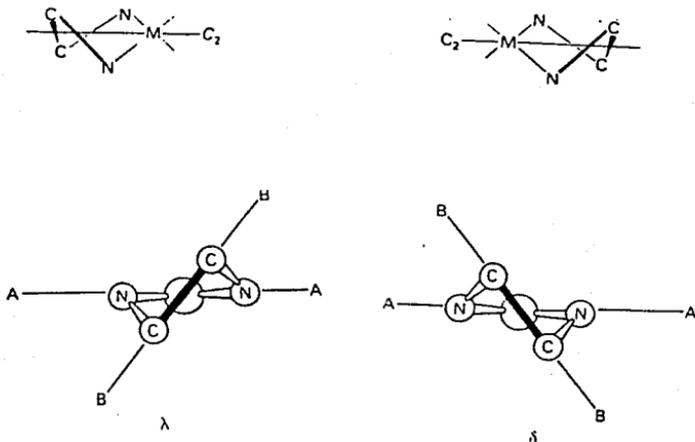


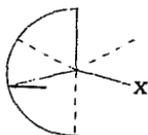
Figura 3.5: Asignación de la conformación individual de anillos quelatos.

3a.- Los símbolos C (*clockwise*) y A (*anticlockwise*) se emplean para denotar la estereoquímica de las restantes estructuras inorgánicas, cuando la prioridad de los átomos coordinados decrece en el sentido de las manecillas del reloj se asigna el símbolo C, pero si el sentido es inverso, entonces, se asigna A.

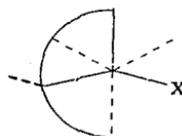
4a.- Se usa  $(+)_{\lambda}$  y  $(-)_{\lambda}$  para designar el signo de la rotación del plano de polarización de la luz, para una longitud de onda  $\lambda$  determinada.

La presencia de uno o más nitrógenos planos (*flat*) en el ligante polidentado pueden constituir una fuente más de estereoisomería; debida a las dos orientaciones posibles del hidrógeno unido al nitrógeno

plano. Un nitrógeno plano es aquel nitrógeno tetraédrico secundario en el que se funden dos anillos quelatos en un mismo plano, mientras que en el que los anillos quelatos no queden en el mismo plano se denomina nitrógeno doblado (*bent*). Las dos posibles orientaciones del hidrógeno se designan por los descriptores *syn* o *anti*, respecto a una posición de referencia.



*syn*



*anti*

En la figura 3.6 se muestran ejemplos del empleo de los símbolos  $\delta$  y  $\lambda$  y la designación de un nitrógeno plano.

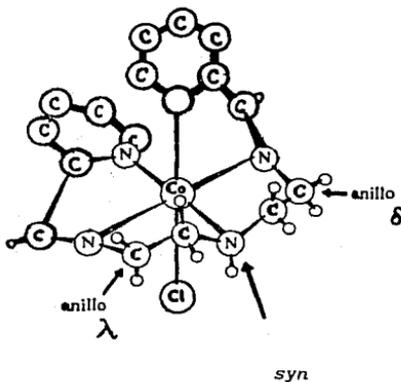


figura 3.6: Asignación de la quiralidad de los anillos quelatos y el nitrógeno plano.

plano. Un nitrógeno plano es aquel nitrógeno tetraédrico secundario en el que se funden dos anillos quelatos en un mismo plano, mientras que en el que los anillos quelatos no queden en el mismo plano se denomina nitrógeno doblado (*bent*). Las dos posibles orientaciones del hidrógeno se designan por los descriptores *syn* o *anti*, respecto a una posición de referencia.



En la figura 3.6 se muestran ejemplos del empleo de los símbolos  $\delta$  y  $\lambda$  y la designación de un nitrógeno plano.

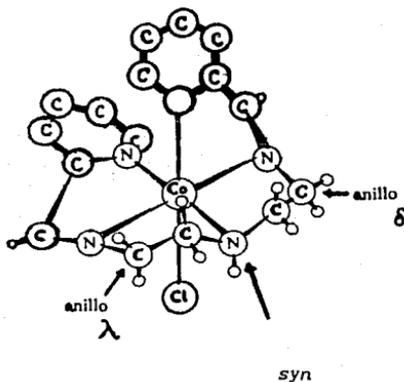
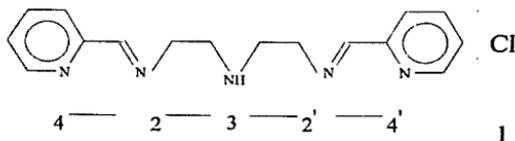


figura 3.6: Asignación de la quiralidad de los anillos quelatos y el nitrógeno plano.

### 3.3 APLICACIONES

Un ligante pentadentado de cadena abierta como el PICDIIMINO, que podemos representar esquemáticamente, de acuerdo con el número de prioridad CIP del nitrógeno, de la siguiente manera:



potencialmente puede estabilizar cuatro formas isoméricas distintas al coordinarse a un ion metálico en un arreglo octaédrico,<sup>34,35</sup> aún cuando las demandas estéricas del ligante podrían reducir el número de isómeros posibles, Figura 3. 7

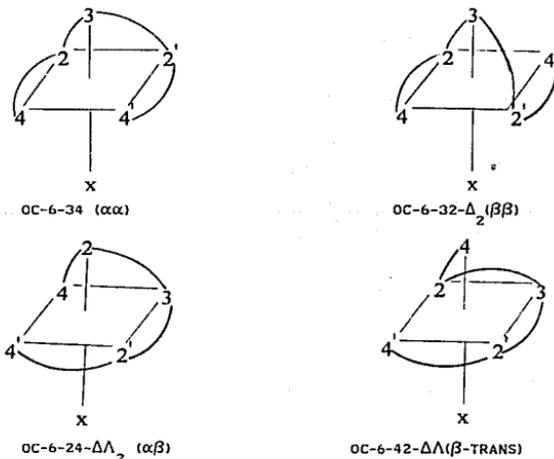
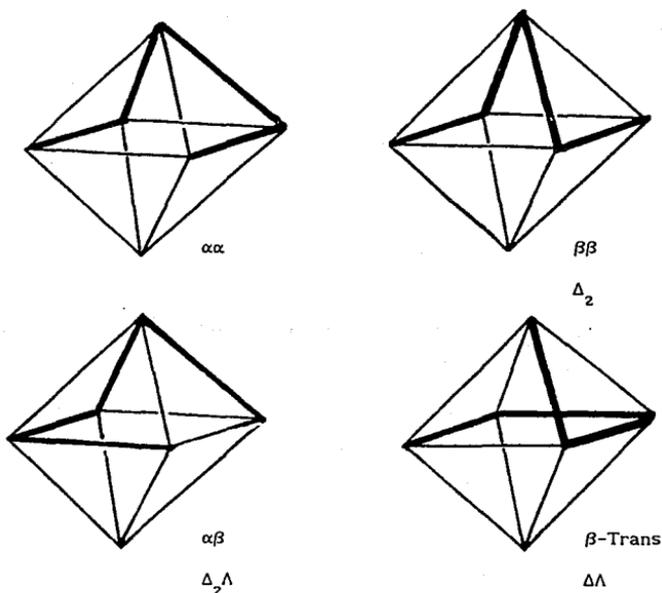


Figura 3.7: Estereoisómeros posibles para el PICDIIMINO coordinado octaédricamente.

La nomenclatura  $\alpha$ - $\beta$  es una extensión de la nomenclatura que se empleó para complejos octaédricos con TRIEN<sup>38</sup> (ligante tetradentado: Trietilentetra-amina) y que también se aplicó a complejos con ligantes pentadentados como el TETRAEN,<sup>34</sup> y el PICDIENO,<sup>39</sup> que vistos por sus dos extremos pueden presentar, al igual que el TRIEN, características  $\alpha$ ,  $\beta$  y *trans* (siendo  $\alpha$  la forma *cis* más simétrica y  $\beta$  la otra forma *cis*).

Si ahora reemplazamos al ligante con líneas sobre el octaedro, cada segmento del ligante que va de un átomo coordinado al siguiente representa una línea ancha en el octaedro, podemos determinar la quiralidad del complejo. El resultado aparece a continuación:



El isómero OC-6-34 ( $\alpha\alpha$ ) es la forma más simétrica, siempre que

ignoremos la conformación de los anillos quelatos; posee un plano de simetría  $\sigma_a$  que la hace aquiral y por lo tanto no existen formas enantioméricas para ella . Ver fig.3.8

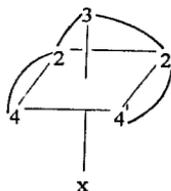


Figura 3.8: El diastereómero  $\alpha\alpha$ .

De las tres formas asimétricas restantes pueden existir enantiómeros (figura 3.9).

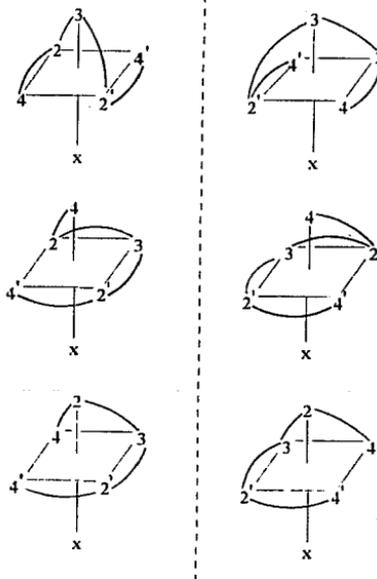
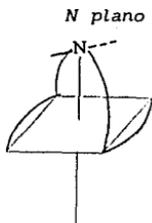


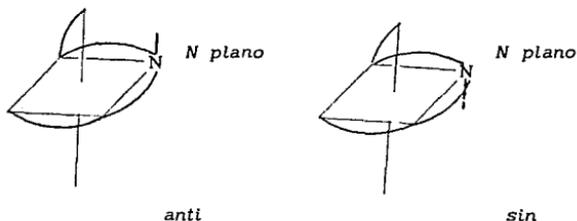
Figura 3.9: Enantiómeros de las formas  $\beta\beta$ ,  $\beta$ -trans,  $\alpha\beta$ .

Las dos orientaciones posibles del protón del nitrógeno plano de

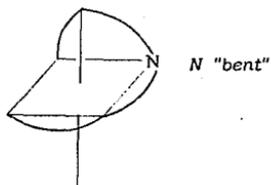
la estructura OC-6-32- $\Delta_2$  ( $\beta\beta$ ) llevan a estructuras idénticas, por lo que existe únicamente un diastereómero.



La forma OC-6-42- $\Delta\Delta$  ( $\beta$ -trans) puede presentar dos diastereómeros, debido a la orientación, *sin* o *anti*, del protón en el nitrógeno plano.



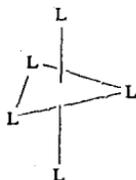
La forma OC-6-24- $\Delta_2\Delta$  ( $\alpha\beta$ ) no posee nitrógeno plano, por lo que sólo es posible un diastereómero.



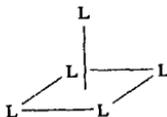
A pesar de que los compuestos pentacoordinados son todavía mucho

menos comunes que los hexa- y tetracoordinados, recientemente han despertado considerable interés, ya que el número de compuestos conocidos de este tipo ha ido aumentando rápidamente. Se esperaría que existiesen varios estereoisómeros posibles para un número de coordinación de cinco, pero se conocen pocos ejemplos de ellos.<sup>36</sup>

En una estructura en la que cinco ligantes monodentados idénticos se unen al átomo central ( $ML_5$ ), sólo existen dos geometrías idealizadas, la bipirámide trigonal ( $D_{3h}$ ) y la pirámide de base cuadrada ( $C_{4v}$ ).

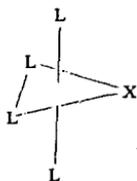


TB-5 ( $D_{3h}$ )

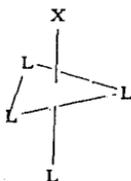


SPY-5 ( $C_{4v}$ )

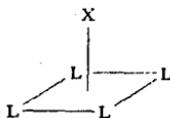
Si uno de los cinco ligantes fuese distinto ( $ML_4Y$ ), entonces tendríamos mayor posibilidad de isómeros, incrementándose a cuatro el número de estructuras de diferente simetría posibles (isómeros).



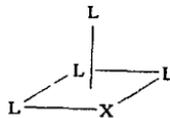
( $C_{2v}$ )



( $C_{3v}$ )



( $C_{4v}$ )



( $C_s$ )

Una estructura pentacoordinada como  $M L_3 Y_2$  presentaría tres

isómeros para cada una de las geometrías. Si ahora se presentaran tres clases diferentes de ligantes  $M L_2 L'_2 Y$ , existirían cinco isómeros geométricos (uno ópticamente activo) para la geometría TB-5 y seis para la geometría SPY-5, si dichos ligantes fueran monodentados. Sin embargo, para un ligante pentadentado, con tres clases de ligantes distintas, como el PICDIIMINO, el número de isómeros posibles para las geometrías TB-5 y SPY-5 se reduce a cuatro para cada caso (uno ópticamente activo para TB-5). Figura 3.10.

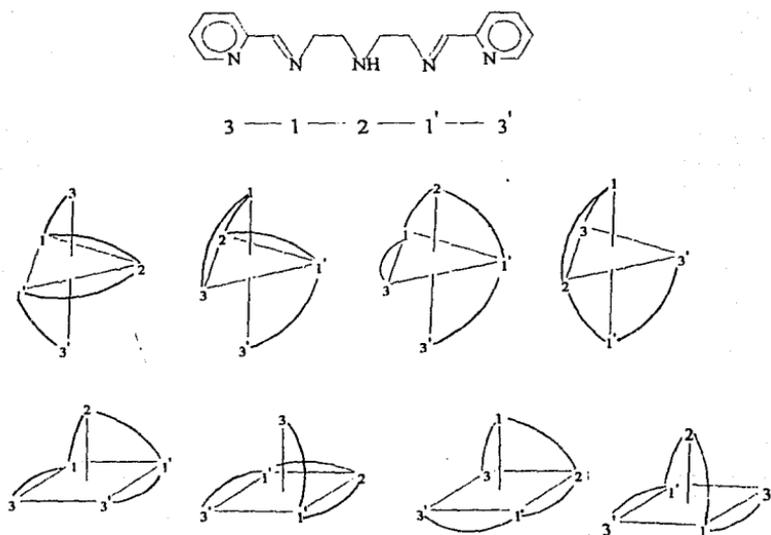


Figura 3.10: Isómeros posibles para las geometrías bipirámide trigonal (TB-5) y pirámide de base cuadrada (SPY-5) con el PICDIIMINO.

Desde luego que el arreglo del ligante en esta geometría también depende de las demandas estéricas del mismo, por lo que podría reducirse el número de isómeros posibles. Además de que parece que las

distancias de los cinco enlaces, en ambas geometrías, no suelen ser equivalentes. La distancia del enlace axial en la bipirámide trigonal, en general, es mayor que la de los enlaces ecuatoriales. Así como, la distancia del enlace apical en la pirámide de base cuadrada parece ser mayor al resto.

Numerosos trabajos,<sup>36</sup> principalmente con fósforo, indican que los ligantes más electronegativos tienden a ocupar las posiciones axiales en la bipirámide trigonal, pero también se ha observado que no ocurre lo mismo en otros casos.

Por otra parte, también se ha pensado en la posible interconversión de ambas geometrías. Las geometrías idealizadas para TB-5 y SPY-5 se muestran en la figura 3.11, en su perspectiva tradicional, utilizando el modelo de esferas.

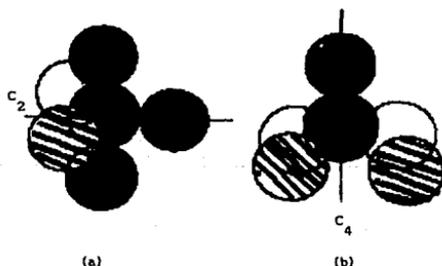


Figura 3.11: Perspectiva tradicional para (a) TB-5 y (b) SPY-5. Modelo con esferas.

Aún cuando, evidentemente, las dos geometrías poseen diferentes elementos de simetría, son notablemente semejantes si ahora se observan desde el eje  $C_2$  de la pirámide trigonal y el eje  $C_4$  de la pirámide de

base cuadrada, tal como se ilustra en la figura 3.12.

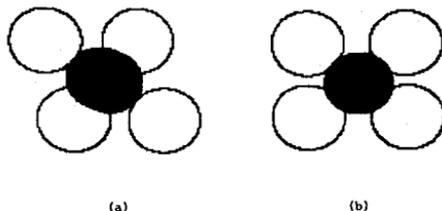


Figura 3.12: Perspectiva poco usual para (a) TB-5 y (b) SPY-5. Modelo con esferas.

De tal manera que la interconversión entre ambas geometrías podría requerir únicamente de un proceso de doblado (*bending*), como el propuesto por Berry<sup>37</sup>.

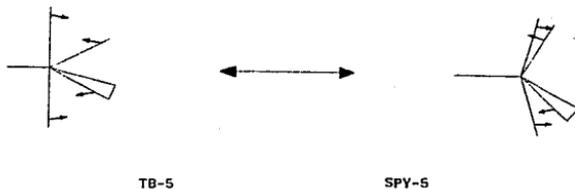


Figura 3.13: Proceso de doblado "bending" entre las geometrías TB-5 y SPY-5.

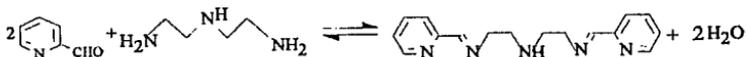
Así pues, el proceso de interconversión, aparentemente sencillo, entre ambas estructuras (TB-5 y SPY-5) disminuiría la probabilidad de aislamiento de los isómeros de especies pentacoordinadas.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1 LIGANTE [1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONA-1,8-DIENO] (PICDIIMINO)

La síntesis del ligante PICDIIMINO<sup>9</sup> que se describe en el capítulo que corresponde a la parte experimental, se realiza mediante la condensación de la dietilentriamina (DIEN) y el 2-piridilcarboxaldehído:



El ligante tiene la apariencia de un jarabe marrón. Es difícil de manipular ya que es muy sensible a la presencia de agua, puede hidrolizarse con facilidad, también es sensible al aire y la luz, por lo que se descompone en un tiempo relativamente corto. Su purificación resulta bastante complicada debido a que posee un alto punto de ebullición y cuando se ha intentado purificarlo por destilación al

vacío, se ha observado que toda la mezcla se carbonizaba. Así que, únicamente se evapora el disolvente de la mezcla de reacción (etanol) en el rotavapor, y quedan presentes el trimetil- o trietilortoformiato, que se emplean como deshidratante y cuyos puntos de ebullición son muy altos (de 102 °C y 146 °C respectivamente), además de la dietilentriammina y el 2-piridilcarboxaldehído que no hubieran reaccionado.

El espectro infrarrojo del ligante recién sintetizado, tomado en película en ventanas de CsI, presenta las bandas esperadas para las vibraciones de enlace propias del ligante: una banda en 3295  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de elongación del enlace N-H ( $\nu\text{N-H}$ ), las bandas asignadas a las vibraciones del enlace C-H insaturado en 3052  $\text{cm}^{-1}$  y 3008  $\text{cm}^{-1}$ , así como las bandas que corresponden a las vibraciones de elongación simétrica y asimétrica del  $\text{CH}_2$  en 2932  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) y en 2882  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ) respectivamente, las bandas debidas a las vibraciones del anillo piridínico en 1587  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{arm}}$ ) y 1567  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ), las bandas asignadas a las vibraciones de flexión simétrica de tijera de  $\text{CH}_2$  ( $\delta\text{C-H}_2$ ), además de las bandas que corresponden a las vibraciones de elongación C-N ( $\nu\text{C-N}$ ) en 1045  $\text{cm}^{-1}$  y en 1146  $\text{cm}^{-1}$ . Desde luego, también se observa una banda intensa y bien definida en 1649  $\text{cm}^{-1}$ , que se asigna a las vibraciones del grupo imino ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ) (tabla 4.1).<sup>60</sup>

El espectro aparece en la figura 4.1.

Tabla 4.1: Asignaciones en el IR para el ligante PICDIIMINO.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3295	$\nu$ N-H
2932, 2882	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> , $\nu_s$ CH <sub>2</sub>
1649	$\nu$ C=N
1587	$\nu$ C=N <sub>arm</sub>
1488, 1434	$\delta_s$ CH <sub>2</sub>
1045, 1146	$\nu$ C-N
1567	$\nu$ C=C

En la tabla 4.2 se presentan, comparativamente, las asignaciones hechas para el PICDIIMINO y las reportadas para el ligante análogo PDPT,<sup>3</sup> que posee un CH<sub>2</sub> adicional entre cada uno de los grupos imino (C=N) y el grupo amino (N-H)

Tabla 4.2: Asignaciones en el IR para el ligante PICDIIMINO y el PDPT.

Ligante	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	anillo piridínico	$\delta_s$ CH <sub>2</sub>
PICDIIMINO	3295	1649	1587, 1567	1488, 1434
PDPT <sup>3</sup>	3210	1644	1587, 1567	1468, 1435

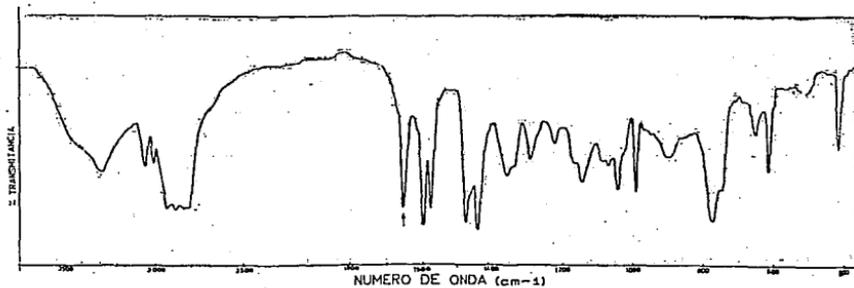


Figura 4.1: Espectro IR del ligante PICDIIMINO recién sintetizado.

El espectro infrarrojo del ligante después de una semana de sintetizado pierde definición y la banda característica asignada al grupo imino casi desaparece. (figura 4.2)

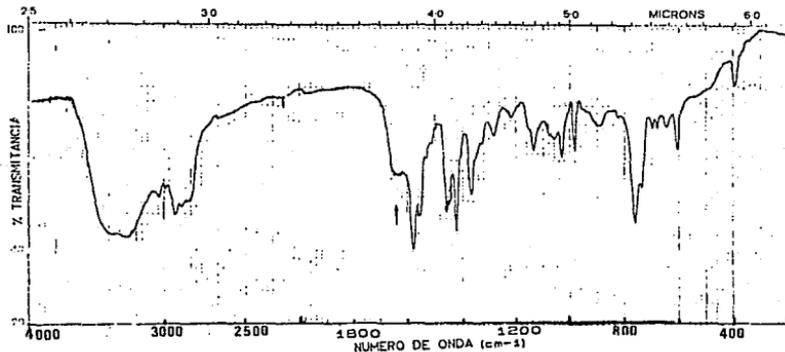


Figura 4.2: Espectro IR del ligante PICDIIMINO después de una semana de su síntesis

Por otra parte, el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) del ligante fue obtenido en  $\text{CDCl}_3$  y aparece en la figura 4.3. En la región de bajo campo aparecen las señales que corresponden a los protones aromáticos, la señal que aparece a más bajo campo, en 7.5 ppm, se propone que corresponda a los dos protones equivalentes que se encuentran en posición *orto* a los nitrógenos piridínicos, ya que la deficiencia de carga que produce el nitrógeno en los átomos del anillo ocasiona que la posición *orto* a él sea la que presenta relativamente mayor deficiencia electrónica y por lo tanto, los protones en esta posición se encuentran más desapantallados y aparecen a más bajo campo que los protones en posición *para* y *meta*. Así, la señal que aparece en 6.2 ppm podría asignarse a los dos protones que se encuentran en posición *meta* a los nitrógenos piridínicos y *para* al sustituyente que da origen al resto de la cadena polidentada, pero la asignación para los restantes protones aromáticos no resulta tan evidente en el espectro. Esta diferencia en el desplazamiento de las señales de los protones aromáticos puede explicarse mediante las estructuras resonantes de la piridina (figura 4.3.1).<sup>68</sup>

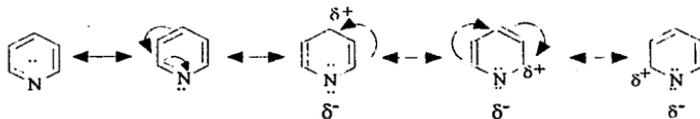
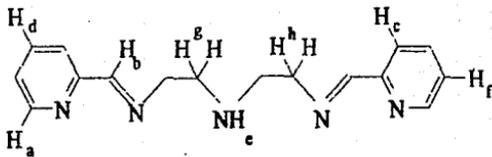


Figura 4.3.1: Estructuras resonantes de la piridina.

1H  
220 944 MHz



48

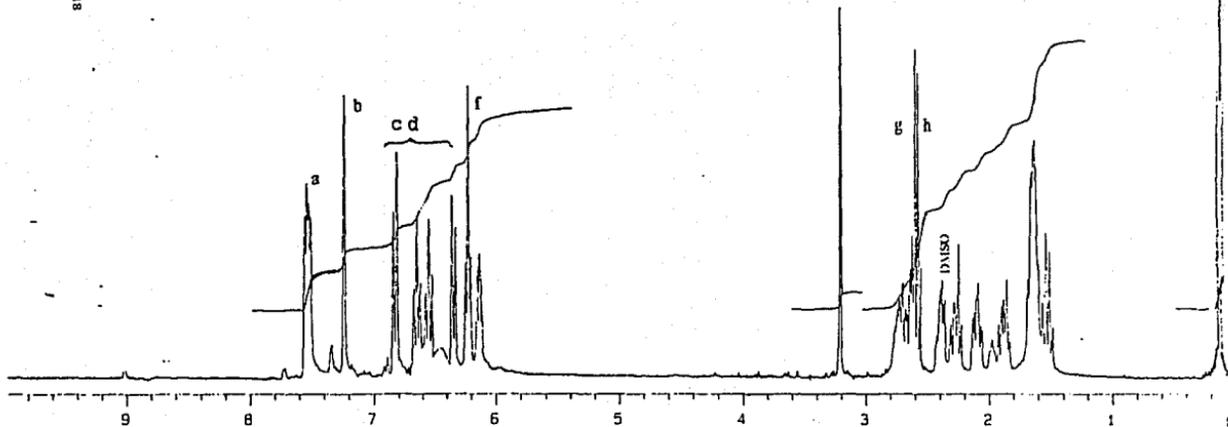


Figura 4.3: Espectro RMN <sup>1</sup>H/ 300 del ligante PICDEMINO

El singulete en 7.2 ppm podría asignarse a los protones metínicos, ya que no se acoplan con protones vecinos. El desplazamiento a bajo campo puede explicarse en virtud de que en el fenómeno de RMN, los electrones  $\pi$  del anillo aromático originan un campo magnético secundario que refuerza al campo magnético aplicado ( $H_0$ ), creando un desapantallamiento efectivo en los protones cercanos al anillo.

Desafortunadamente en la región de alto campo aparecen demasiadas señales, por lo que la asignación para el protón de la amina y los protones metilénicos vecinos a la amina y al grupo imino no fue del todo posible, sin embargo, se espera que la señal de los cuatro protones metilénicos vecinos a la amina aparezcan a más alto campo que la señal para los cuatro protones vecinos al grupo imino y, tentativamente se propone que las señales en 2.8 y 2.6 ppm, que integran para siete protones, correspondan a estos protones metilénicos. La señal para el protón de la amina puede aparecer en el intervalo de 0.5 a 4.0 ppm, así que se propone que su señal se encuentre enmascarada por las señales que aparecen en la región entre 3.2 y 1.3 ppm.

La señal en 2.4 ppm corresponde al DMSO, lo mismo que la señal en 3.2 ppm que se origina cuando el DMSO no está totalmente deuterado. Probablemente las señales en 3.2 y 1.8 se deban al trimetilortoformiato presente y el resto de las señales podrían deberse a otras impurezas producidas por la propia descomposición del ligante.

El espectro de absorción electrónica del ligante en etanol, en la región UV, del ligante a temperatura ambiente presenta tres máximos en la región de alta energía, en  $\lambda = 234$  nm,  $\lambda = 254$  nm y  $\lambda = 290$  nm, que corresponden a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sistema aromático (figura 4.4).

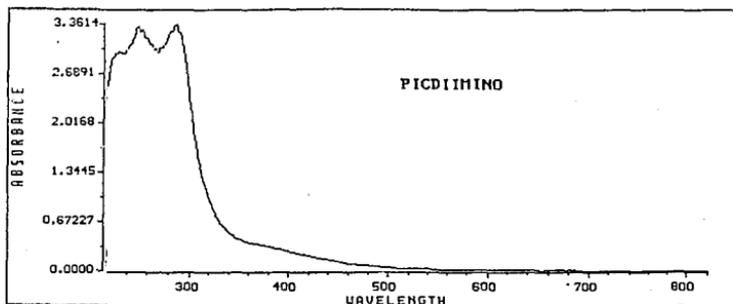


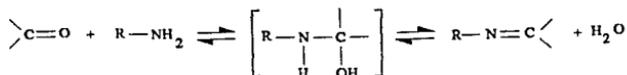
Figura 4.4: Espectro de absorción electrónica UV-visible del ligante PICDIIMINO en etanol.

## 4.2 COMPUESTOS DE COORDINACION

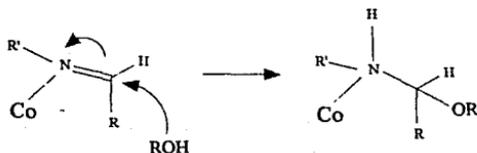
### 4.2.1 EL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OEt})\text{Cl}]\text{Cl}_2$

La síntesis de este compuesto, descrita en el capítulo que corresponde a la parte experimental, se lleva a cabo mediante el método tradicional para la síntesis de complejos metálicos con ligantes tipo base de Schiff, que consiste en realizar primero la síntesis del

ligante libre y después complejarlo con un ion metálico:



Después de aproximadamente un mes se obtuvieron cristales de color rojo intenso de la solución que quedó después de filtrar el precipitado verde<sup>1</sup> de la mezcla de reacción, a los cuales se realizó un estudio de difracción de rayos X, dicho estudio mostró que el ligante coordinado al cobalto (III) experimentó una solvólisis parcial, tal que una molécula de etanol se adicionó a uno solo de los dos dobles enlaces C=N (grupo imino).



El ligante empleado se sintetizó tan sólo un día antes de realizar la reacción de complejación con el ion metálico, sin embargo, aún cuando el ligante parece descomponerse en un tiempo relativamente<sup>1</sup> los análisis elementales de este compuesto no nos permitieron proponer una fórmula mínima.

corto, no se propone que la solvólisis parcial haya ocurrido antes de la reacción de complejación, si no después de ella.

Es posible que la tensión a la que se ve sometido el ligante coordinado al cobalto (III) ocasione la desestabilización del grupo imino. Esto es, que el arreglo tensionado del ligante alrededor del ion metálico ocasione una cierta distorsión en el enlace C=N, haciéndolo menos efectivo el traslape  $\pi$  entre estos dos átomos, por lo que es de esperarse que el enlace C=N del ligante coordinado sea claramente susceptible al ataque nucleofílico. Desde luego, resulta prudente recordar que el complejo permanece en solución por poco más de un mes.

Sin duda, la adición de una molécula de etanol a uno de los dobles enlaces C=N, presentes en el ligante original, altera la estereoquímica de los átomos de carbono y nitrógeno que fueron atacados, e imparte un grado adicional de movimiento rotacional al ligante, lo que ocasiona una disminución de la tensión y un arreglo más adecuado de los cinco átomos de nitrógeno coordinados al átomo de cobalto (III).

Los cristales obtenidos parecían adecuados para un estudio de difracción de rayos X de un monocristal, desafortunadamente la imperfección de los mismos ocasionó que la incertidumbre asociada a la posición de los diferentes átomos no resolviera de la manera más adecuada. Así que sólo se cuenta con la estructura de rayos X, ya que las distancias y ángulos correspondientes presentan una incertidumbre alta (figura 4.5).

La estructura octaédrica no regular del compuesto es una evidencia de la marcada tensión que debe existir en la molécula del ligante coordinado a ion metálico, y es, desde luego, un reflejo de la

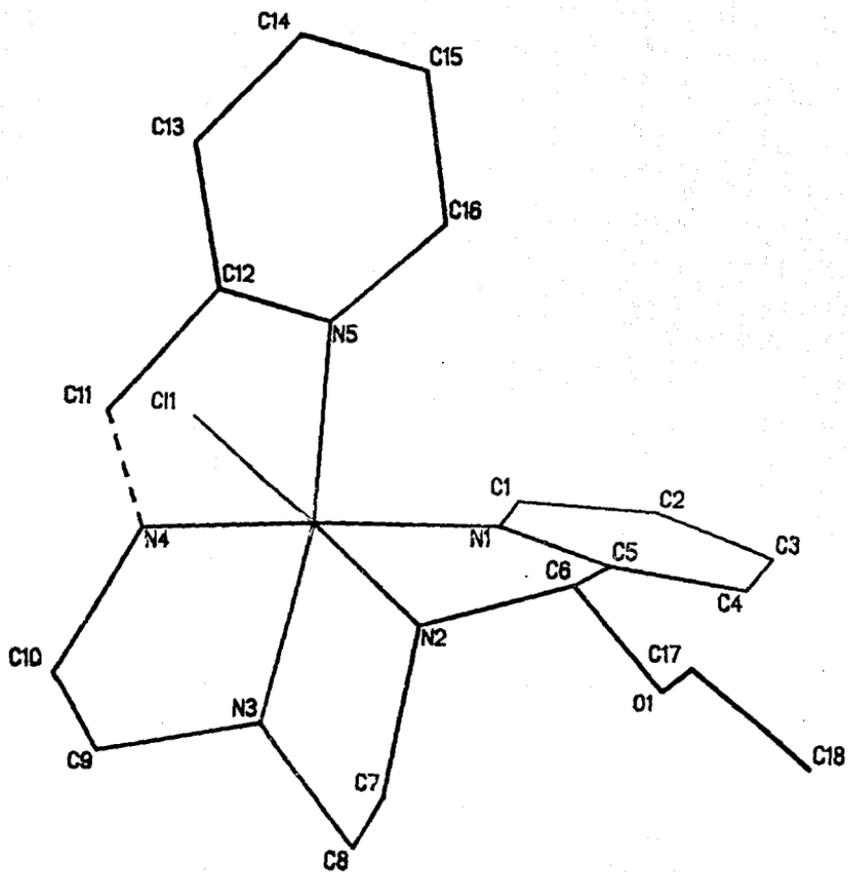
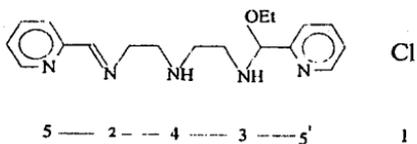


Figura 4.5: Estructura cristalina del catión  $[C_6(HICD)IMINO(OEt)Cl]^{2+}$

importancia de los efectos estéricos del ligante en la determinación del arreglo del mismo alrededor del ion metálico.

En el intento por obtener nuevos cristales y completar el estudio de rayos X, se redisolieron los cristales obtenidos anteriormente, y después de dos semanas aparecieron algunos cristales pequeñísimos en el fondo del matraz, que se dejaron en solución con el fin de que siguiesen creciendo, pero después de una semana ya se habían redisolto. Una nueva síntesis condujo a la formación del compuesto, pero esta vez no se formaron cristales, si no que, apareció un precipitado rojo con un rendimiento bastante bajo; este precipitado también se redisolvió con el objeto de obtener cristales adecuados para completar el estudio de difracción de rayos X, pero no ha ocurrido así nuevamente, e incluso, la completa evaporación lenta del disolvente conduce a la formación de una masa pegagosa en el fondo del matraz.

No obstante, es posible realizar una asignación parcial de la configuración absoluta del complejo. Si asignamos a cada átomo de nitrógeno coordinado al ion metálico el número de prioridad CIP, el ligante puede representarse esquemáticamente de la siguiente manera:



Y después podemos asignar el número de configuración al compuesto (figura 4.6).

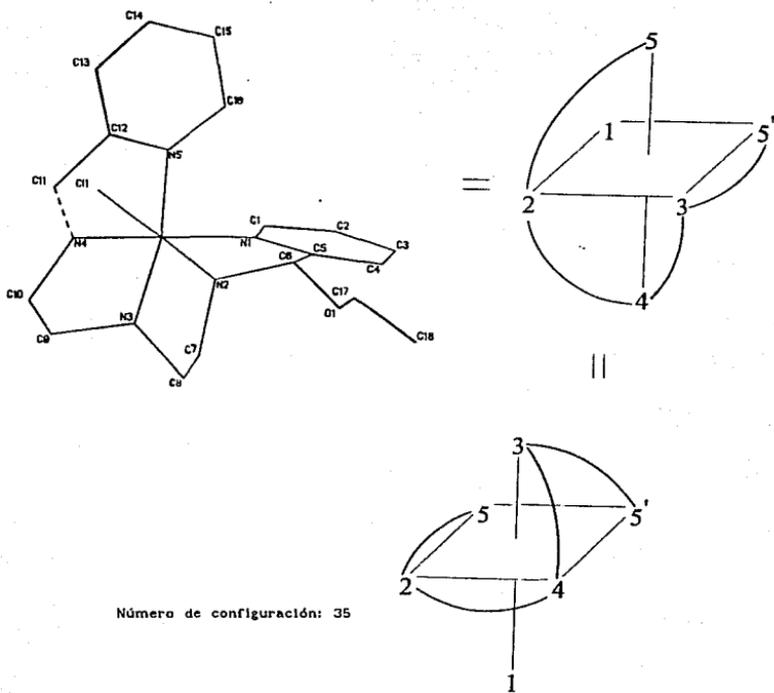
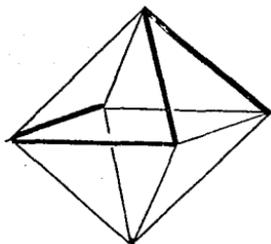
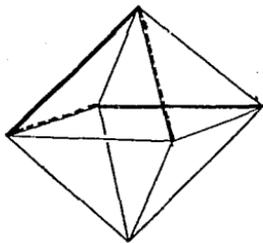


Figura 4.6: Asignación del número de configuración para el compuesto  $[Co (PICDIIIMINO-OEt) Cl] Cl_2$

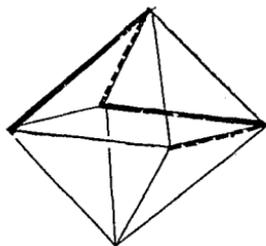
Más aún, si ahora representamos al ligante pentadentado como líneas sobre un octaedro, donde cada segmento del ligante que va de un átomo coordinado al siguiente se representa con una línea más ancha en el octaedro, se puede determinar la quiralidad del compuesto de coordinación (figura 4.7).



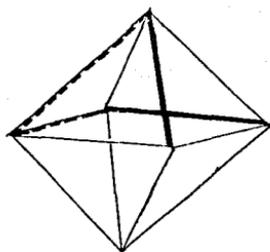
$\Delta\Lambda_2$   
( I )



$\Lambda$   
( II )



$\Lambda$   
( III )



$\Delta$   
( IV )

Figura 4.7: (I) El sistema pentadentado ilustrado con líneas, y la descomposición en pares se muestra en (II) y (III), que corresponden a  $\Lambda$ , mientras que la (IV), corresponde a  $\Delta$ .

Así pues, el nombre del isómero obtenido debía ser:  
 OC-6-35- $\Delta\Lambda_2$ -Cloruro de cloro-[1,9-bis[2-piridil]-2,5,8-triazanona-  
 9-O-etil-1-eno]-cobalto (III).

Por otra parte, el espectro infrarrojo del compuesto, que se obtuvo en pastilla de KBr, muestra las siguientes bandas: una banda en  $3360\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de  $\nu\text{N-H}$ ; las dos bandas que corresponden a las vibraciones de elongación simétrica y asimétrica del enlace C-H en  $2965\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{as}}\text{CH}_2)$  y en  $2890\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{CH}_2)$ , así como la banda que corresponde a las vibraciones de elongación C-H insaturado en  $3010\text{ cm}^{-1}$ ; las bandas que se asignan a  $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{arm}}$  en  $1620\text{ cm}^{-1}$  y la que corresponde a  $\nu\text{C}=\text{C}$  en  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; las bandas en  $1480\text{ cm}^{-1}$  y en  $1456\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de deformación simétrica de tijera del enlace  $\text{CH}_2$ ,  $\delta_{\text{s}}\text{C-H}_2$ ; así como las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación del enlace C-H<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}\text{C-H}_3$ , en  $1395\text{ cm}^{-1}$ . Además se observan las bandas de las vibraciones elongación simétrica y asimétrica del enlace C-O ( $\nu\text{C-O}$ ) en  $1105\text{ cm}^{-1}$  y  $1158\text{ cm}^{-1}$ ; las bandas que corresponden a las vibraciones de deformación simétrica  $\delta_{\text{s}}\text{CH-O}$  en  $1355\text{ cm}^{-1}$ ; y finalmente se observa que la banda en  $1642\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones del grupo imino  $\nu\text{C}=\text{N}$  se ve sensiblemente disminuida. En el espectro de infrarrojo lejano se hicieron las siguientes asignaciones: en  $468\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la vibración  $\nu\text{Co-N}^{61}$  y en  $336\text{ cm}^{-1}$ , la que corresponde a las vibraciones  $\nu\text{Co-Cl}^{61,64}$  (tabla 4.3). El espectro aparece en la figura 4.8.

Tabla 4.3: Asignaciones en el IR para el compuesto [Co (PICDIIMINO-OEt) Cl] Cl<sub>2</sub>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3360	$\nu$ N-H
2965, 2890	$\nu_{as} CH_2, \nu_s CH_2$
1640	$\nu$ C=N
1580	$\nu$ C=C
1480, 1456	$\delta_s CH_2$
1395	$\delta_s CH_3$
1105, 1158	$\nu$ C-O
1355	$\delta_s CH-O$
1620	$\nu$ C=N <sub>ar</sub> m
469	$\nu$ Co-N
336	$\nu$ Co-Cl

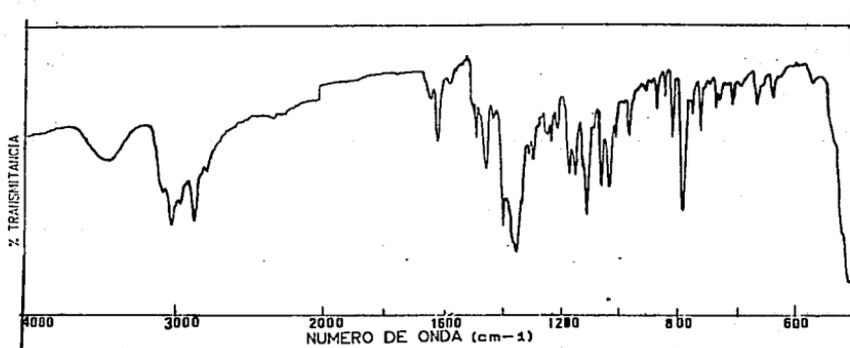


Figura 4.8a: Espectro IR para el compuesto [Co (PICDIIMINO-OEt) Cl] Cl<sub>2</sub> de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

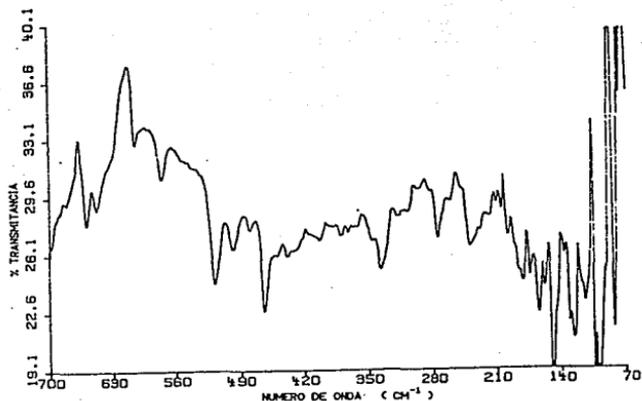


Figura 4.8b: Espectro IR para el compuesto  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OEt})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  de 700 a  $70\text{ cm}^{-1}$ .

Se determinó la susceptibilidad magnética del compuesto en estado sólido, a temperatura ambiente, empleando una balanza que utiliza el método de Gouy modificado y la lectura negativa, obtenida directamente de la balanza llevó a que el cálculo de la susceptibilidad por masa ( $\chi_g$ ) resultara cero, por lo que el momento magnético efectivo para este compuesto fue de  $\mu_{\text{eff}} = 0.0\text{ MB}$ , tal como se esperaba para un compuesto de coordinación de cobalto (III) de *spin* bajo.

El espectro de absorción electrónica del compuesto en la región del UV-visible, en DMF a temperatura ambiente presenta un máximo en  $\lambda = 448\text{ nm}$  y en la región del ultravioleta se observan absorciones muy intensas que deben corresponder a las bandas de transferencia de carga ligante-metal, además de las que corresponden al sistema aromático en el ligante.

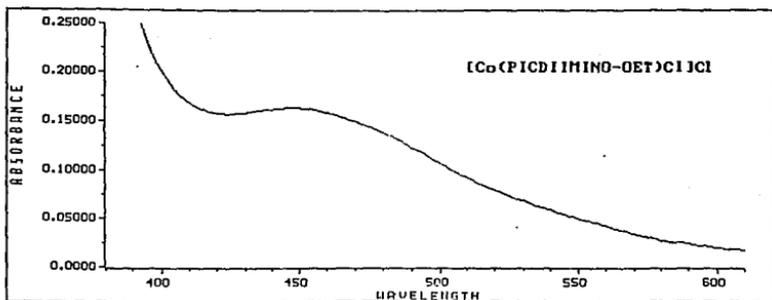


Figura 4.9: Espectro de absorción electrónica UV-visible en DMF del compuesto  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OEt})\text{Cl}]\text{Cl}_2$

#### 4.2.2 EL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OH})][\text{CoCl}_4]$

Para la síntesis de este compuesto también se empleó el método anterior, es decir, que primero se lleva a cabo la síntesis del ligante libre y posteriormente se compleja con un ion metálico, pero en esta ocasión se adicionó una solución etanólica de cloruro de litio 0.1 M, con el fin de que el complejo precipitara del seno de la disolución tan pronto como se formase. Entonces se obtuvo un compuesto verde olivo que es soluble en DMF y DMSO e insoluble en etanol.

El análisis elemental (ver capítulo V) sugiere la siguiente fórmula mínima  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OH})][\text{CoCl}_4]$ , que corresponde a un compuesto de cobalto (II) con un ligante, que resultó de la hidrólisis parcial del PICDIIMINO, que puede ser pentacoordinado y está

estabilizada por un anión tetracoordinado.

También es importante mencionar que el ligante empleado en esta ocasión se sintetizó, aproximadamente, una semana y media antes de efectuarse la reacción de complejación, es por ésto, que en este caso se propone que el ligante presente una hidrólisis parcial durante el tiempo que permanece almacenado. Probablemente la doble ligadura C=N del ligante libre sea más susceptible a la presencia de pequeñas cantidades de agua y se hidrólicen más fácilmente estando libre que formando un complejo metálico, como sucede con muchos ligantes del tipo base de Schiff<sup>5,11</sup>, además de que, el ligante ya ha probado ser bastante inestable libre y en solución, aún coordinado a un ion metálico (ver sección 4.2, compuesto [Co (PICDIIMINO-OEt)Cl] Cl<sub>2</sub>).

Resulta oportuno mencionar también, que en todas las ocasiones en que se obtuvo este compuesto, no de manera pura (los compuestos obtenidos en cada ocasión presentaban muy diferentes tonalidades de verde, y desde luego, los análisis elementales de las distintas muestras eran muy diferentes). A este respecto, se piensa que estos compuestos podrían estar contaminados con un compuesto café, que generalmente se obtenía a partir de la solución de la cual se filtraba el compuesto verde, o bien, que el compuesto experimente una descomposición, si no se filtra y seca rápidamente bajo atmósfera de nitrógeno, tal como se observó varias veces, el compuesto se iba oscureciendo lentamente al contacto con el aire, hasta que la superficie quedaba completamente café, o incluso, toda la muestra terminaba como una masa pegajosa. En todas las ocasiones que se intentó la recrystalización de los compuestos no fue posible recuperarlos

nuevamente, ya que, invariablemente, se descomponían y terminaban como una masa pegajosa de color café oscuro, aún filtrándose en atmósfera de nitrógeno.

En el espectro infrarrojo del compuesto, en pastilla de KBr y en HCBBD, podemos observar las bandas que se asignan a las siguientes vibraciones: en  $3320\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que se asigna a las vibraciones  $\nu\text{N-H}$ ; una banda fina en  $3476\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones  $\nu\text{O-H}$ ; la banda que corresponde a las vibraciones de elongación del enlace C-H insaturado en  $3030\text{ cm}^{-1}$ ; así como las bandas en  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones  $\nu\text{C=N}_{\text{arm}}$  y  $\nu\text{C=C}$ ; en  $1480$  y  $1445\text{ cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de deformación simétrica de tijera para C-H<sub>2</sub> ( $\delta_{\text{s}}\text{C-H}_2$ ); la banda que corresponde al grupo imino en  $1643\text{ cm}^{-1}$ ; y la banda que corresponde a las vibraciones del enlace C-OH en  $1020\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro infrarrojo lejano del compuesto se observan bandas muy intensas que corresponden a las vibraciones del anión tetraédrico tetraclorocabaltato<sup>61</sup>  $[\text{Co Cl}_4]^{-2}$  en  $306\text{ cm}^{-1}$ ,  $298\text{ cm}^{-1}$  y  $273\text{ cm}^{-1}$  (tabla 4.4). Ambos espectros aparecen en las figura 4.10a y 4.10b.

Tabla 4.4: Asignaciones en el IR para el compuesto [Co(PICDIIMINO-OH)] [CoCl<sub>4</sub>]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3320	$\nu$ N-H
3476	$\nu$ O-H
1643	$\nu$ C=N
1570	$\nu$ C=C
1600	$\nu$ C=N <sub>arm</sub>
1480, 1445	$\delta_s$ CH <sub>2</sub>
1020	$\nu$ C-OH
306, 298, 273	$\nu$ [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>

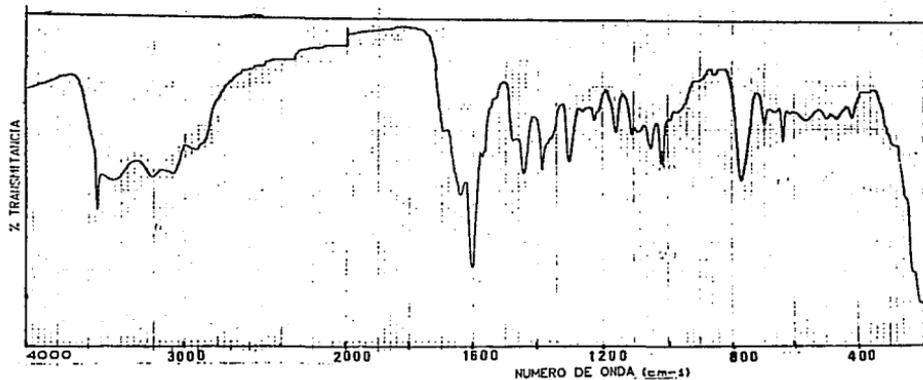


Figura 4.10a: Espectro IR del compuesto [Co (PICDIIMINO-OH)] [CoCl<sub>4</sub>] de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

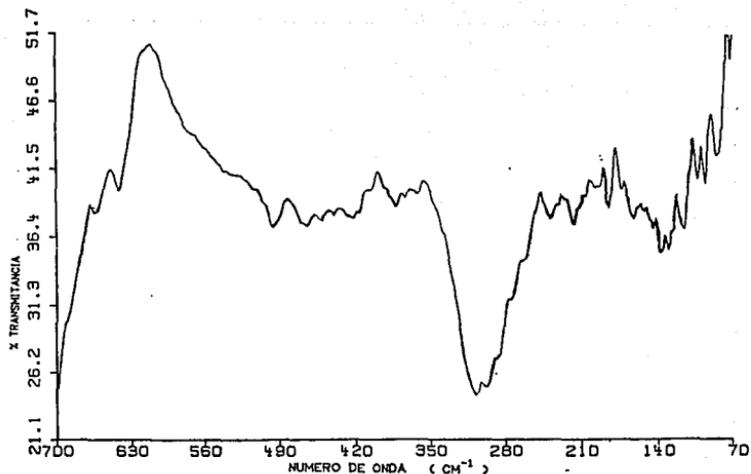


Figura 4.10b: Espectro IR del compuesto  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OH})][\text{CoCl}_4]^{-2}$  de 700 a  $70 \text{ cm}^{-1}$ .

Se determinó la susceptibilidad magnética del compuesto en estado sólido, a temperatura ambiente ( $26^\circ\text{C}$ ), con una balanza magnética que emplea el método modificado e Gouy, se hicieron las correcciones por contribuciones diamagnéticas, utilizando las constantes de Pascal<sup>62</sup> y el momento magnético efectivo calculado fue de  $\mu_{\text{eff}} = 5.8 \text{ MB}$ . Lo anterior puede atribuirse a la presencia del anión tetraédrico  $[\text{CoCl}_4]^{-2}$  (cobalto (II) que siendo un ion con configuración  $d^7$  tendría 3 electrones desapareados) y al catión  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OH})]^{2+}$  (Cobalto (II) pentacoordinado posiblemente distorsionado).

La conductividad molar para una solución  $10^{-3} \text{ M}$  del compuesto, en DMF, fue de  $48 \mu\text{S}$ , la cual corresponde a un electrólito 1:1.<sup>63</sup>, lo que apoya la proposición hecha.

El espectro de absorción electrónica del compuesto, en DMF, muestra tres máximos en la región del visible, en  $\lambda = 610$  nm,  $\lambda = 656$  nm y  $\lambda = 666$  nm (figura 4.11).

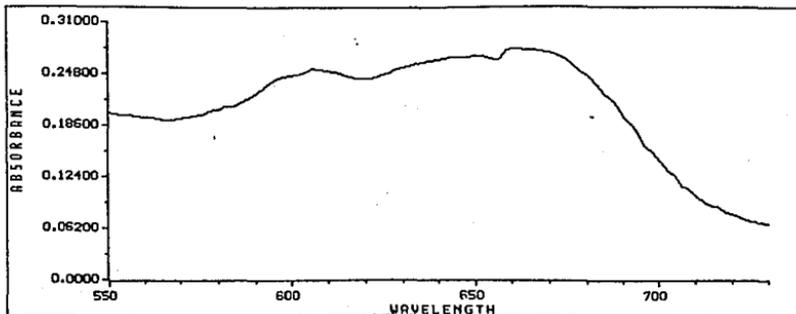


Figura 4.11: Espectro de absorción electrónica UV-visible del compuesto  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OH})](\text{ClO}_4)_4$  en DMF.

#### 4.2.3 EL COMPUESTO $[\{\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2\text{O}_2\}(\text{ClO}_4)_4]$

Para este compuesto se empleó un método de síntesis semejante a la síntesis "in situ", es decir, que la síntesis del ligante y la reacción de complejación se llevan a cabo en un solo paso. Se obtiene un compuesto café-rojizo oscuro, que es soluble en DMF, DMSO y en acetona. Su análisis elemental (ver capítulo V) concuerda con la proposición siguiente:  $[\{\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2\text{O}_2\}(\text{ClO}_4)_4]$ .

La síntesis no es propiamente una síntesis *in situ* ya que la condensación que da origen al ligante, no se lleva a cabo en presencia del ion metálico, si no que, se deja transcurrir un tiempo considerable

para que ésta ocurra y entonces, se adiciona la solución etanólica de la sal metálica. Después de un par de horas precipita un compuesto de cobalto (III) y la amina (DIEN), que se emplea en la síntesis de la base de Schiff,  $[\text{Co}(\text{DIEN})_2] \text{Cl}_3$ . Era de esperarse que la amina resultara un excelente agente complejante por sí misma, pero afortunadamente, este compuesto precipita del seno de la reacción con un rendimiento bajo (6.29%), por lo que podemos considerar que este hecho no afecta sensiblemente la síntesis de los complejos con el ligante PICDIIMINO.

El propósito original de burbujear oxígeno a la solución que queda después de filtrar el complejo  $[\text{Co}(\text{DIEN})_2] \text{Cl}_3$  era obtener compuestos diamagnéticos de Co (III), dado que compuestos obtenidos en síntesis anteriores resultaron paramagnéticos, sin embargo, el compuesto obtenido después de burbujear oxígeno, también resultó paramagnético, con un momento magnético efectivo, en estado sólido y a temperatura ambiente, de  $\mu_{\text{eff}} = 2.456 \text{ MB}$ . (la susceptibilidad magnética se determinó estado sólido, a temperatura ambiente (25 °C) y las correcciones por contribuciones diamagnéticas se hicieron utilizando las constantes de Pascal<sup>62</sup>).

En el espectro infrarrojo del compuesto se observan las bandas correspondientes a las vibraciones siguientes: en  $3310 \text{ cm}^{-1}$  una banda que se asigna a las vibraciones de elongación N-H; una banda en  $2882 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones asimétricas  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ ; una banda en  $3050 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones del enlace C-H insaturado; además de la banda correspondiente a las vibraciones  $\nu \text{C}=\text{N}_{\text{arm}}$  en  $1610 \text{ cm}^{-1}$ ; las bandas que se asignan a las vibraciones  $\delta_{\text{s}} \text{C}-\text{H}_2$ ; una banda en

1640  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones del doble enlace C=N del grupo imino. Desafortunadamente no se pueden observar las bandas que podrían asignarse a las vibraciones  $\nu\text{O}_2$  para una especie superóxido ( $\text{O}_2^{-1}$ ), que generalmente aparecen en la región de 1000  $\text{cm}^{-1}$  a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , ya que justamente aquí se observa una banda intensa y muy ancha que se asigna a los percloratos iónicos en 1100  $\text{cm}^{-1}$  que podría enmascarar a las bandas que corresponden a las vibraciones  $\nu\text{O}_2$  de una especie superóxido ( $\text{O}_2^{-1}$ ), mientras que para una especie peróxido ( $\text{O}_2^{-2}$ ) las vibraciones  $\nu\text{O}_2$  aparecen en el intervalo de 800  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$  generalmente, y no sería enmascarada por las bandas correspondientes al perclorato iónico. En el espectro de infrarrojo lejano se pudieron asignar las bandas que corresponderían a las vibraciones  $\nu\text{Co}-\text{O}_2^{61}$  en 524  $\text{cm}^{-1}$  y 512  $\text{cm}^{-1}$  (tabla 4.5).

Los espectros aparecen en la figura 4.12a y 4.12b.

Tabla 4.5: Asignaciones en el IR para el compuesto

((Co(PICDIIMINO))<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3310	$\nu\text{N-H}$
2882	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
1640	$\nu\text{C=N}$
1480, 1440	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$
1610	$\nu\text{C=N}_{\text{arm}}$
1100, 624	$\nu\text{ClO}_4^{-1}$
524, 512	$\nu\text{Co}-\text{O}_2$

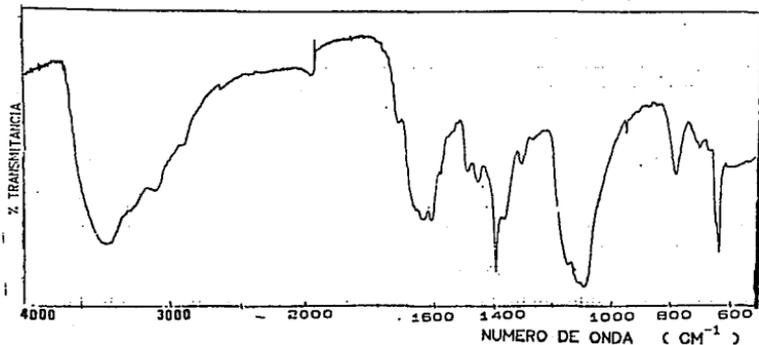


Figura 4.12a: Espectro IR del compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2)_2\text{O}_2] (\text{ClO}_4)_4$ .

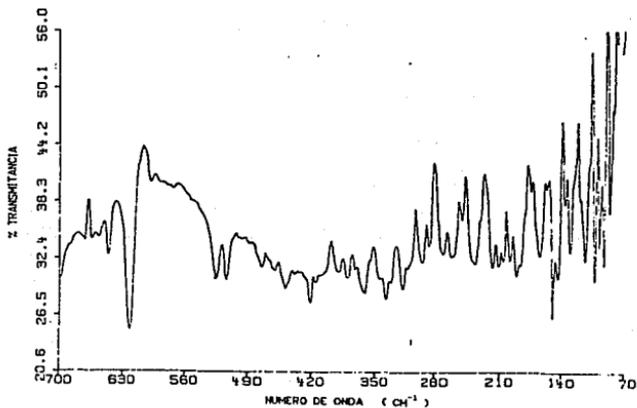


Figura 4.12b: Espectro IR para el compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2)_2\text{O}_2] (\text{ClO}_4)_4$ , de 700 a 70  $\text{cm}^{-1}$ .

## RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de la muestra en polvo se obtuvieron en la banda X a dos temperaturas diferentes, 5.5 K y temperatura ambiente. Los espectros aparecen en las figuras 4.13 y 4.15 respectivamente.

El espectro RPE del compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO}))_2\text{O}_2] (\text{ClO}_4)_4$  tomado a 5.5 K es intrínsecamente anisotrópico y exhibe un  $g$  axial con los valores de  $g_{\perp} = 3.9549$  y  $g_{\parallel} = 2.1344$ . También se observa la presencia de un radical libre con un  $g$  isotrópico que tiene un valor de  $g_{\text{iso}} = 1.9844$ . Los parámetros de la resonancia paramagnética electrónica aparecen resumidos en la tabla 4.6.

La gran mayoría de los espectros reportados para cobalto (II) exhiben valores de  $g$  cercanos al valor de espín-libre ( $g = 2.0023$ ).<sup>51</sup> Sin embargo, también se han reportado valores de  $g$  que se desvían por mucho de este valor, hasta de  $g_{\perp} = 7$  y  $g_{\parallel} = 3$ . Abragam y Pryce<sup>57,58</sup> desarrollaron la teoría para interpretar los espectros y la estructura hiperfina de compuestos de cobalto (II) que presentan este último comportamiento, como el mostrado por el compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO}))_2\text{O}_2] (\text{ClO}_4)_4$ .

Así, los valores poco comunes de  $g$  que se presentan en el espectro a 5.5 K pueden explicarse como consecuencia del desdoblamiento del estado electrónico basal del compuesto ocasionado por las distorsiones a la geometría octaédrica regular, por efecto Jahn-Teller y el acoplamiento espín-orbita. De esta manera, ambos efectos se combinan para producir un doblete de espín (doblete de Kramer  $m = \pm 1/2$ ) como estado electrónico basal que no está orbitalmente degenerado

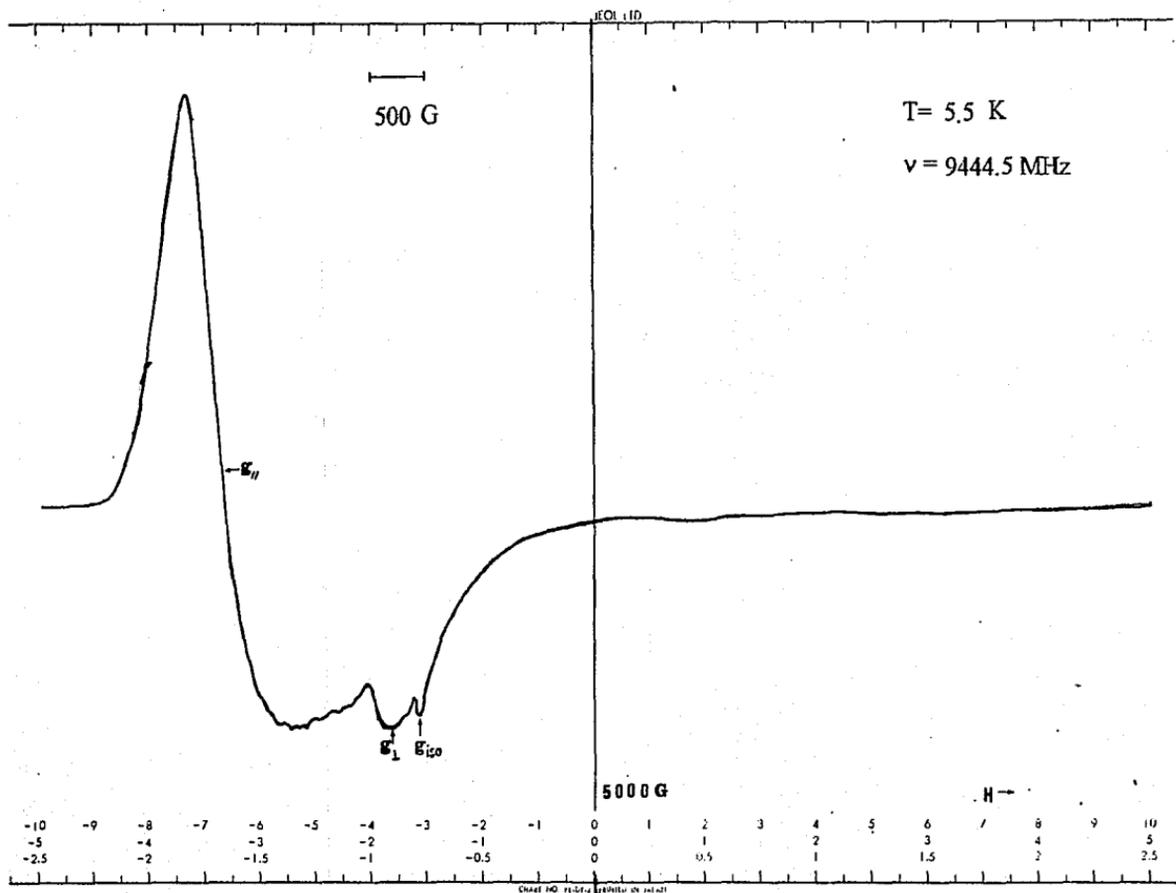


Figura 4-13: Espectro RPE del compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIIMINO})_2\text{O}_2)(\text{ClO}_4)_4]$  a  $T = 5.5 \text{ K}$

(singulete) y que se encuentra energeticamente separado lo suficiente del siguiente estado energético, en comparación con  $h\nu$ , de tal manera que el fenómeno de RPE sólo se presente entre los dos estados magnéticos  $m = \pm 1/2$  desdoblados por efecto Zeeman sobre el estado basal, que además debe ser prácticamente el único estado poblado a esa temperatura (5.5 K).<sup>57,58,65</sup>

Ancho y forma de línea: La estructura hiperfina del espectro no está resuelta debido al enorme valor del ancho de línea de la señal ( $\Delta H = 1060$  G), el cual debe originarse como consecuencia de una interacción magnética dipolo-dipolo<sup>67</sup>, es decir, la interacción con el campo magnético, de al menos, otro ion cobalto que se encuentre lo suficientemente cercano para manifestar su influencia; este hecho apoya la proposición acerca de un complejo binuclear.<sup>65,66</sup> Sobre esta misma tónica, la marcada asimetría de la forma de la línea del espectro sugiere que existe una interacción de intercambio (o interacción espín-espín) muy fuerte entre, al menos, dos cobaltos, ya que esta interacción es responsable de que el tiempo de relajación espín-red sea muy corto y, entonces se observa una cola pronunciada hacia el final de la señal del espectro de absorción RPE, a la que le corresponde una forma de línea peculiar para la derivada del espectro de absorción, en el que la ensanchamiento hacia el final provoca la mezcla de dos bandas (figura 4.14).<sup>66</sup>

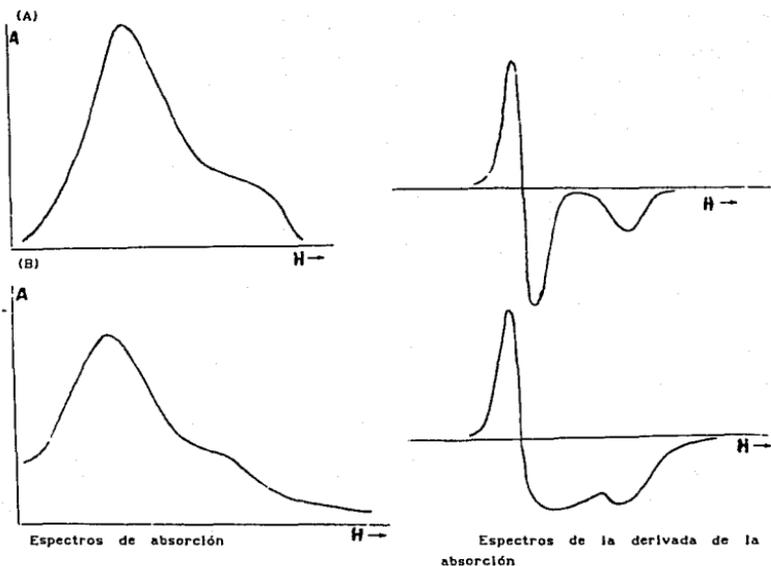


Figura 4.14: Forma de línea de los espectros de absorción y de la derivada de la absorción cuando (A) no se deforma (Gaussiana) y cuando (B) se ha deformado como consecuencia de una fuerte interacción.

Por otro lado, la señal del radical libre que se observa, con un  $g$  isotrópico de  $g = 1.9844$ , es compatible con la proposición de que éste se deba a la especie  $O_2^-$  puente entre dos cobaltos, que puede conservar la mayoría de la densidad electrónica sobre sí, de acuerdo con la proposición hecha por Basolo y sus colaboradores<sup>43,51</sup> sobre los compuestos que fijan oxígeno de manera no reversible. Otro experimento de RPE en el que se barriera el campo únicamente en la zona donde aparece el radical podría ser de mucha ayuda para conocer más sobre la naturaleza y la ubicación del radical libre.

### Espectro RPE a temperatura ambiente:

En la literatura consultada hasta el momento no se ha encontrado reportado ningún espectro de iones metálicos  $3d_x$  con un patrón ni lejanamente similar al que presenta el espectro RPE a temperatura ambiente del compuesto  $[(Co(PICDIIMINO))_2O_2] (ClO_4)_4$ . De esta manera, la interpretación de este espectro es un tanto cuanto más complicada y requiere de varios experimentos adicionales de RPE y de una revisión más profunda de la literatura. Sin embargo, es importante mencionar que nuevamente se observa la señal que corresponde al radical libre ( $g_{150} = 2.007$ ), el cual resultó perfectamente estable a temperatura ambiente. Por otro lado, se propone que el desdoblamiento (tentativamente) hiperfino extraordinariamente grande que aparece en el espectro ( $A = 7110$  G) pueda deberse a la presencia de centros superparamagnéticos ( $S \gg 1/2$ ), que pudieran corresponder a cúmulos metálicos que involucre, al menos (o quizá a más) de dos iones cobalto. Esta proposición no podría discernir detalles estructurales de los cúmulos. Los valores de los parámetros de RPE aparecen resumidos en la tabla 4.6 (el valor del campo magnético aparece entre paréntesis y viene dado en Gauss).

### SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA

La curva de magnetización de compuesto  $[(Co(PICDIIMINO))_2O_2] (ClO_4)_4$  aparece en la figura 4.16. El comportamiento de la misma sugiere que existe un orden magnético en la muestra, o bien que tal comportamiento corresponda a un paramagnetismo de Pauli (electrones de conducción), ya que la línea se encuentra muy por encima del valor de  $M = 0.0$ , en el límite de temperatura ambiente. Es probable que de existir un orden magnético, éste corresponda a un orden ferrimagnético entre

dos o más iones cobalto, cuyo acoplamiento espín-espín provoca un arreglo especial, no equivalente de los espines, de tal manera, que el efecto de este acoplamiento no es aditivo, como en el ferromagnetismo, ni se cancela totalmente como en el antiferromagnetismo (figura 4.17).<sup>53</sup> Hacia temperaturas muy bajas comienza a observarse un discreto comportamiento paramagnético, que se debe a la manifestación de algunas especies mononucleares paramagnéticas presentes en la muestra.

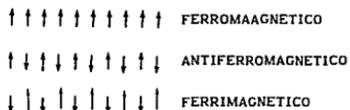


Figura 4.17: Esquema unidimensional del arreglo magnético.

Tabla 4.6: Parámetros de de resonancia paramagnética electrónica del compuesto  $[(Co(PICDIIMINO))_2O_2](ClO_4)_4$ .

TEMPERATURA	$g_{iso}$ (H en G)	$g_{\perp}$ (H en G)	$g_{//}$ (H en G)	$\Delta H$ (G)
5.5 K	1.9844(1700)	2.1344(3150)	3.954(1700)	1060

TEMPERATURA	$g_{iso}$ (H en G)	$g_{aparente}$ (H en G)	$\Delta H$ (G)	A(G)
$T_{amb.}$	2.007(3350)	4.3 (1570)	1470	7110
		1.31 (5000)		
		0.777(8680)	1100	

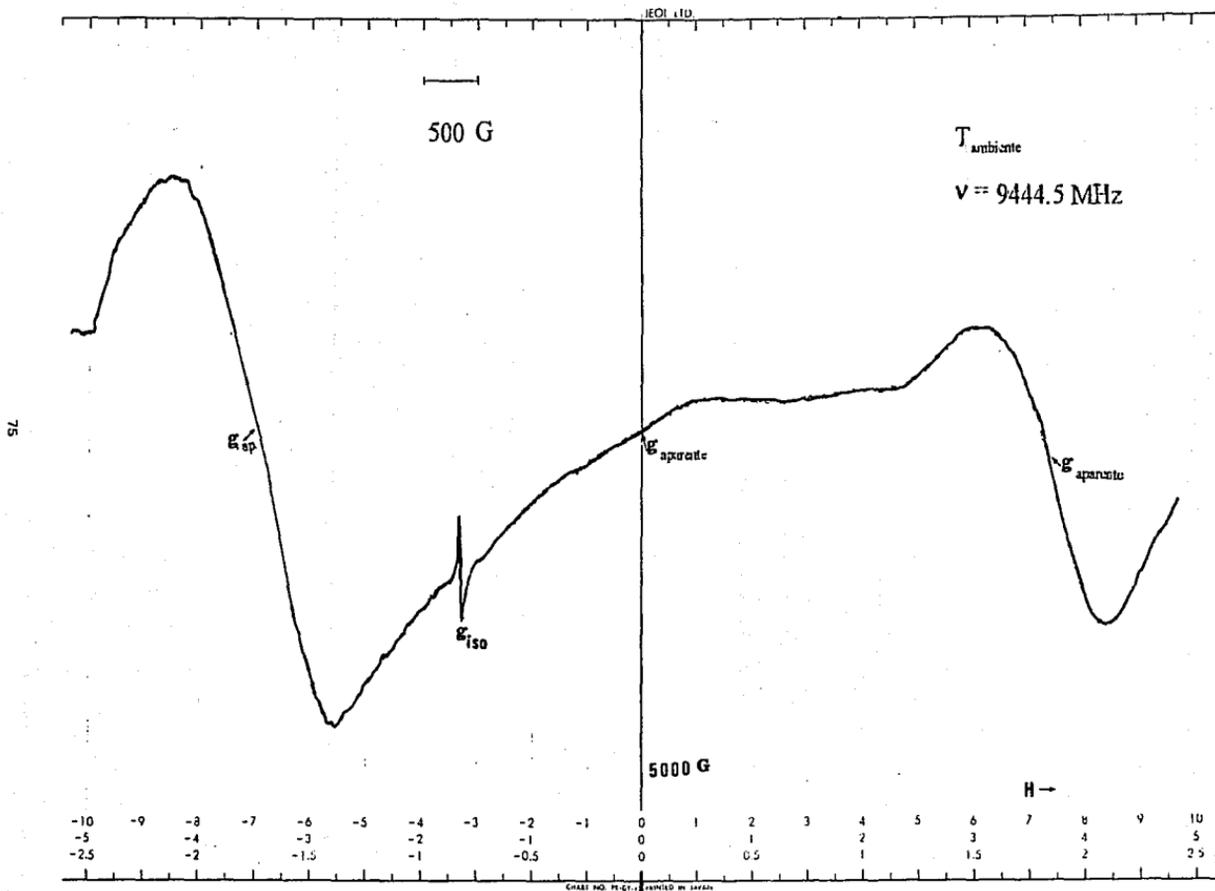


Figura 4-15: Espectro RPE del compuesto  $\{[(\text{Co}(\text{PICDIBIMNO}))_2\text{O}_2](\text{ClO}_4)_4\}$  a temperatura ambiente

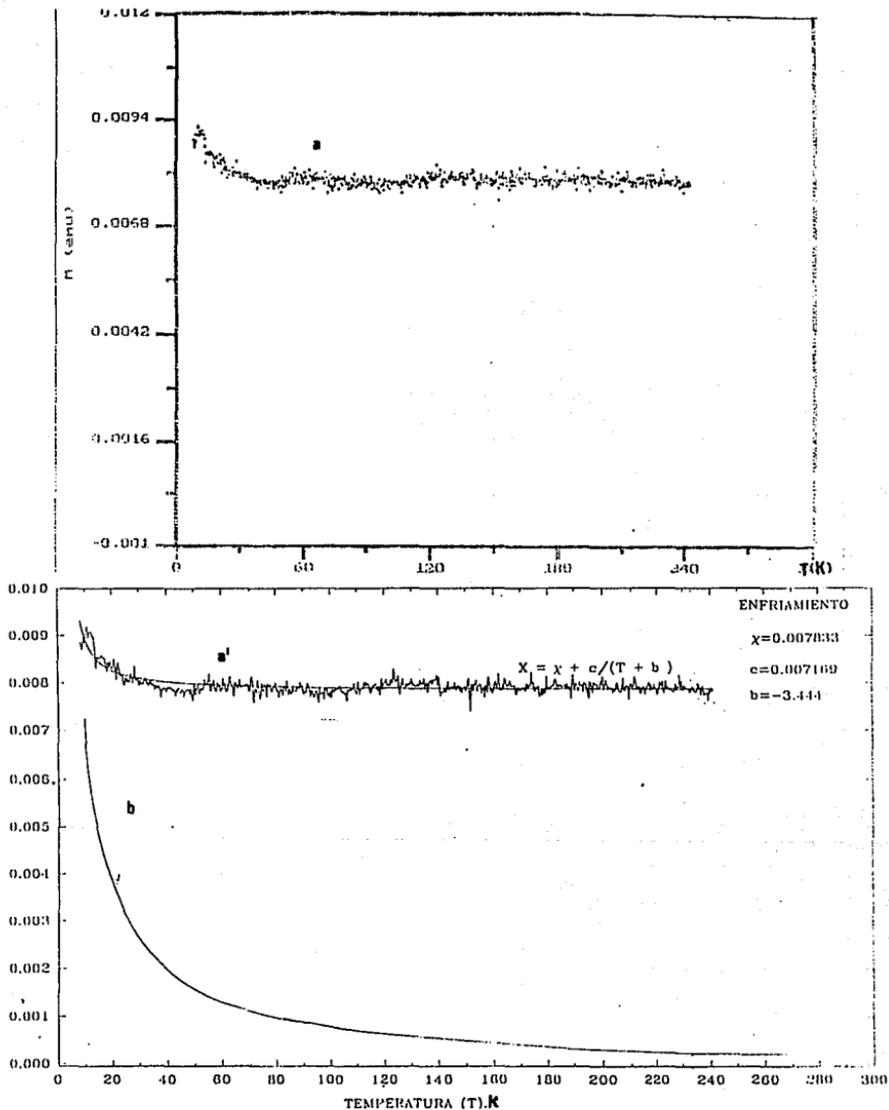


Figura 4.16: (a) curva de magnetización del compuesto  $\{Co(PICDIIMINO)_2O_2\}(ClO_4)_4$   
 (a') curva de magnetización ajustada para el compuesto  $\{Co(PICDIIMINO)_2O_2\}(ClO_4)_4$   
 (b) curva de magnetización típica para un compuesto paramagnético  $\{Cr(ClCtAM)_2Cl\}Cl$

La conductividad molar de una solución  $10^{-3}$  M del compuesto en DMF corresponde a un electrólito 1:4<sup>63</sup>, lo que apoya la proposición hecha.

El espectro de absorción electrónica del compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_4$  en DMF a temperatura ambiente, en la región UV- visible, se presenta en la figura 4.18. En la región de alta energía se observan bandas de absorbancia muy intensas, que deben corresponder a las bandas de transferencia de carga ligante- metal, y a la absorción del ligante, además aparece un hombro en  $\lambda = 480$  nm.

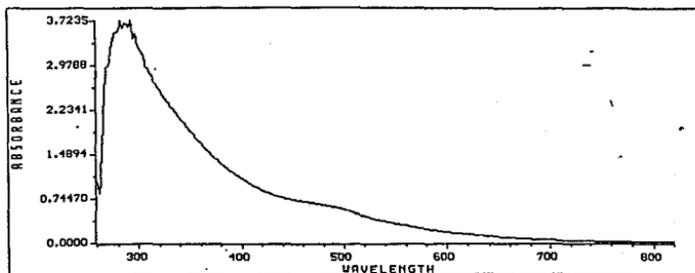


Figura 4.18: Espectro de absorción electrónica UV-visible del compuesto  $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_4$ .

En las siguientes tablas aparecen reunidos algunos de los datos experimentales obtenidos para los compuestos reportados en este trabajo.

Tabla 4·7 Datos de IR de los compuestos de coordinación y el ligante

COMPUESTOS	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C=N <sub>am</sub>	$\nu$ C=C	$\delta_s$ CH <sub>2</sub>	[Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) ]		
Ligante PICDIIMINO	3295	1649	1587	1567	1488, 1434			
[Co (PICDIIMINO·OEt)Cl] Cl <sub>2</sub>	3360	1640	1620	1580	1480, 1445	1105, 1158 $\nu$ C O		
[Co (PICDIIMINO·OH)] [CoCl <sub>4</sub> ]	3320	1643	1610	1570	1480, 1440	3476 $\nu$ OH	1020 $\nu$ C OH	306 298 273 $\nu$ [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
[Co (PICDIIMINO) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] [ClO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub>	3310	1640	1610	1580	1480, 1440	1100 624 $\nu$ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	524 512	$\nu$ Co O <sub>2</sub>

Tabla 4·8 Tabla de Conductividad y Momento Magnético

COMPUESTOS	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)	Conductividad en DMF* ( $\mu\text{S}$ )	Tipo de electrólito
$[\text{Co}(\text{PICDIIMINO}^-\text{OEt})\text{Cl}] \text{Cl}_2$	0·0	141	1:2
$[\text{Co}(\text{PICDIIMINO}^-\text{OH})] [\text{CoCl}_4]$	5·8	52·4	1:1
$[\text{Co}(\text{PICDIIMINO})]_2\text{O}_2 [\text{ClO}_4]_4$	2·456	247	1:4

\* para soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M

### 4.3 CONCLUSIONES

En cuanto a la estabilidad del ligante libre (PICDIIMINO) se concluye que éste, resultó sensible a la hidrólisis y se descompone en un tiempo relativamente corto. Por lo que, con respecto a su síntesis, se recomienda efectuar la condensación y la reacción de complejación en un sólo paso, debido a que ya ha demostrado hidrolizarse con cierta facilidad, incluso, a pesar de que por medio de este método, se forme un compuesto de coordinación con uno de los reactivos empleados en la condensación; ya que éste precipita del seno de la reacción con un rendimiento razonablemente bajo, por lo que se puede considerar que esta situación no afecta sensiblemente la síntesis de los compuestos de coordinación con el ligante tipo base de Schiff.

Por otro lado, las demandas estéricas del ligante han demostrado desempeñar un papel determinante en la estabilidad del ligante coordinado al ion metálico.

Factores tales como flexibilidad del ligante y la tensión a la que se ve sometido éste al coordinarse al ion metálico pueden conducir a la estabilización de un nuevo complejo metálico con un ligante distinto, que no es, si no, el producto de la solvólisis parcial del ligante original, en el cual se ha alterado la estereoquímica original, ya que la adición de una molécula de disolvente imparte un grado adicional de movimiento rotacional al ligante, lo cual conduce a una mejor disposición del mismo alrededor del ion metálico.

El estudio de rayos X ha permitido llevar a cabo la asignación parcial de la configuración absoluta del nuevo compuesto de coordinación obtenido con un nuevo ligante, producto de la solvólisis parcial de PICDIIMINO, y el cobalto en estado de oxidación (III):  $[\text{Co}(\text{PICDIIMINO-OET})\text{Cl}] \text{Cl}_2$ , que corresponde al isómero OC-6-35- $\Delta\Lambda_2$ -cloruro de cloro-[1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-9-O-etil-1-eno]-cobalto (III) o  $\alpha\beta$  - .

Los estudios RPE del nuevo compuesto coordinación  $\{[\text{Co}(\text{PICDIIMINO})_2\text{O}_2] (\text{ClO}_4)_4$  y la curva de magnetización mostraron que se trata, al menos, de un compuesto binuclear. La interacción entre núcleos queda reflejada tanto en el ancho de la línea como en la forma de la misma.

También, se observa la estabilización de un radical libre, tanto a baja temperatura como a temperatura ambiente, que se propone se deba a la especie puente  $\text{O}_2^{43,51}$ .

La curva de magnetización mostró que el acoplamiento debido a interacción de intercambio interatómico (espín-espín) provoca un arreglo especial y no equivalente de la orientación de dos (o más) dipolos magnéticos (Ferrimagnetismo).

Por último, se propone que el ligante, producto de la hidrólisis parcial, sea capaz de estabilizar un nuevo complejo pentacoordinado con el cobalto (II) con un anión tetraédrico como el tetraclorocobaltato  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

## CAPITULO V

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 5.1 REACTIVOS Y EQUIPO.

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron grado analítico. Tanto la dietilentriamina como el 2-piridilcarboxaldehído y el trietilortoformiato se adquirieron de la Aldrich Chemical Co., y se emplearon sin previa purificación.

Con el propósito de trabajar con sales anhidras, el cloruro de cobalto y de litio se mantuvieron en la estufa a 105°C antes de emplearse.

El etanol absoluto empleado (Merck) fue purificado añadiendo óxido de calcio anhidro (previamente secado en la estufa a 105°C y calentando a reflujo para posteriormente destilar con una columna Vigraux y recibirlo en malla molecular.

Los espectros de Infrarrojo en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  se determinaron en pastillas de bromuro de potasio (KBr) y en hexaclorobutadieno utilizando ventanas de ioduro de cesio (CsI), en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1330 del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los espectros de infrarrojo en la región de 700 a  $70\text{ cm}^{-1}$  se obtuvieron utilizando polietileno grado espectroscópico como soporte de pastillas en un espectrofotómetro Nicolet FT IR modelo 740 del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los análisis elementales se realizaron en el Departamento de Microanálisis del University College en el Reino Unido, con una variación de  $\pm 0.3$  y en el Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M., en un aparato Perkin-Elmer 240-B. La determinación de cloro se llevo a cabo mediante microanálisis por vía húmeda.

Los espectros electrónicos en la región UV-Visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8452A con arreglo de diodos del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

La determinación de Susceptibilidad Magnética a temperatura ambiente de las muestra en polvo se llevó a cabo en una balanza Johnson Matthey Gouy utilizando el método modificado de Gouy en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

El estudio de rayos X se realizó en el Instituto de Química de la U.N.A.M. en un difractómetro de cuatro círculos Nicolet modelo R3m.

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de 300 MHz se obtuvieron en el Instituto de Química de la U.N.A.M. en un equipo Varian VXR 300-S y en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. con un equipo Jeol GSX-270.

Las curvas de magnetización se obtuvieron en el Instituto de Física de la U.N.A.M. en un equipo EG&G Princeton Applied Research modelo 4500.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtuvieron en espectrómetro E.S.R. Jeol modelo JES-RE3X en los Estados Unidos de América.

## 5.2 SINTESIS DEL LIGANTE PICDIIMINO

### [1,9-BIS( 2-PIRIDIL )-2,5,8-TRIAZANONA-1,8-DIENO].

En un matraz bola de 100 ml se colocaron una barra de agitación magnética, 0.10 mol de 2-piridilcarboxaldehído, 3 mL de trietilortoformiato (o trimetilortoformiato), 50 mL de etanol absoluto, y 0.05 mol de dietilentriamina; el sistema se purga haciendo vacío y pasando nitrógeno en cuatro o cinco veces. La solución se mantiene a reflujo en atmósfera de nitrógeno por 2 horas, entonces puede continuarse con la síntesis *in situ* o bien se evapora el disolvente en el rotavapor hasta obtener un jarabe espeso de color marrón, del que generalmente se emplea una parte enseguida para la síntesis de compuestos de coordinación y el restante se guarda en un recipiente oscuro y bien cerrado.

## 5.3 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION.

### 5.3.1 SINTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{DIEN})_2] \text{Cl}_3$ .

Síntesis *in situ*: En un matraz bola de dos bocas se colocaron una barra de agitación magnética, 0.025 mol de 2-

piridilcarboxaldehído, 3 mL de trietilortoformiato, 35 mL de etanol absoluto, y 0.0125 mol de dietilentriamina; el sistema se purgó haciendo vacío y pasando nitrógeno en repetidas ocasiones. La solución se mantuvo a reflujo en atmósfera de nitrógeno por 1 hora y media, entonces se adicionó lentamente una solución etanólica de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mediante un embudo de adición. Al cabo de 2 horas de reflujo bajo nitrógeno, se observó la aparición de un precipitado amarillo que después de 1 hora y media más de reflujo se filtró del seno de una solución café y se lavó varias veces con etanol caliente y después con etanol frío, obteniéndose 0.2925 g de éste que corresponden a un rendimiento del 6.29%. El análisis elemental calculado para  $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{Co}_1$  fue el siguiente: %C = 25.85, %H = 7.05, %N = 22.61, y el análisis encontrado fue: %C = 26.10, %H = 6.96, %N = 22.36.

La síntesis de este compuesto se realizó nuevamente, pero ahora a partir de la dietilentriamina y cloruro de cobalto hexahidratado siguiendo la técnica reportada en la literatura<sup>49</sup> y se obtuvo el mismo compuesto amarillo, cuyo análisis elemental fue: %C = 25.96, %H = 6.93, %N = 22.61.

### 5.3.2 SINTESIS DEL COMPUESTO $[(\text{Co}(\text{PICDIIMINO}))_2\text{O}_2](\text{ClO}_4)_4$

A la solución café que queda después de filtrar el compuesto  $[(\text{Co}(\text{DIEN})_2)_2\text{Cl}_3]$  amarillo anterior se burbujea oxígeno durante 8 horas y posteriormente se adiciona una solución etanólica 0.1 M de perclorato de litio. Aparece un precipitado de color café-rojizo muy oscuro que se filtra y se lava con etanol caliente y después con etanol frío.

Se obtuvieron 1.1832 g del producto que corresponden a un rendimiento del 16.57%. El análisis elemental calculado para  $C_{32}H_{38}N_{10}Cl_4O_{18}Co_2$  es el siguiente: %C = 34.61, %H = 3.45, %N = 12.61, %Cl = 12.77; el análisis encontrado es: %C = 34.44, %H = 4.00, %N = 11.94, %Cl = 11.77.

### 5.3.3 SINTESIS DEL COMPUESTO [Co (PICDIIMINO-OET)Cl] Cl<sub>2</sub>.

En un matraz bola de 100ml se disolvieron 1 g del ligante PICDIIMINO y 2 ml de trietilortoformiato en 30 mL de etanol absoluto, entonces se adicionaron 25 mL de una solución etanólica 0.1 M de cloruro de litio (LiCl). Por otro lado, se colocaron 0.5 g de cloruro de cobalto anhidro en un dedo de papel fitro que a su vez se colocó dentro de un embudo Soxhlet (figura 5.1).

El sistema se purgó con nitrógeno y se calentó a reflujo con agitación (bajo atmósfera de nitrógeno). Después de dos horas apareció un precipitado verde en el fondo del matraz, sin embargo se continuó el reflujo dos horas y media más. El precipitado verde olivo se filtró del seno de la mezcla de reacción y la solución café-rojiza remanente se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de un mes aparecieron cristales de color rojo muy intenso, uno de los cuales fue analizado por difracción de rayos X.

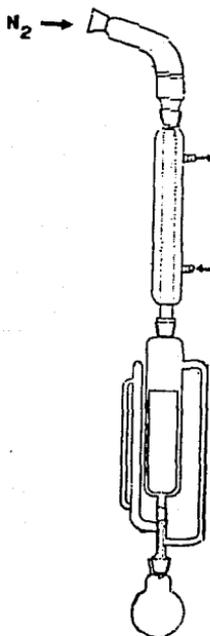


Figura 5.1. Esquema del sistema montado para la síntesis.

#### 5.3.4 SINTESIS DEL COMPUESTO [Co (PICDIIMINO-OH)] [CoCl<sub>4</sub>]

En un matraz bola de 100mL se disolvieron 1 g del ligante PICDIIMINO (síntetizado anteriormente y almacenado por aproximadamente una semana y media) y 2 mL de trietilortoformiato en 30 mL de etanol absoluto. Se adicionaron 25 mL de una solución etanólica 0.1 M de cloruro de litio (LiCl). De la misma manera que en la síntesis anterior, se colocaron 0.5 g de cloruro de cobalto anhidro en un dedo de papel fitro dentro de un embudo Soxhlet, y después de 2 horas a

reflujo en atmósfera de nitrógeno apareció un precipitado verde en el fondo del matraz, se continuó con el reflujo durante 1 hora más. El precipitado verde olivo se filtró del seno de la solución y se lavó muy bien con etanol caliente, posteriormente también se lavó con etanol frío y por último con éter anhidro. Este precipitado tiene un color mucho más intenso que de el compuesto verde obtenido anteriormente.

El análisis elemental calculado para  $C_{16}H_{21}N_5Cl_4O_1Co_2$  es el siguiente: %C = 34.38, %H = 3.79, %N = 12.53, %Cl = 25.37, mientras que el análisis encontrado es: %C = 34.33, %H = 3.97, %N = 13.53, %Cl = 24.8.

Tabla 5.1: Análisis elementales de los compuestos.

Compuesto		Teórico	Experimental	
[Co (DIEN) <sub>2</sub> ] Cl <sub>3</sub>	%C	25.85	26.1	25.96
	%H	7.05	6.96	6.93
	%N	22.61	22.36	22.61
[(Co (PICDIIMINO)) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	%C	34.61	34.44	
	%H	3.45	4.00	
	%N	12.61	11.94	
	%Cl	12.77	11.77	
[Co (PICDIIMINO-OH)] [CoCl <sub>4</sub> ]	%C	34.38	34.33	
	%H	3.79	3.97	
	%N	12.53	13.53	
	%Cl	25.37	24.8	

## 5.4 DETERMINACION DE CLORO.

### MICROANALISIS POR VIA HUMEDA.

Se pesan de 3 a 6 mgs de muestra y se transfieren cuidadosamente (se emplean guantes) a un papel filtro cortado y doblado de la manera como se muestra en la figura 5.2.

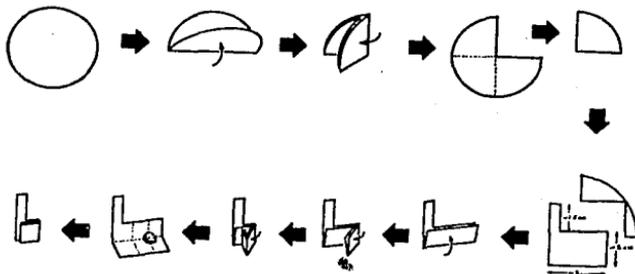


Figura 5.2

La muestra, ya en el papel, se coloca entre una gasa de platino (contenedor) sujeta a un tapón esmerilado con brazo. Por otro lado, en un matraz erlenmeyer con junta esmerilada se colocan 2 mL de una solución de sosa (NaOH) 0.1 N, 1 mL de peróxido de hidrógeno' ( $H_2O_2$ ), y 2 mL de agua destilada y se burbujea oxígeno.

Entonces se prende fuego a la punta libre del papel filtro en el contenedor, rápidamente se inserta el tapón al matraz y sosteniendo ambos firmemente se invierten (como se muestra en la figura 5.3).

para compuestos que contienen cobalto sólo se adicionan unas gotas de  $H_2O_2$ .

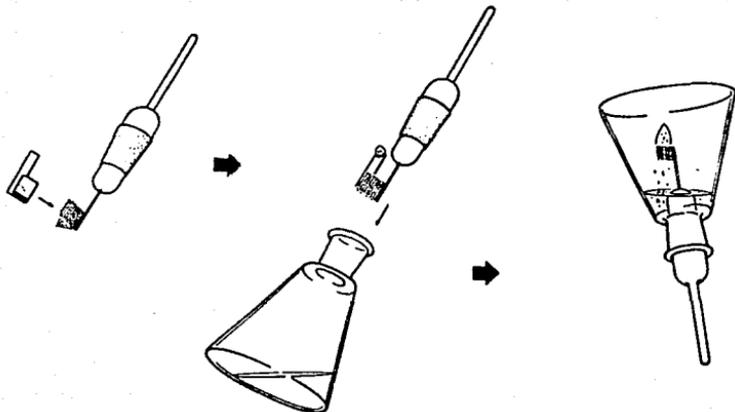


Figura 5.3

Después de terminada la combustión se agitan vigorosamente tapón y matraz invertidos, por unos 30 s, después de los cuales se dejan en reposo por 15 o 20 min.

Se remueve el tapón y se enjuaga con no más de 10 ml de agua destilada, se añaden 2 gotas de Azul de Bromofenol (en etanol al 0.1%) a la solución en el matraz y después se neutraliza adicionando cuidadosamente ácido nítrico 0.1 N ( $\text{HNO}_3$ ) hasta que se observe el vire a amarillo, entonces se adicionan 0.5 mL más de ácido nítrico, 40 mL de etanol y 10 gotas de difenilcarbazona (en etanol al 0.1%). La solución obtenida se titula con nitrato de mercurio  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ <sup>1</sup> hasta el vire a violeta, Debe existir una agitación constante durante toda la titulación.

<sup>1</sup>Reactivo titulante: Se disuelven 3 mg de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en 500 ml de  $\text{HNO}_3$ , y después de 48 hr de reposo se filtra y se afora a 2L (pH= 2.6).

La misma metodología se sigue con un estándar de por ciento de cloro conocido, comúnmente ácido clorobenzóico, con el que se calculan los mg de Cl por mL titulados (factor "F"), para después conocer el por ciento de cloro en las muestras utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{X_{ml} F}{P_{mg}} \times 100 = x \%Cl \quad X = \text{volumen de titulante empleado} \\ \text{menos } 0,06 \text{ mL.}$$

$P$  = peso de la muestra.

Es recomendable emplear un blanco, ácido benzóico para restar el consumo debido al papel filtro y reactivos, aún cuando se ha encontrado que es razonablemente constante( 0.06 ml de titulante).

## BIBLIOGRAFIA

1. Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry .", 5th Edition, J. Wiley & Sons, New York, 1988.
2. Spencer, C. T., and Taylor, L. T., *Inorg. Chem.*, 12, 3, 644, (1973).
3. Niswander, R. H., and Taylor, L. T., *Inorg. Chem.*, 15, 10, 2360, (1976).
4. Coleman, W. M., and Taylor, L. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 5446, (1971).
5. Lindoy, L. F., *Quart. Rev.*, 25, 379 (1971).
6. Patai, S. "The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond." Interscience Publishers, London, 1970.
7. Schiff, H., *Ann. Chem.*, 131, 118 (1864).
8. Melson, G. A., "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds.", Plenum Press, New York, 1979.
9. Raleigh, C. J., and Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, 24, 142, (1985).
10. Eichhorn, G. L. and Bailar, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5183, (1954).
11. Huheey, J. E., "Inorganic Chemistry.", 3rd. Ed., Harper-Collins Publishers, New York, 1983.
12. Constable, E. C., "Metals and Ligand Reactivity.", Ellis Horwood, London, 1990.
13. Busch, D. H. and Bailar, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1137, (1956).

14. Taylor, L. T., Urbach, F. L. and Busch, D. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1072, (1969).
15. Harris, C.M. and Mckenzie, E. D., *Nature*, 196, 670, (1962).
16. Hoskins, B. F., and Whillans, F. D., *J. Chem. Soc.(A)*, 123, (1970).
17. Hoskins, B. F., and Whillans, F. D., *Chem. Commun.*, 798, (1966).
18. Cairns, C., McFall, S. G., and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 446, (1979).
19. Katovic, V., Taylor, L. T., and Busch, D. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 2122, (1969).
20. Simándi, L. I., *International Reviews in Physical Chemistry.*, 8, 21, (1989).
21. Basolo, F., Johnson, R. "Química de los Compuestos de Coordinación", Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1980.
22. Juaristi, E., - "Introducción a la Estereoquímica y al Análisis Conformacional.", México, 1989.
23. Purcell, K.F., Kotz, J.C. "Inorganic Chemistry.", Holt-Saunders Co., Filadelfia, 1977.
24. Ahmed, E., Chatterjee, C. Cooksey, J. C. Tobe, M. L. and Humanes, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 645 (1989).
25. Cahn, R.S., Ingold, C. and Prelog, V. *J. Org. Chem.*, 35, 2894, (1970).
26. Eliel, E.L. *J. Chem. Educ.*, 48, 163 (1971).
28. Brown, M.F. Cook, B.R. Sloan, T.E., *Inorg. Chem.*, 14, 1273, (1975).
29. Block, B.P., Powel, W.H., Fernelius, W.C., "Inorganic Chemistry Nomenclature, Principles and Practice.", ACS Professional

- Reference Book, Washinton,D.C., 1990.
- 30."Nomenclature of Absolute Configurations Based on the Octahedron.",  
*Inorg. Chem.*, 9, 1, (1970).
  - 31."Nomenclature of Inorganic Chemistry. Definitive Rules", IUPAC,  
1970." Butterworths Co., London, 1971.
  - 32."Nomenclature of Inorganic Chemistry.", IUPAC, 1990" Butterworths  
Co., London, 1991.
  33. Brorson,M., Damhus,T.,Schäffer,C.E., *Inorg. Chem.*, 22, 1569,  
(1983).
  34. Snow,M.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1627, (1972).
  35. Lawrance, G.A., *Polyhedron.*, 4, 599, (1985).
  36. Muetterties, E.L., Schunn,R.A., *Quart. Rev.(London)*, 20, 245,  
(1960).
  37. Berry, S., *J. Chem. Phys.*, 32, 933, (1960).
  38. Sargeson,A.M. and Searle,G.H., *Inorg. Chem.*, 4, 45, (1965).
  39. Raleigh, C. J., and Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, 25, 1190,  
(1986).
  40. Basak, A. K., and Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, 27, 1948, (1988).
  41. Harris, W. R., McLendon, G. L., Bess, R., Mason, M., and Martell,  
A. E., *Inorg. Chem.*, 19, 21, (1980).
  42. Nakamoto, K., *Coord. Chem. Rev.*, 100, 363, (1990).
  43. Basolo, F., Hoffman, B. M., Ibers, J. A., *Acc. Chem. Res.*, 8,  
384, (1975).
  44. Simandi, L. I., *International Reviews in Physical Chemistry.*, 8,  
21, (1989).
  45. Martell, A. E., *Pure & Appl. Chem.*, 55, 125, (1983).

60. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W., "Tablas para la Elucidación Estructural de comp. Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Ed. Alhambra, Madrid, 1980.
61. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3th Edition, J. Wiley & Sons, New York, 1978.
62. Pascal, P., *Ann. Chim. Phys.*, 19, 5 (1910)
63. Angelici, R. J., "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry", University Science Books, Mill Valley, 1986; p. 213
64. Ferraro, "Low-frequency Vibrations of inorganic and Coordination compounds, Plenum Press, New York, 1971.
65. Carlin, R.L. "Transitional Metal Chemistry" Vol. 1 y Vol. 3, Marcel dekker INC, N.Y. 1965.
66. Bleaney, F. R. S. and Ingram, D. J. E. , *Proc. Roy. Soc. A208*, 143 (1951).
67. Van Vleck, J.H., *Phys. Rev.*, 74, 1168 (1948).
68. Williams, D. H. and Flemming, I., "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 3rd. Ed. McGaw Hill, London (1980).

46. Faigenbaum, H. M., and Wiberley, S. E., *Chem. Rev.*, 63, 269, (1963).
47. Chen, D., Martell, A. E., and Sun, Y., *Inorg. Chem.*, 28, 2647, (1989).
48. Vaska, L., *Acc. Chem. Res.*, 9, 175, (1976).
49. Timmons, J. M., Niswander, R. H., Clearfield, A., and Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, 18, 2977, (1979).
50. Wilkins, R. G., *Adv. Chem. Rew.*, 100, 111, (1971).
51. Jones, R. D. Summerville, D. A., and Basolo, F., *Chem. Rew.*, 79, 139, (1979).
52. Feher, G., "Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology.", Gordon & Breach, Science Publishers, New York, 1970.
53. Drago, R. S. "Physical Methods in Chemistry", W. B. Saunders company, Philadelphia, 1977.
54. Alger, R. S., "Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications.", Interscience Publishers, New York, 19.
55. Banwell, C. N., "Fundamentos de Espectroscopía Molecular", Ed. del Castillo, Madrid, 1977.
56. Jay, D., Zamorano, R., Muñoz, E. y Boldú, J. L., *Ciencia*, 41, 265-276, (1990).
57. Abragam, A. and Price, M. H., *Proc. Roy. Soc. (London)* A206, 173 (1951).
58. Abragam, A. and Price, M. H., *Proc. Roy. Soc. (London)* A205, 135 (1951).
59. Pfeiffer, P., Lubbe, E., Breith, P., and Tsumaki, T., *Ann. Chem. Liebigs.*, 84, 503, (1933).