

50
2ef.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS
DE COORDINACION CON LIGANTES DERIVADOS
DE LA OXACINA Y LA TIACINA.**

**EXAMENES PROFESIONALES
DE FACULTAD DE QUIMICA**



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
LUIS EDGARDO VIGUERAS RUEDA



MEXICO, D. F.

MAYO DE 1997

**TESIS CON
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 esta 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.

Jurado Asignado

Presidente: Prof. Lena Ruiz Azuara
Vocal: Prof. Hugo Torres Miguel
Secretario: Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente: Prof. Laura María Gasque Silva
2do. Suplente: Prof. Ana María Sosa Reyes

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Asesor: Dra. Silvia Elena Castillo Blum.

Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante: Luis Edgardo Viguera Rueda.

Luis Edgardo Viguera Rueda

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de tesis a mis señores padres:

Lic. José Arturo Viguera Ruiz

Sra. Elsa Graciela Rueda de Viguera.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a DGAPA Proyecto IN222096 por la beca proporcionada durante la realización de esta tesis

Al Dr. Norberto Farfán del Departamento de Química del CINVESTAV del I.P.N. por proporcionar los ligantes.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Silvia Castillo Blum le agradezco la confianza, el apoyo, el tiempo y el trabajo en algo que creí ya imposible.

A la Dra. Noráh Barba Behrens le agradezco las facilidades otorgadas para realizar esta tesis y por sus valiosos comentarios.

A mis colegas del Departamento de Química Inorgánica de la DEPg que incidentalmente tuvieron que ver con este trabajo.

A mi mejor amiga, ¡¡¡Conchita Escartin Guzmán!!! Superamiga, te agradezco de veras pero sólo puedo demostrártelo humildemente en este cachito de papel aún cuando tu ayuda fue enorme, no sólo en esta tesis sino en mi carrera. Te debo casi la vida y un par de mañas.

A todos mis amigos de la generación Químicos 92

ABREVIATURAS

LI	<i>cis</i> -5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzoxacino[3,2- <i>b</i>] benzoxacina
LII	<i>cis</i> -5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzotiacino[3,2- <i>b</i>] benzotiacina
LR.	infrarrojo
st.	vibración etongación
ar.	aromático
<i>o</i>-di	anillo aromático orto sustituido
as.	vibración asimétrica
ppm.	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
RMN¹³C	resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN¹H	resonancia magnética protónica
¹³C	isótopo de carbono trece
UV-VIS	ultravioleta y visible
nm.	nanómetros
e⁻	electrones
EtOH	etanol
ν.	símbolo de frecuencia
μ_{eff}	momento magnético efectivo
MB.	magnetones de Bohr
THF	tetrahidrofurano
DMSO	dimetilsulfóxido

Índice

	Página
1.- Resumen.....	1
2.- Antecedentes.....	2
2.1 Introducción.	
2.2 Los metales de transición.	
2.2.1 <i>Propiedades químicas de los metales de transición.</i>	
2.2.2 <i>Química descriptiva del cobalto, níquel, cobre y cinc.</i>	
2.3 Características de los ligantes	
2.3.1 <i>Acercas de la molécula ligante</i> <i>cis-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzoxacino[3,2-b] benzoxacina (LI)</i>	
2.3.2 <i>Acercas de la molécula ligante</i> <i>cis-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzotiacino[3,2-b] benzotiacina (LII)</i>	
2.4 Estudios previos con metales de transición	
3.- Objetivos.....	12
4.- Resultados y discusión.....	13
4.1 Caracterización de los ligantes	
4.2 Caracterización de los compuestos de coordinación	
4.2.1 Compuestos de cobalto(II)	
4.2.1.1 <i>Caracterización del compuesto Co(LI)₂Cl₂·CH₃CN.</i>	
4.2.1.2 <i>Caracterización del compuesto Co(LI)₂Cl₂·0.5EtOH.</i>	
4.2.1.3 <i>Caracterización del compuesto Co(LII)₂Cl₂·2CH₃CN.</i>	
4.2.1.4 <i>Caracterización del compuesto Co(LII)₂Cl₂·1.2EtOH.</i>	
4.2.2 Compuestos de níquel(II)	
4.2.2.1 <i>Caracterización del compuesto Ni(LI)₂Cl₂·H₂O.</i>	
4.2.3 Compuestos de cobre(II)	
4.2.3.1 <i>Reacciones con LI.</i>	
4.2.3.2 <i>Reacciones con LII.</i>	
4.2.4 Compuestos de cinc(II)	
4.2.4.1 <i>Caracterización del compuesto Zn(LI)₂Cl₂·2H₂O.</i>	

	Página
<i>4.2.4.2 Caracterización del compuesto $Zn(LD)_2Cl_2 \cdot H_2O$.</i>	
<i>4.2.4.3 Caracterización del compuesto $Zn(LD)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$.</i>	
5.- Conclusiones.....	41
6.- Desarrollo experimental.....	42
6.1 Síntesis de los cloruros metálicos anhidros.	
6.2 Síntesis de los compuestos de coordinación.	
6.3 Técnicas de caracterización.	
6.4 Reactivos.	
7.- Referencias.....	45

1.- Resumen.

En este proyecto de tesis se realizó la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación. Los ligantes que se estudian en este proyecto son derivados de la oxacina y de la tiacina. Las estructuras químicas de éstos se muestran en la sección de los antecedentes. Sus nombres IUPAC son *cis*-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzoxacino[3,2-*b*] benzoxacina (LI) y *cis*-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzotiacino[3,2-*b*] benzotiacina (LII). Se estudió la interacción de estas moléculas orgánicas con los cloruros de los iones transicionales Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

Se partió de la hipótesis de que era posible la formación de compuestos de coordinación y para tal fin se diseñó un procedimiento experimental. Se obtuvieron los cloruros metálicos anhidros de los metales antes mencionados mediante un procedimiento químico con clorotrimetilsilano (CH₃)₃SiCl. Las sales anhidras se hicieron reaccionar con los ligantes en una relación molar 2:1 (ligante:metal) en condiciones de reflujo durante dos horas. Los disolventes que se utilizaron fueron acetonitrilo y etanol. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por métodos espectroscópicos los cuales abarcaron espectroscopia de infrarrojo en las regiones media y lejana, espectroscopia en la región ultravioleta-visible (UV-VIS), espectroscopia de RMN¹³C. Métodos fisicoquímicos: análisis elemental (C, H, N y S), determinación de susceptibilidades magnéticas, etc.

Se determinó en este trabajo que los sitios de coordinación en el ligante son los grupos amino y no los grupos éter(LI) o tioéter(LII). Se ha encontrado que el ligante actúa como quelato con los iones de interés.

Se observó que en las condiciones de reacción empleadas en este proyecto el ion Ni(II) resultó ser el más inerte pues sólo se obtuvo un compuesto de éste con el ligante LI en acetonitrilo. En los otros sistemas de reacción de Ni(II) se observó que únicamente se obtenían mezclas de ligante y sal. Para los sistemas con Cu(II), no fue posible determinar la naturaleza de los compuestos obtenidos pues tanto LI como LII se descomponen en presencia de este metal en las condiciones de reacción empleadas.

El ligante LII no conserva su identidad con el Zn(II) y se sospecha que estos iones inducen nuevos arreglos en dicha molécula.

2.- Antecedentes

2.1 Introducción.

La preparación de compuestos ha sido siempre una parte importante de la química. Los químicos están muy interesados en la síntesis de nuevos compuestos pues es una excelente forma de incrementar nuestro conocimiento en esta área. Existen varios métodos experimentales sintéticos que pueden ser empleados en la química de coordinación.

Las reacciones de sustitución en solución acuosa son el método más común en la preparación de complejos metálicos. Las reacciones en disolventes diferentes al agua, han sido empleados extensivamente más recientemente. Dos de las razones por las cuales es necesario utilizar disolventes distintos del agua son la gran afinidad del agua por el metal (es decir, la formación de enlaces M(metal)-O(oxígeno) muy fuertes como es el caso de los metales Al(III), Fe(III) y Cr(III)), que la molécula ligante es insoluble en agua, entre otras.

También la reacción directa entre la sal anhidra de un metal y el ligante líquido puede ser utilizado para la preparación de complejos.

La disociación térmica de complejos sólidos es otro método de preparación de nuevos compuestos de coordinación. Un caso familiar, es la pérdida de agua coordinada del sulfato de cobre(II) pentahidratado de color azul, mediante calentamiento. Se obtiene sulfato de cobre(II) anhidro, incoloro.

La aplicación de energía luminosa de longitud de onda apropiada a un complejo puede inducir una reacción. La síntesis fotoquímica ha tenido una importante aplicación en la química organometálica y ha encontrado menor utilidad entre los complejos clásicos.

Las reacciones de óxido-reducción también encuentran en la síntesis de coordinación un lugar importante. De los cientos de compuestos de cobalto(III) que se han sintetizado, el material de partida ha sido alguna sal de cobalto(II), el ligante y algún agente oxidante¹

En la preparación de los compuestos de coordinación puede estar involucrado un metal de transición, pero no necesariamente. En este trabajo nos hemos concentrado en la síntesis de compuestos de coordinación con metales de transición y cinc. Resulta interesante situar la formación de complejos de los metales de transición dentro de un contexto de su química aún más general. A continuación se describirá brevemente la química descriptiva de los metales de transición.

2.2 Los metales de transición².

Los elementos de transición, se definen como aquellos elementos que forman al menos un ion con una subcapa d o f semillena. Esta definición, excluye tanto al Zn como al Sc. Estos dos metales no son transicionales en carácter, sólo presentan un estado de oxidación en sus compuestos, ambos muestran poca actividad catalítica y generalmente forman compuestos blancos.

Los átomos del bloque d se caracterizan por construcción interna de las subcapas d. La química de estos elementos está caracterizada por los electrones de estas capas.

2.2.1 Propiedades químicas de los metales de transición

La electronegatividad y la energía de ionización de los metales en la primera serie de transición se incrementa del Sc al Zn. En ese mismo sentido disminuye el carácter metálico de estos elementos. Lo anterior también se refleja en que se incrementan los potenciales redox al cruzar la serie.

Los elementos del bloque d y sus compuestos poseen un número de propiedades químicas características. Se resumen a continuación:

- Formación de compuestos intersticiales.
- Estados de oxidación variables.
- Paramagnetismo
- Formación de compuestos de coordinación
- Formación de compuestos coloridos
- Propiedades catalíticas

En este trabajo de tesis se emplearon los iones de los metales Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II). Por ello es importante esbozar brevemente la química general de éstos dentro del marco de la química transicional.

2.2.2 Química descriptiva del cobalto, níquel, cobre y cinc.

Cobalto

El cobalto es un metal blanco azulado con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^74s^2$. En sus compuestos, el cobalto puede existir en los estados de oxidación +2 ó +3. Los iones cobalto(II) existen en solución acuosa como iones hexaaquacobalto(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Son estables y de color rosa pálido.

La adición de hidróxido de sodio a una solución acuosa conteniendo este ion produce un precipitado azul de hidróxido de cobalto(II). Al añadir solución de amoníaco también se produce este precipitado. El precipitado se disuelve en un exceso de amoníaco formándose el ion hexaamincobalto(II), el cual es amarillo pálido.



A diferencia del cobalto(II), el ion cobalto(III) hidratado no es estable. Sin embargo puede estabilizarse por la presencia de ligantes fuertes como NH_3 y NO_2^- .

Níquel.

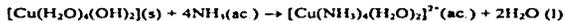
El níquel tiene la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Su estado de oxidación más estable es el +2, aunque se conocen compuestos de coordinación donde exhibe números de oxidación desde -1 hasta +4.³ Las soluciones acuosas de las sales de Ni(II) contienen el ion hexaaquaníquel(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Cuando una solución de amoníaco se añade a la solución que contiene estos iones, se precipita el hidróxido de níquel(II) como un sólido gelatinoso verde. Este precipitado se disuelve en un exceso de amoníaco debido a la formación de los iones hexaamminíquel(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. El níquel forma complejos tanto cuadrados como octaédricos y tetraédricos.

Cobre.

Es un metal brillante de color dorado. Posee una configuración $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. El cobre exhibe dos estados de oxidación en sus compuestos: +1 y +2. Los iones de cobre(II) existen en solución acuosa como iones complejos hexaacuocobre(II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Posee un color azul característico. Cuando se le añade hidróxido de sodio se produce un precipitado azul pálido de hidróxido de cobre(II) hidratado.



El hidróxido de cobre(II) hidratado es también producido si se utiliza solución de amoníaco como álcali. El hidróxido se disuelve con un exceso de amoníaco formando el complejo diaquatetramin, de color azul rey.



Si se agrega un exceso de ácido clorhídrico concentrado a una solución de iones Cu(II), se forma el complejo aniónico tetraclorocuprato(II), el cual es amarillo. Si se diluye, la solución se torna verde y finalmente azul debido a la formación de iones cobre(II) hidratados. El color verde resulta por la presencia de ambos, el complejo aniónico y el ion cobre(II) hidratado, azul en la solución.

El Cu(II) es utilizado para determinar la presencia de aldehídos y azúcares reductores.

Cinc.

El cinc tiene una estructura electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Este metal posee pocas de las propiedades de los otros metales del bloque d en la serie. Esto es debido a que los cinco orbitales 3d están completamente ocupados.

El cinc exhibe sólo un estado de oxidación en sus compuestos, el +2.

Es un metal relativamente reactivo. Uno de los compuestos más interesantes del cinc es el óxido de cinc, ZnO. El óxido de cinc es anfotérico. Reacciona con ácidos formando iones cinc.



Con álcalis, el óxido de cinc forma el complejo aniónico tetrahidroxozincato(II):

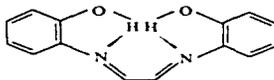


2.3 Características de los ligantes.

A continuación se describen las características fisicoquímicas de las moléculas ligantes empleadas en este trabajo de tesis

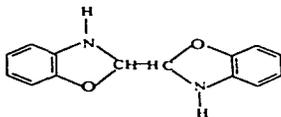
2.3.1 Acerca de la molécula ligante *cis*-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzoxacino[3,2-*b*] benzoxacina (L1).

En 1986, Tauer y colaboradores informaron la síntesis y caracterización de la molécula *cis*-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1,4]benzoxacino[3,2-*b*] benzoxacina (L1)^{4,5}. Inicialmente la condensación del α -aminofenol con glioxal (HCO-OCH) sugirió a los investigadores que se generaba la siguiente especie:

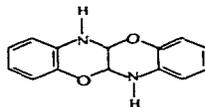


(1)

Sin embargo, estudios posteriores condujeron a los investigadores a proponer dos especies posibles para la reacción del glioxal con α -aminofenol.



(2)



(3)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear no permitió distinguir entre ambas moléculas propuestas. Estudios de rayos-X en monocristal establecieron la estructura definitiva como (3).

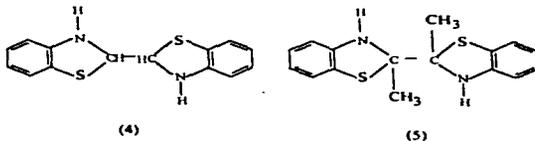
Estudios espectroscópicos posteriores, basados en la medición de las constantes de acoplamiento del satélite de ^{13}C en espectros de RMN^1H y mediante espectros de correlación bidimensional ^{13}C - ^1H se pudo caracterizar los compuestos heterocíclicos de condensación de pseudoefedrina y efedrina con glioxal respectivamente, los cuales resultaron ser oxacinas y bisoxazolidinas. Fue de importancia para este estudio espectroscópico el conocimiento de la estructura del producto de condensación del glioxal con el *o*-aminofenol (3).

El hecho de que compuestos con estructura tipo bisoxazolidina (como 2) se isomericen en solución, o durante purificaciones cromatográficas a estructuras del tipo *cis*-oxacinoxacina (como 3) provee evidencia de que estos últimos son los compuestos bicíclicos termodinámicamente favorecidos.

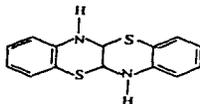
Además, se han llevado a cabo estudios de estabilidad fotoquímica de este ligante en disolución encontrándose que el tipo de productos de la fotoxidación (bibenzoxazol, [1, 4]benzoxacino[3, 2-*b*][1, 4]benzoxacina, etc.) presenta una dependencia con respecto a la longitud de onda irradiada*.

2.3.2 Acerca de la molécula ligante *cis*-5a, 6, 11a, 12-tetrahidro[1, 4]benzotiazino[3, 2-*b*]benzotiazina (LII)

La condensación de glioxal o de 2, 3-butanodiona con *o*-aminiofenol ha producido 2, 2'-dibenzotiazolinas (4 y 5).



La reacción del *o*-aminiofenol con exceso de glioxal en metanol produce exclusivamente (4), 2, 2'-dibenzotiazolina.



(6)

Por otro lado si la reacción se lleva a cabo en cloroformo como medio disolvente, se obtiene una mezcla 60-40% de (4) y (6). Inicialmente los investigadores concluyeron que los datos de las espectroscopias UV, IR y RMN no permitían una distinción definitiva entre las estructuras dibenzotiazolina (tipo 4) y benzotiazino-benzotiazina (tipo 6). Para lograr la diferenciación espectroscópica entre estos dos productos, se llevó a cabo la observación de las constantes de acoplamiento de los satélites de ^{13}C debidos al acoplamiento de los protones de la fusión anular y el isótopo de ^{13}C lo cual, ya se había realizado previamente en la caracterización de los compuestos isoméricos de oxacinoxacina y bisoxazolidinas. Se obtuvo la asignación completa de los espectros de ^1H y ^{13}C , inicialmente indistinguibles, mediante la espectroscopia de correlación bidimensional carbón-proton⁷.

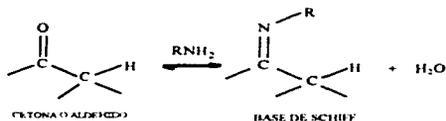
La difracción de rayos-X en monocristal de los compuestos 4 y 6 permitió determinar definitivamente la estructura de estos.

Adicionalmente a la caracterización definitiva de LII, se ha determinado la entalpía de combustión para este compuesto y para LI con el fin de determinar el efecto energético ocasionado al cambiar dos átomos de azufre por dos átomos de oxígeno en los anillos de seis miembros encontrándose que dicho proceso, en fase gaseosa y en condiciones estándar de presión y temperatura, es exotérmico, con un valor de $-(-30.46)$ kJ/mol⁸.

2.4 Estudios previos con metales de transición.

Como ya se mencionó, anteriormente se creía que el producto de la condensación entre el glioxal y el *o*-aminofenol era la dibenzoxazolina³.

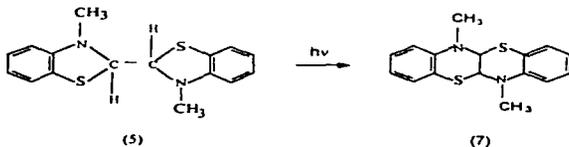
La obtención de este producto ha representado frecuentemente una ruta colateral indeseable cuando se ha pretendido obtener la correspondiente base de Schiff (1) Recuérdese que las aminas RNH₂ experimentan adición nucleofílica a los aldehidos y las cetonas para producir iminas o bases de Schiff⁷



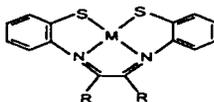
La solución a dicho problema propuesta por el mismo Schiff en 1869 consiste en preparar la base de Schiff en la forma de quelato haciendo reaccionar el complejo metálico, de alguno de los materiales de partida, con el otro. Numerosos sistemas macrociclos se han preparado por la formación de enlaces imina mediante dicho método¹⁰.

Más aún, la supuesta molécula obtenida de 2,2'-dibenzoxazolina con algunos cationes metálicos (como Zn²⁺) puede isomerizarse a la correspondiente base de Schiff, coordinándose entonces al metal¹¹

Por el contrario, el producto de reacción obtenido en la condensación del *N*-metil-2-aminotiofenol y glioxal en la relación molar (2.1), no es el compuesto análogo a LII sino una benzotiazolina que si se irradia se isomeriza a la benzotiaco-benzotiacoína correspondiente⁴



Se ha informado en la literatura que el Zn(II) y el Cd(II) forman complejos con (4) y (5) a través de la correspondiente base de Schiff y no de la benzotiazolina.



M = Zn^{2+} , Cd^{2+}

a) R = H

b) R = CH_3

(8)

Estos compuestos han resultado de utilidad sintética pues al reducirse el grupo imino coordinado al metal con $NaBH_4$, a la correspondiente amina se han logrado aislar agentes quelatantes del tipo aminomercapto, removiendo posteriormente el ion metálico¹²

Hasta la fecha, no se han informado en la literatura compuestos de coordinación de metales de transición con los ligantes I.I y L.II

3.- Objetivos.

- Sintetizar y caracterizar química y espectroscópicamente compuestos de coordinación de LI y LII con los metales Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).
- Determinar los sitios de coordinación de los ligantes.
- Estudiar la conformación adoptada por los anillos en los compuestos.

4.- Resultados y discusión.

4.1 Caracterización de los ligantes.

Se utilizaron como ligantes los compuestos LI y LII cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 1. Se caracterizaron mediante espectroscopia I.R., RMN¹³C y análisis elemental. Se presenta en la tabla 1 la asignación de las bandas que aparecen en el espectro de I.R.¹¹, en la tabla 2 la asignación para los espectros de RMN¹³C y en la figura 2 la numeración de los carbonos.

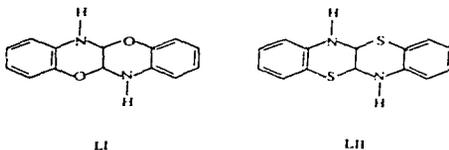
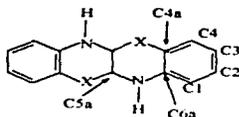


Figura 1.

GRUPO FUNCIONAL (vibración)	Frecuencia de vibración Número de onda (cm ⁻¹)	OBSERVADO(LI) (cm ⁻¹)	OBSERVADO(LII) (cm ⁻¹)
N-H <i>st</i>	3450-3300	3378	3408 y 3378
C-N <i>st</i>	1600-1500	1610	1584
C-H <i>st</i>	3000-2840	2930	2962
arC-H <i>st</i>	3080-3030	3050	3040
arC-C	1625-1475	1500	1494
<i>o-di-</i>	770-735	740	744
infrarrojo	2000-1600	poco intenso	poco intenso
C-O-C <i>st as</i>	1310-1000	1214 y 1146	-
C-S <i>st</i>	710-570	-	710 y 674

Tabla 1. Asignación de bandas en I.R.-medio de los ligantes.



X = O (LI), S (LII)

Figura 2.

Carbón	Ligante LI (ppm)	Ligante LII (ppm)
C1	114.9	115.8
C2	122.1	124.7
C3	120.6	118.9
C4	117.1	126.6
C4a	141.5	116.3
C5a	75.9	53.1
C6a	128.5	137.6

Tabla 2. Desplazamientos químicos en RMN¹³C para las molécula ligantes LI y LII.

Se esperan siete señales en el espectro RMN¹³C de las moléculas LI y LII pues de los catorce átomos de carbón que constituyen a cada una sólo siete son distintos entre si (ver figura 2).

Se muestran a continuación los espectros de I.R.-medio de los ligantes y de RMN¹³C de LII el cual es muy similar al de LI.

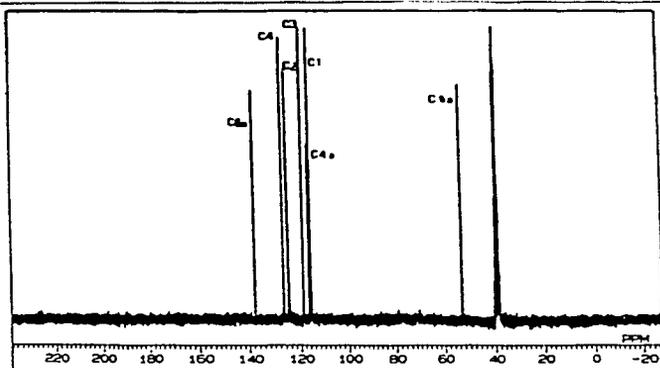


Fig. 3. Espectro de RMN^{13}C de L11

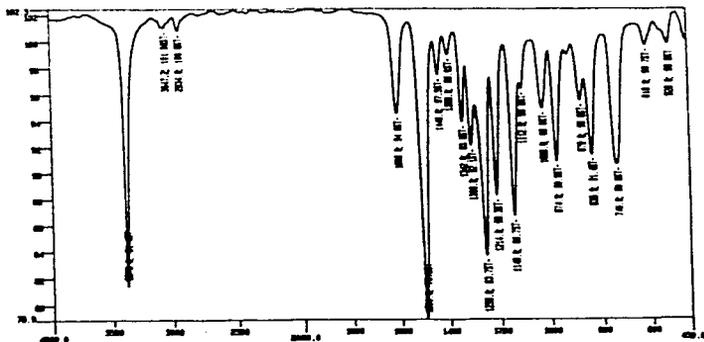


Fig. 4. Espectro de I.R.-medio L1

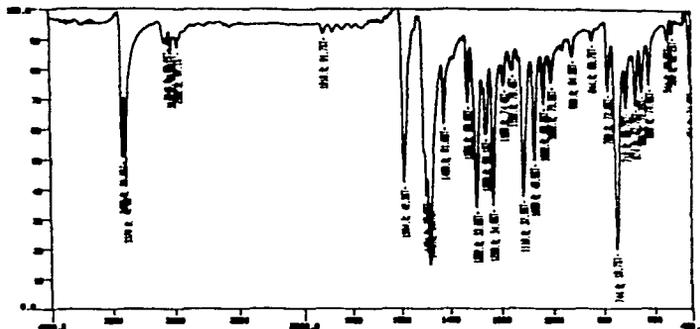


Fig. 5. Espectro de IR.-medio LII

4.2 Caracterización de los compuestos de coordinación.

A continuación se describen los resultados obtenidos en el estudio de la interacción de LI y LII con los iones metálicos Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)

4.2.1 Compuestos de cobalto(II).

Los análisis elementales de los compuestos obtenidos de Co(II) a partir de los cuales se proponen fórmulas mínimas, se condensan en la tabla 3. Se presenta el valor encontrado de momento magnético para cada compuesto obtenido y la geometría inferida a partir de su espectro electrónico de absorción en la región UV-VIS

FÓRMULA PROPUESTA	ANÁLISIS ELEMENTAL (CALC.)	μ_{ef} (NIB)	GEOMETRÍA
Co(LI) ₂ Cl ₂ ·CH ₃ CN (1)	%C= 61.60 (65.10) %H= 4.49 (5.22) %N= 10.71 (10.50)	4.38 3e	Tetraedro
Co(LI) ₂ Cl ₂ ·0.5EtOH (2)	%C= 63.57 (61.46) %H=5.01 (4.61) %N= 10.26 (10.06)	4.92 3e	Tetraedro
Co(LII) ₂ Cl ₂ ·2CH ₃ CN (1)	%C= 53.49 (50.79) %H=3.49 (4.00) %N= 8.82 (11.11) %S=14.49 (16.95)	5.34 3e	Tetraedro
Co(LII) ₂ Cl ₂ · 1.2EtOH (2)	%C=49.56 (50.00) %H=3.30 (4.20) %N=7.99 (7.70) %S=14.92 (17.79)	5.50 3e	Tetraedro

- (1) Acetonitrilo
(2) Etanol

Tabla 3. Análisis elemental de los compuestos de cobalto.

4.2.1.1 Caracterización del compuesto $\text{Co}(\text{L.I})_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

El análisis elemental para este compuesto concuerda con la fórmula mínima siguiente $\text{Co}(\text{L.I})_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Se observan desviaciones en los porcentajes elementales teóricos debido a que no se aisló un producto totalmente puro. Se buscaron las condiciones adecuadas para lograr dicha purificación siendo la cromatografía en columna (utilizando sílica como soporte), aparentemente un método adecuado. Sin embargo, mediante ese método no se logra recuperar el compuesto de coordinación del adsorbente. De ahí las desviaciones porcentuales observadas por un exceso de ligante sin reaccionar.

El espectro infrarrojo-medio indica que el ligante se encuentra presente en la molécula ya que se observa un patrón de absorción similar al del ligante L.I puro. Los sitios de coordinación más probables para las moléculas ligantes utilizadas son los grupos amino.

Para el compuesto $\text{Co}(\text{L.I})_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, se observa que la banda de absorción correspondiente a ν N-H st en la molécula de L.I se desdobra y una de las bandas de absorción se desplaza a mayor energía. Se trata de las bandas alrededor de 3380 cm^{-1} en el espectro del complejo (ver también tabla 1). Además, se observa un desplazamiento a mayor número de onda en la banda de vibración asignada ν N-H st de 1606 cm^{-1} en el ligante puro a 1610 cm^{-1} en el complejo.

Del mismo espectro IR-medio para el complejo, se observa que la molécula L.I no se coordinó al centro de $\text{Co}(\text{II})$ a través de los grupos éter (ver figura 1) ya que las bandas asignadas para la vibración C-O-C st así permanecen prácticamente sin cambios de posición, forma e intensidades relativas con respecto a las mismas bandas para L.I puro.

El momento magnético de este compuesto indica la presencia de un ion cobalto(II) con tres electrones desapareados.

La espectroscopia UV-VIS nos ha conducido a proponer para este compuesto una geometría tetraédrica. Sin embargo, el espectro es complicado ya que presenta una banda muy amplia debida a transferencia de carga L \rightarrow M, que abarca hasta la región visible del espectro. Para un compuesto de $\text{Co}(\text{II})$ tetraédrico se esperan tres transiciones electrónicas permitidas por espín siendo solo observables en la región UV-VIS dos de ellas (tabla 4).

FRECUENCIA DE ABSORCIÓN	TERMINOS
ν_1 Hacia la región infrarroja media	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{1g}$
ν_2 Hacia la región infrarroja cercana	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{1g}$
ν_3 Hacia la región visible	${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{1g}$

Tabla 4. Transiciones electrónicas para Co(II) tetraédrico.

Del espectro UV-VIS, se observa una banda ancha con un máximo aproximadamente en 500 nm la cual proponemos corresponde a ν_1 . La banda correspondiente a ν_2 parece ser compleja, se propone que en realidad está desdoblada en dos bandas. Los máximos que la constituyen se encuentran alrededor de 1000 nm y 1580 nm. La banda de absorción ν_3 no se observa en el espectro. El máximo que se observa a menor longitud de onda corresponde a una banda de transferencia de carga.

Se realizó el análisis termogravimétrico de este compuesto. El interés en este tipo de análisis se debe a que al someter a un calentamiento controlado una muestra de un compuesto de coordinación, se observan pérdidas en peso a diferentes intervalos de temperatura antes de que el compuesto se descomponga, así se espera encontrar pérdidas en masa a temperaturas bajas debido a la volatilización de las moléculas de disolvente de cristalización, y pérdidas en masa más significativas a mayores temperaturas debido a que las moléculas coordinadas al centro metálico se pierden.

El compuesto $\text{Co}(\text{LI})_2\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{CN}$ para el cual se espera un peso molecular promedio de 1110.4 g/mol a una temperatura de 115.2°C, presenta una pérdida en peso del 2.44% lo cual es muy aproximado con la pérdida en masa esperada del 3.5% correspondiente a una molécula de acetonitrilo de cristalización.

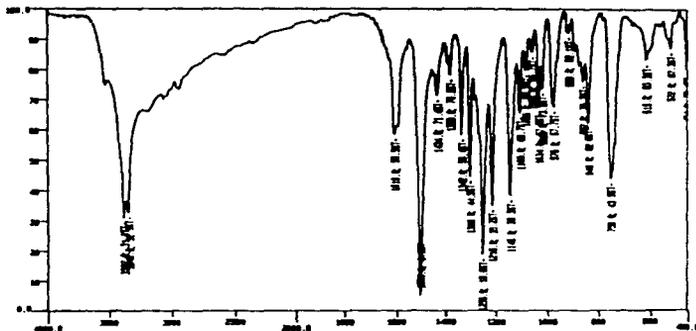


Fig. 6. Espectro de IR-medio $\text{Co}(\text{LI})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

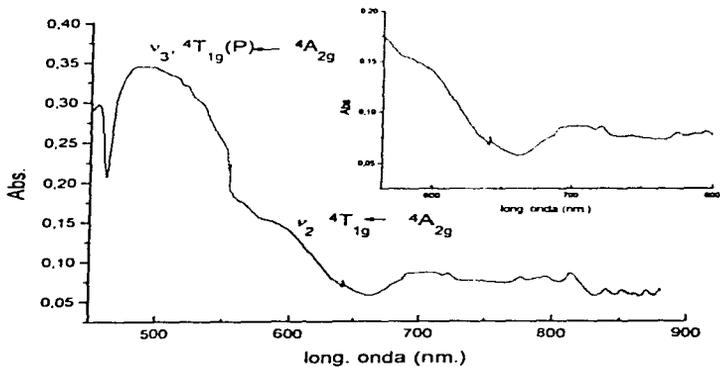


Fig. 7. Espectro de UV-VIS $\text{Co}(\text{LI})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

4.2.1.2 Caracterización del compuesto $\text{Co}(\text{LI})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{EtOH}$.

El análisis elemental de este compuesto se ajusta con la fórmula mínima $\text{Co}(\text{LI})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{EtOH}$. Como en el caso anterior ya discutido, existe divergencia respecto a los valores porcentuales teóricos de los elementos por la presencia de ligante sin reaccionar.

El espectro I.R.-medio de este compuesto presenta las mismas bandas, con los mismos desplazamientos debidos a su coordinación al centro metálico, que el compuesto anteriormente analizado. Es de hacerse notar que el compuesto anterior de cobalto y el aquí discutido, presentan fórmulas mínimas muy semejantes excepto por las moléculas de disolvente de cristalización. En el compuesto anterior se consideraron moléculas de cristalización de acetonitrilo y en este caso de etanol. Es de esperarse que se trate prácticamente del mismo compuesto. Los espectros de infrarrojo así lo confirman. De la misma manera que para el compuesto anterior, el análisis de susceptibilidad magnética indica la presencia de un ion paramagnético. El cálculo del momento magnético indica que existen tres electrones desapareados en este metal acorde con su configuración electrónica d^7 .

El espectro de absorción UV-VIS, es muy similar al presentado por $\text{Co}(\text{LI})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. De este espectro también hemos concluido que se puede tratar de una especie con geometría tetraédrica.

4.2.1.3 Caracterización del compuesto $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

El espectro infrarrojo-medio de este compuesto, presenta un patrón complejo al compararse con el de la molécula LII. Para facilidad de interpretación se condensan los resultados en la siguiente tabla

GRUPO FUNCIONAL	OBSERVADO(LII) (cm^{-1})	OBSERVADO $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (cm^{-1})
N-H st	3408 y 3378 (bandas finas e intensas)	3398 (banda ancha y poco intensa)
N-H δ	1584 (fina e intensa)	1578 y 1564 (poco intensa)
C-H st	2962 (muy poco intensa)	2962 (muy poco intensa)
ar C-H st	3040 (muy poco intensa)	3082 (banda fina de intensidad media)
o-di-	744 (banda fina y muy intensa)	762 (banda fina y muy intensa)
C-S st	710 y 674(poco intensas)	728 y 702 (poco intensas)

Tabla 5. Asignación de bandas en I.R. medio de $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Es bien sabido que cuando disminuye la simetría de una molécula, cambia el espectro vibracional de ésta y en consecuencia cambia el número de bandas de absorción que inicialmente presentaba. En el caso aquí estudiado, proponemos que la simetría de la molécula es distinta del ligante, dado que este actúa como ligante bidentado hacia el centro metálico de cobalto.

El ligante está presente, probablemente coordinándose al metal a través de los dos grupos amino que contiene. Obsérvese que aumenta la energía para la vibración de alargamiento del enlace N-H en la molécula ya coordinada lo cual es una fuerte evidencia de su coordinación.

La medida de susceptibilidad magnética muestra que el ion $\text{Co}(\text{II})$ no cambió en su estado de oxidación ya que encontramos una especie química paramagnética con tres electrones no apareados.

El análisis espectroscópico del compuesto en la región UV-VIS nos ha conducido a proponer que se trata de un compuesto en el que el ion cobalto(II) se encuentra en un ambiente tetraédrico (ver espectro)

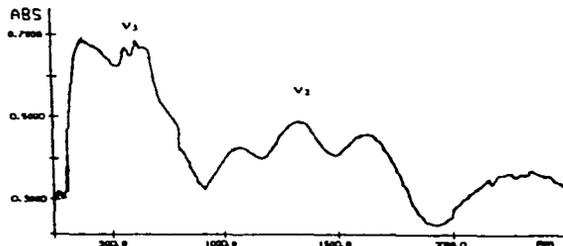


Fig. 9. Espectro UV-VIS $\text{Co}(\text{LID})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Como típicamente ocurre con los espectros electrónicos de absorción de cobalto(II) con geometría tetraédrica, se observan las siguientes transiciones electrónicas.

Transición electrónica	Frecuencia observada (obtenidas en el centro)
$v_1 \leftarrow T_{1g} \leftarrow {}^4A_{1g}$	1440 nm
$v_2 \leftarrow T_{1g} (P) \leftarrow {}^4A_{1g}$	600 nm

Tabla 6. Transiciones electrónicas observadas para $\text{Co}(\text{II})$ tetraédrico.

La banda correspondiente a v_2 es multicomponente ya que está constituida por tres bandas. Este tipo de espectros ocurren cuando la geometría presente no es la ideal. Es decir, se trata de un tetraedro distorsionado, de menor simetría, por lo cual, si recurrimos a un modelo simple del enlace de coordinación, como el modelo del campo cristalino para

explicar lo anterior, encontraríamos que los orbitales atómicos d no se separan en dos conjuntos bien identificados sino que cambia el desdoblamiento por uno más complejo lo que permite varias transiciones electrónicas, por lo que se obtiene una banda multicomponente.

Lo mismo debe ocurrir con la transición asignada como ν_1 que se observa como una banda distorsionada. El máximo que se observa a menor longitud de onda (aproximadamente en 340 nm) corresponde a una banda de transferencia de carga

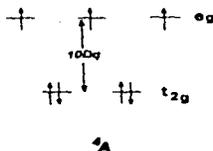


Fig. 10. Desdoblamiento del campo cristalino para un ion d^7 en un ambiente tetraédrico

En base a las evidencias que se tienen se pueden proponer las siguientes fórmulas para un ion cobalto(II) rodeado por dos grandes moléculas en un ambiente tetraédrico. Bien podría ocurrir lo siguiente:



Fig. 11. Propuestas estructurales del compuesto de $Co(II)$ y LII .

Probablemente la primera de las dos estructuras que se muestran en la figura 11 sea la más favorecida en base a las evidencias espectroscópicas aquí discutidas. No se determinó la conductividad eléctrica dado que el compuesto se descompone en solución.

4.2.1.4 Caracterización del compuesto $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 1.2\text{EtOH}$.

Como en el caso de los dos primeros compuestos de coordinación de $\text{Co}(\text{II})$ con el ligante LI analizados anteriormente, los compuestos obtenidos con el ligante LII en diferentes medios, presentan fórmulas mínimas muy semejantes entre si

GRUPO FUNCIONAL	OBSERVADO $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (cm^{-1})	OBSERVADO $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 1.2\text{EtOH}$ (cm^{-1})
N-H st	3398 (banda ancha y poco intensa)	3400 (banda ancha y poco intensa)
N-H δ	1578 y 1564 (poco intensa)	1610-1564 (varias bandas pequeñas poco intensas)
C-H st	2962 (muy poco intensa)	2996 (muy poco intensa)
arC-H st	3082 (banda fina de intensidad media)	3084 (banda fina de intensidad media)
o-di-	762 (banda fina y muy intensa)	762 (banda fina y muy intensa)
C-S st	728 y 702 (poco intensas)	728 y 702 (poco intensas)

Tabla 7. Asignación de bandas en I.R. medio de $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 1.2\text{EtOH}$.

Las consideraciones expuestas en la discusión del espectro IR -medio del compuesto $\text{Co}(\text{LII})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ son las mismas que para este compuesto porque se observa básicamente el mismo patrón de absorción en el infrarrojo para ambos compuestos. El análisis elemental de este compuesto es muy bueno comparado con el calculado teóricamente (ver los porcentajes de carbono en la tabla 3). La determinación de susceptibilidad magnética indica que el estado de oxidación del ion $\text{Co}(\text{II})$ permanece inalterado. También se trata de un compuesto paramagnético.

El espectro UV-VIS de este compuesto es muy similar al del compuesto con fórmula mínima $\text{Co}(\text{LI})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Se infiere del mismo una especie con geometría tetraédrica distorsionada. Las posiciones de las bandas observadas en este compuesto se condensan en la tabla 8

Transición electrónica	Frecuencia observada
$v_2 \ ^4T_{1g} \leftarrow \ ^4A_{1g}$	1400 nm
$v_1 \ ^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow \ ^4A_{1g}$	600 nm

Tabla 8. Transiciones electrónicas observadas para $\text{Co}(\text{II})$ tetraédrico.

Las consideraciones básicas para la explicación del espectro de este compuesto, son las mismas para el espectro del compuesto $\text{Co}(\text{LI})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ pues ambos son muy parecidos.

El análisis termogravimétrico para este compuesto presenta una pérdida en peso del 7.8% a una temperatura de 120.04 °C. El peso molecular esperado para este compuesto es de 729.1 g/mol. La salida de la red cristalina de 1.2 moles de etanol, contribuye con una pérdida de peso de un 7.7% del peso molecular teórico.

4.2.2 Compuestos de níquel(II).

De los cuatro experimentos que se realizaron con este metal, solamente se obtuvo un compuesto de coordinación con el ligante LI en acetonitrilo como disolvente. En etanol, este ligante no se coordina con el metal en el tiempo de reacción empleado. La misma inercia se observa frente al ligante LI.

FÓRMULA PROPUESTA	ANÁLISIS ELEMENTAL (CALC.)	μ_{ef} (MB)	GEOMETRÍA
$\text{Ni}(\text{LI})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	%C= 55.20(53.54) %H= 4.42(4.17) %N= 8.68(8.92)	diamagnético.	CUADRADO

Tabla 9. Análisis elemental del complejo obtenido de $\text{Ni}(\text{II})$ con LI en acetonitrilo.

4.2.2.1 Caracterización del compuesto $Ni(LI)_2Cl_2 \cdot H_2O$.

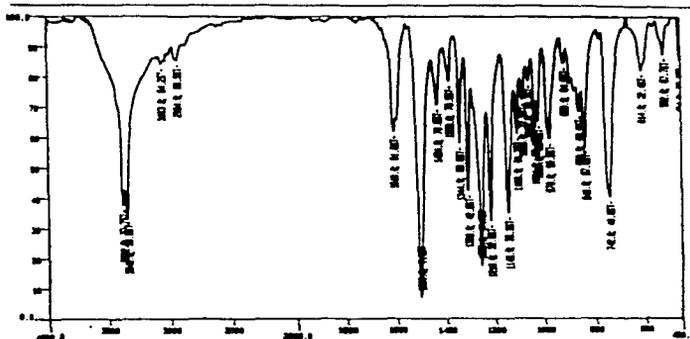
El análisis elemental nos ha conducido a proponer una estequiometría para el compuesto obtenido de 1:2 (metal-ligante). La diferencia en los valores del análisis elemental entre los datos calculados y los encontrados para este compuesto se pueden explicar mediante la presencia de LI sin reaccionar.

Se repitió la síntesis de este compuesto utilizando cloruro de níquel (II) hidratado para ver si era reproducible el experimento sin utilizar sales anhidras. Se concluyó que se aísla el mismo compuesto por espectroscopia de infrarrojo y de UV-VIS.

El espectro IR -medio del complejo aislado es semejante al del ligante LI pero se observan las siguientes diferencias. Disminuye la intensidad de la banda de vibración N-H (banda fina entre $3500-3000\text{cm}^{-1}$) en el compuesto de coordinación respecto a la misma en el ligante puro. Obsérvense, de los espectros IR de LI y del compuesto de coordinación de níquel (se presenta más adelante), como la banda de absorción ν C-C arom en 1500cm^{-1} permanece sin cambio. Lo anterior puede deberse a que se están sumando las intensidades de la vibración N-H tanto del ligante LI sin reaccionar como la del compuesto de coordinación. Otra banda que presenta un cambio apreciable de posición e intensidad es la de la orto sustitución anular. Inicialmente presente para el ligante LI puro en aproximadamente 740cm^{-1} , cambia su frecuencia de vibración a 746cm^{-1} en el espectro del compuesto lo cual sugiere que la energía en la vibración de estiramiento del anillo orto sustituido se incrementa por la coordinación del sustituyente amino ahí presente con el metal. Las bandas debidas a la vibración C-O-C no cambian ni su posición (aproximadamente en 1214 y 1146cm^{-1}) ni sus intensidades relativas en el espectro del compuesto $Ni(LI)_2Cl_2 \cdot H_2O$ por lo cual, nuevamente se infiere que no hay coordinación por el grupo funcional éter.

Se propone una bicoordinación del ligante al metal en este compuesto de níquel el cual probablemente presenta geometría cuadrada.

En virtud de que se trata de un ion metálico con configuración electrónica d^8 diamagnético, se concluye que la geometría debe de ser cuadrada.

Fig. 12. Espectro L.R.-medio $\text{Ni(Li)}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

De la literatura se sabe que los compuestos de níquel que presentan una geometría cuadrada generalmente son de color rosa, anaranjado o amarillos. Típicamente estos complejos presentan una banda única entre $18,000\text{-}25,000\text{ cm}^{-1}$ (555 y 400 nm) de intensidad generalmente entre $50\text{-}500\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ además de una segunda banda de transferencia de carga entre $23,000\text{-}30,000\text{ cm}^{-1}$ (430 y 330 nm)¹⁴

Frecuencia	Términos espectroscópicos de la transición
ν_1 (550-400 nm)	${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1E_g$

Tabla 10. Términos de la transición electrónica para Ni(II) cuadrado.

El espectro electrónico de este compuesto presenta un máximo aproximadamente en 445 nm y una banda de transferencia de carga hacia el ultravioleta

Una propuesta plausible respecto al problema estructural que plantean los resultados obtenidos, puede ser una estructura como la que se observa a continuación

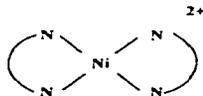


Fig. 13. Propuesta estructural del complejo cuadrado de Ni(II) y L1.

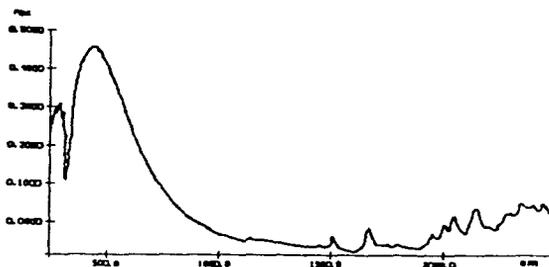


Fig. 14. Espectro UV-VIS Ni(L1)₂Cl₂·H₂O

Se propone que los dos ligandos actúen bidentadamente hacia el centro metálico. Si ocurriera el enlace cloro-níquel(II) probablemente no se explicaría la geometría cuadrada, pues el cloruro es un ligante de campo débil. Por lo tanto, estaría favorecida la geometría tetraédrica.

En solución, el compuesto de Ni(II) cambia de geometría cuadrada a octaédrica. En consecuencia, no se obtuvo el espectro de RMN¹³C.

4.2.3 Compuestos de cobre(II).

4.2.3.1 Reacciones con L.I.

Los espectros de UV-VIS e I R medio poco definidos, podían explicarse suponiendo que los compuestos obtenidos por la reacción de CuCl_2 anhidro y L.I eran estructuras poliméricas. Los espectros de I R en la región media presentan dos amplias bandas de absorción en los intervalos de número de onda entre $3500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ y entre $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Uno de los compuestos obtenidos en etanol resultó ser diamagnético por lo cual se pensó que había ocurrido la reducción del centro metálico de cobre(II) a cobre(I) o la formación de una especie que presenta un acoplamiento antiferromagnético cobre(II)-cobre(II). Obtuvimos el espectro de RMN^{13}C de este compuesto observándose en él un número de bandas de absorción que no coincidieron con los de L.I. Por tanto, concluimos que la naturaleza del ligante en estos compuestos se modificó y los datos obtenidos no son los óptimos para concluir sobre lo ocurrido. Requerimos de un cristal lo cual no fue posible. La determinación de peso molecular de los compuestos reveló que no se trata de moléculas poliméricas. Los valores obtenidos fueron de 538 g/mol y de 558 g/mol para los compuestos aislados de acetonitrilo y de etanol respectivamente.

En el espectro de UV-VIS de estos compuestos solo aparece una banda ancha en el intervalo $1500\text{-}500\text{ nm}$, por lo que es difícil concluir respecto a la geometría que poseen.

4.2.3.2. Reacciones con L.II.

Como en el caso de los compuestos de cobre(II) con L.I, se obtuvieron productos de descomposición en la reacción de este metal con L.II. En estos compuestos no se propuso la formación de polímeros sin embargo se obtuvo un compuesto con propiedades diamagnéticas por lo que se pensó en la reducción a Cu(I) . Se obtuvo el espectro de RMN^{13}C observándose únicamente tres bandas de absorción en 122.7 ppm , 125.4 ppm y 125.8 ppm de origen desconocido por lo que concluimos que el ligante se descompuso en las condiciones empleadas. El espectro de reflectancia difusa de los compuestos obtenidos con L.II, presenta una banda muy ancha lo que no permitió ninguna asignación geométrica. Una hipótesis de lo que pudo ocurrir al ligante L.II en presencia de Cu(II) se resume en la figura 15.

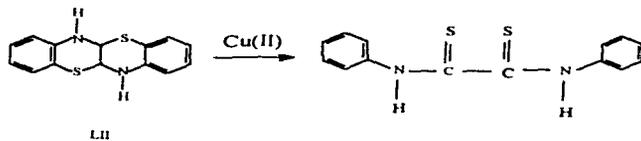


Fig. 15. Hipótesis de la descomposición de LII en presencia de Cu(II)

4.2.4 Compuestos de zinc(II).

A continuación se resumen los resultados del análisis elemental para los experimentos realizados con este metal. Nuevamente, como en los compuestos estudiados anteriormente, se proponen fórmulas mínimas para estos.

El ion Zn(II) es una especie diamagnética pues los orbitales de valencia $3d$ en este se encuentran llenos.

FÓRMULA PROPUESTA	ANÁLISIS ELEMENTAL (CALC.)
Zn(LI) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O (1)	%C= 53.31(52.98) %H= 4.14 (4.13) %N= 8.79(8.83)
Zn(LI) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O (2)	%C= 59.97(60.31) %H=4.75(4.52) %N= 10.08(10.05)
Zn(LII) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O (1)	%C= 48.54(48.11) %H= 3.05(3.75) %N= 8.21(8.01) %S=14.83(18.34)

- (1) Acetonitrilo
(2) Etanol

Tabla 11. Análisis elemental de los complejos de Zn(II).

4.2.4.1 Caracterización del compuesto Zn(LI)₂Cl₂·2H₂O

En el espectro de I.R.-medio se observan las bandas de vibración del ligante. Sin embargo, no resultó de mucha utilidad para determinar los sitios de coordinación del ligante ya que no se observan cambios en las posiciones de las bandas.

Sin embargo es importante esta espectroscopia ya que se observa que el ligante está presente y completo. La única banda nueva que aparece en el espectro infrarrojo-medio de este compuesto es aquella alrededor de los 3500 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento del grupo O-H del agua presente.

Se obtuvo el espectro de RMN ^{13}C para este compuesto (fig. 17). Se anexa una tabla con los desplazamientos químicos observados en este compuesto (ver también tabla)

Carbón	Ligante LI (ppm)	Zn(LI) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O (ppm)
C1	114.9	114.2
C2	122.1	121.4
C3	120.6	118.6
C4	117.1	116.0
C4a	141.5	141.3
C5a	75.9	75.3
C6a	128.5	130.1

Tabla 12. Desplazamientos químicos en RMN ^{13}C de Zn(LI)₂Cl₂·2H₂O.

Este espectro de resonancia corrobora la observación en el infrarrojo de que el ligante está presente y completo

Si la molécula actuara como ligante monodentado, sería de esperarse que se perdiera la equivalencia química de los carbonos de los dos anillos de LI(C1,C2,C3,C4,C4a y C6a) y de los carbonos de la fusión (C5a) por lo cual el espectro resultaría más complejo, con 14 señales, una para cada átomo de carbono

Sin embargo, la equivalencia química se conserva lo cual sólo puede explicarse proponiendo que el ligante actúe como quelato bidentado alrededor del átomo de Zn

Se observa que todas las señales de los carbonos aromáticos se desplazan a más alto campo como consecuencia de un desplazamiento de la densidad electrónica alrededor de los núcleos de cada átomo de carbón. Obsérvese que sólo el átomo de carbono enlazado directamente al nitrógeno (C6a) se desplaza hacia más bajo campo lo cual sugiere que es en ese átomo de carbono donde se observan los efectos sobre la densidad electrónica retirada del anillo debido al enlace nitrógeno-metal que probablemente polariza más aún el enlace C-N. El carbono cede densidad electrónica hacia el nitrógeno lo cual es lógico si se supone una coordinación de la molécula ligante por el nitrógeno

Cuando se comporta como quelato el ligante, se forma un anillo de cinco miembros entre el ligante coordinado y el metal. Es interesante recordar que la formación de anillos de cinco miembros en un quelato, representa una fuerza directriz en la formación y estabilidad de éstos¹⁶.

Respecto a la geometría de este compuesto, sólo un estudio de difracción de rayos X de monocristal puede dar confirmación a las hipótesis. Como generalmente ocurre con los compuestos de Zn, la geometría probablemente es tetraédrica. Debe considerarse que los compuestos tetraédricos están favorecidos para iones metálicos que posean una configuración de gas pseudonoble $(n-1)d^{10}ns^0np^0$ como el ion Zn^{2+} y con ligantes voluminosos¹⁷.

La única estructura que cumple con las observaciones es la siguiente:

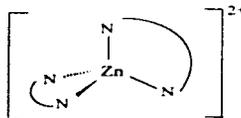


Fig. 16. Posible estructura del complejo $Zn(LI)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$.

Se obtuvo el termograma de este compuesto corroborando nuestras hipótesis de la existencia de dos moléculas de agua de cristalización (fig 18).

El peso molecular calculado es de 652.4 g/mol. La pérdida porcentual en masa de este compuesto por la salida de las dos moles de agua de cristalización es de 5.5%. Experimentalmente se obtuvo una pérdida del 5.43% en peso a una temperatura de 43-27°C.

4.2.4.2. Caracterización del compuesto $Zn(LI)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$.

El espectro de IR. de este compuesto presenta todas las bandas de absorción que se encuentran en el ligante puro y adicionalmente una en 3500 cm^{-1} asignada a la vibración O-H de estiramiento probablemente debida al agua de cristalización. Este espectro es idéntico al analizado del compuesto $Zn(LI)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$.

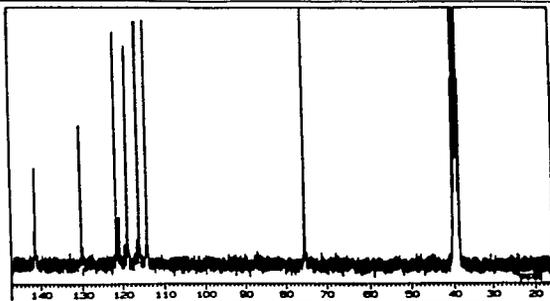


Fig. 17. Espectro RMN¹³C Zn(Li)₂Cl₂·2H₂O

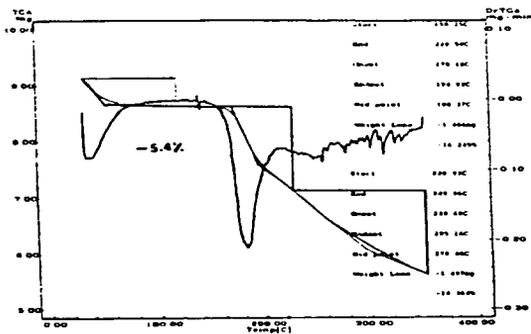


Fig. 18. Termograma de Zn(Li)₂Cl₂·2H₂O

Como en el caso anterior, la caracterización de este compuesto se hizo por RMN¹³C. A continuación se presentan condensados los desplazamientos químicos obtenidos para este compuesto.

Carbón	Ligante LI (ppm)	Zn(I.I) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O (ppm)
C1	114.9	114.7
C2	122.1	121.4
C3	120.6	118.6
C4	117.1	116.0
C4a	141.5	141.3
C5a	75.9	75.3
C6a	128.5	130.1

Tabla 13. Desplazamientos químicos en RMN¹³C.

Se observa que los valores obtenidos de desplazamientos químicos de este complejo son idénticos a aquellos del compuesto de cinc(II) anteriormente estudiado.

Nuevamente se observa que el ligante permanece completo después de la reacción bajo estas condiciones.

El análisis elemental sugiere que hay cuatro moléculas de LI por cada ion metálico, pero el espectro de RMN¹³C de este complejo de Zn(II) indica que el ligante está actuando como quelato bidentado ya que su espectro de RMN¹³C sólo presenta siete bandas (ver tabla 13) lo que significa que la simetría de la molécula ligante permanece igual después de coordinarse. Se propone entonces que en ambas condiciones de reacción (acetónitrilo y etanol), se aisló el mismo compuesto de Zn(II), probablemente tetraédrico, con dos ligantes LI coordinados al centro metálico. El análisis elemental indica que este compuesto no es puro.

4.2.4.3 Caracterización del compuesto Zn(I.I)₂Cl₂·2H₂O.

La herramienta que nos ha sido más útil para estudiar el compuesto obtenido ha sido la RMN¹³C por ser el Zn(II) diamagnético.

Sin embargo la espectroscopia IR demostró que LI.II no permanece igual después de concluir la reacción en ambos disolventes de reacción usados.

Entre 122-127 ppm se observan cuatro tipos de carbonos. Esa región de desplazamiento químico está asociada a carbonos de tipo aromático. También se observa que ha

desaparecido la señal del carbono de la fusión en el ligante LII (carbono 5a; ver figura) inicialmente en 53.1 ppm. Aparece una nueva señal a muy bajo campo hacia 156.4 ppm. Lo que se propone para explicar qué es lo que ocurre con LII se muestra el siguiente esquema (fig. 19) donde se observan las distintas posibles especies tautoméricas de éste

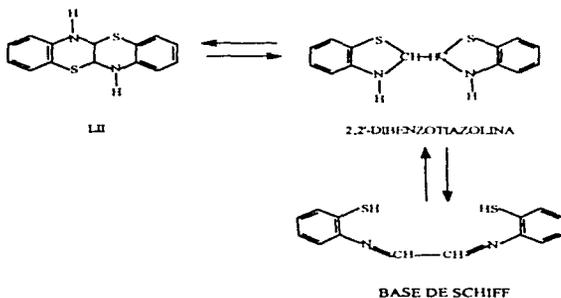
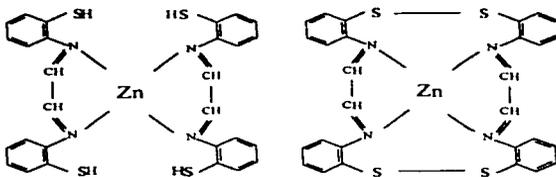
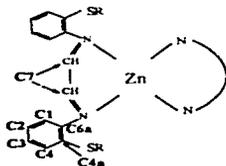


Figura 19. Especies tautoméricas de LII.

La propuesta anterior significa que el ion Zn (II) induce un reacomodo en el ligante original LII generándose inicialmente una molécula de benzotiazolina y posteriormente una base de Schiff. Todas las moléculas anteriores presentan la misma fórmula mínima. Ya se tienen antecedentes de este comportamiento de los iones Zn(II) y Cd(II) frente a la molécula de benzotiazolina¹⁸. Ésta no es la forma estructural que se coordina al metal sino que es a través de la base de Schiff, tautómero inducido por los mismos cationes. Unas posibles estructuras para el compuesto obtenido que explica tanto el espectro de RMN¹³C como la fórmula mínima propuesta para éste son las siguientes:

Fig. 20. Propuesta estructural del complejo $Zn(LII)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$.

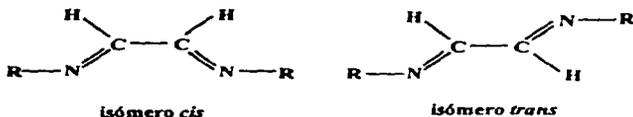
Carbono	Desplazamiento químico (ppm)
C1	122.5
C2	125.2
C3	123.0
C4	126.2
C4a	116.1
C6a	135.4
C7	156.1

Fig. 21. Asignaciones en $RMN^{13}C$ de los carbonos en el tautómero base de Schiff de LII coordinado al $Zn(II)$.

El desplazamiento químico de carbono-13 alrededor de 150-160 ppm es característico de carbón tipo imina. Además de las bandas asignadas en la tabla de la figura 20, se observan cuatro más en el mismo espectro de $RMN^{13}C$ del compuesto de coordinación no asignadas. Una de estas bandas se localiza en 152.9 ppm. Probablemente se deba a la presencia de otro tipo de carbono imínico.

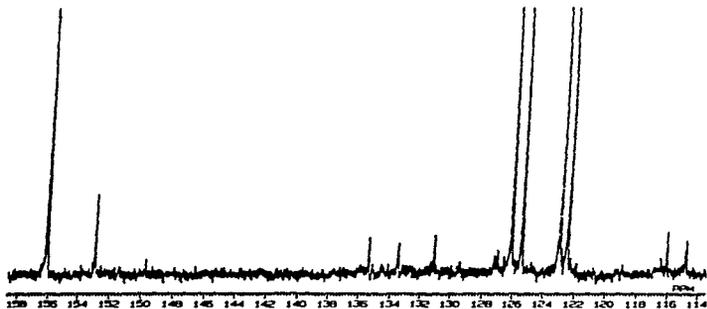
En el ligante existe la posibilidad de isomería geométrica *cis-trans* en los carbonos 7 por la presencia del doble enlace carbono-nitrógeno (ver figura 22)

ESTA TEXAS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA.

Fig. 22. Posible isomería *cis-trans* en el ligante.

Las bandas no asignadas en 114.8, 131.1 y 133.5 ppm, corresponden probablemente a carbonos de tipo aromático. Los carbonos aromáticos en cada compuesto de coordinación ya sea con el ligante tipo *cis* o tipo *trans* probablemente pierdan su equivalencia química, lo cual explicaría la aparición de esas bandas de absorción.

Se sabe que estos quelatos son de colores oscuros: azul y negro. El compuesto obtenido en estos experimentos es negro. Por espectroscopía de infrarrojo, no es posible diferenciar la estructura con puentes disulfuro de la estructura con los grupos funcionales mercapto. Probablemente es esta última la favorecida.

Fig. 23. Espectro RMN¹³C de Zn(LII)₂Cl₂·2H₂O

5.- Conclusiones.

- Los sitios de coordinación que emplean tanto LI como LII hacia los centros metálicos son los grupos amino. Los ligantes actúan como quelatos.
- Los compuestos de cobalto(II) presentaron geometrías tetraédricas con LI y tetraédricas distorsionadas con LII. Se piensa que dos ligantes actúan como quelatos alrededor del centro metálico. El disolvente no afectó el tipo de compuesto aislado.
- El níquel(II) resultó ser inerte frente a LI en etanol y hacia LII en las condiciones de reacción empleadas. El níquel(II) estabiliza un complejo cuadrado con LI en acetonitrilo donde dos moléculas de LI se coordinan bidentadamente.
- El cobre(II) no se coordina a LI ni a LII pues ocasiona descomposición en éstos. Se desconoce el tipo de subproductos.
- El cinc(II) interactúa con LI estabilizando los mismos productos en etanol y acetonitrilo. El ligante actúa como quelato hacia este ion metálico en ambientes tetraédricos. La identidad de LII no se conserva con Zn(II), por lo cual se cree que el metal induce nuevos arreglos moleculares a éste.

6.-Desarrollo experimental

6.1 Síntesis de los cloruros metálicos anhidros.

Se sintetizaron las sales anhidras de los cloruros de Ni(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) a partir de los cloruros metálicos hidratados por el siguiente método químico

Se disuelven 10 mmol del cloruro metálico hidratado en 20 mL de THF anhidro. Se añaden lentamente 32 mL de clorotrimetilsilano. La mezcla se mantiene en reflujo por cuatro horas. Transcurrido ese tiempo se observa que la sal anhidra se precipita.¹⁹

Esta se filtra al vacío y se lava con hexano. Se seca a presión reducida y se guarda en desecador.

6.2 Síntesis de los compuestos de coordinación.

Se sintetizaron los compuestos de coordinación empleando las sales anhidras de los cloruros metálicos de Ni(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) con los ligantes LI y LII en acetonitrilo y etanol en reflujo durante dos horas. La relación molar empleada fue 2:1 (ligante : sal metálica anhidra)

Se disuelve la cantidad estequiométrica de la sal metálica. Se añade a la mezcla anterior la cantidad estequiométrica del ligante. La mezcla se mantiene en reflujo con agitación durante dos horas. Si se observa un precipitado, entonces se filtra y se lava con hexano. Si no se obtiene precipitado, se concentra la solución y se induce la precipitación enfriando y raspando las paredes del recipiente.

6.3 Técnicas de caracterización.

Los ligantes fueron proporcionados por el Dr. Norberto Farfán del Departamento de Química del CINVESTAV del I.P.N.

La caracterización de éstos se llevó a cabo espectroscópicamente. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo medio y de RMN ¹³C. En la sección de resultados se anexan los espectros I.R. de los ligantes y el espectro de RMN ¹³C de LII.

Los espectros de infrarrojo en las regiones media y lejana de todos los compuestos estudiados fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet 740 FT-IR, por el método en pastilla de KBr para la región media y por el método en pastilla de polietileno en la región lejana. Las pastillas se obtienen con una prensa mecánica.

Los espectros de RMN ^{13}C de los ligantes y de los compuestos de cinc(II) se obtuvieron en un espectrómetro Jeol GXS-270 en DMSO con tetrametilsilano como estándar interno.

Se hicieron análisis elementales de C,H,N,S en un instrumento EA 1108 Fisons Se pesan 3 mg de las muestras en cápsulas de estaño marca Fisons Se realiza una curva de calibración empleando sulfanilamida como estándar

Se obtuvieron los espectros electrónicos UV-VIS en estado sólido (reflectancia difusa) en un espectrofotómetro Varian Cary-5 La muestra se muele en mortero, posteriormente se coloca sobre un trozo de azulejo y se tapa con un cubreobjetos Se sujeta con cinta adhesiva transparente y se obtienen los espectros

Determinación de susceptibilidades magnéticas por el método de Evans utilizando una balanza de Gouy Matthey-Johnson con una constante de 0.981308 La temperatura del sistema fue de 20°C Las muestras se prepararon moliéndolas finamente en mortero, posteriormente se determinó el valor de susceptibilidad para el tubo vacío y se registra el peso de este en una balanza analítica marca Mettler AE 163 La longitud de las muestras en el capilar debe de ser de 1.5 cm Registrado el voltaje se procede a obtener el peso de la muestra empacada en el capilar por diferencia

Los termogramas obtenidos fueron realizados en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del I.P.N. en un equipo analizador termogravimétrico marca Shimadzu modelo TGA-50

6. 4 Reactivos.

ZnCl₂

CuCl₂·2H₂O

NiCl₂·6H₂O*

CoCl₂·6H₂O

Si(CH₃)₃Cl

Etanol**

Acetonitrilo

Hexano

Desarrollo experimental

Dioxano.

Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Aldrich grado analítico excepto *(Baker) y **(Merck) y fueron utilizados sin llevar a cabo ningún procedimiento adicional de purificación.

7.- Referencias.

- 1.- Basolo, F., Johnson, R. Coordination chemistry. Segunda edición. Science reviews U.S.A. 1986
- 2.- Freemantle, M. Chemistry in action (1987) Ed. McMillan Education LTD
- 3.- J. R. Lancaster. The bioinorganic chemistry of nickel (1988) VCH Publishers, Inc Nueva York
- 4.- N. Farfán, R. L. Santillán, D. Castillo, R. Cruz, P. Joseph-Nathan. *Can. J. Chem.*, **70**, 2764, (1992)
- 5.- E. Tauer, et al., *Chem. Ber* **119**, 3316 (1986)
- 6.- E. Tauer, et al., *Chem. Ber* **123** (1990) 1149-1154
- 7.- N. Farfán, et al., *J. Chem. Research* **1994**, 458-459
- 8.- L. Torres, R. Gudiño, M. Campos, M. Ochoa, R. Santillán, N. Farfán. Memorias del X coloquio anual de termodinámica 1995. Sociedad Mexicana de Termodinámica, A.C.
- 9.- McMurry, John. Química Orgánica Tercera edición. Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V. México, D.F. 1994
- 10.- Wilkinson, G. Comprehensive coordination chemistry Vol I (1987) Pergamon press. England.
- 11.- H. Jadamus, et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 3056-3059.
- 12.- J. Corbin, D. Work. *Can. J. Chem.* **52**, 1054 (1974)
- 13.- Pretsch, E. Clerc, T. Seibl, J. Simon, W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Segunda edición. Editorial Alhambra, México, D.F. 1985.
- 14.- Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Tercera edición. Ed J. Wiley-interscience, pub Nueva York 1978.
- 15.- Lever, A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. Segunda edición. Elsevier Science Publishers, B. V. Netherlands, 1984.
- 16.- Manku, G.S. Principios de Química Inorgánica (1983) McGraw Hill. México, D.F.

-
- 17.- Huheey, J. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. Cuarta edición. Ed. Harper Collins U.S.A., 1993.
- 18.- R.T. Sanderson, Inorganic Chemistry, 3, 928 (1964)
- 19 - Angelici, R.J. Synthesis and technique in Inorganic Chemistry. Segunda edición. Saunders Golden Sunburst Series U.S.A., 1977
- 20.- Morrison, R.; Boyd, R. Química Orgánica Quinta edición. Ed. Addison-wesley iberoamericana México, D.F. 1990
- 21.- Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics Heptagésimaquinta edición. CRC Press, Inc. U.S.A. 1994
- 22.- R. H. Holm, et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, (1967), 2866-2874
- 23.- O.A. Rajan, et al. *Inorg. Chem.* **22**, (1983), 3065-3072
- 24.- D. Sellman, et al. *Organometallics*, **11**, (1992), 2348-2350.
- 25.- J. Gardner, N. Pariyadath, J. Corbin, E. Stiefel. *Inorg. Chem.* **17**, (1978), 897-904.
- 26.- D. Sutton, Espectros electrónicos de los metales de transición. (1975), Ed. Reverté México, D. F.
- 27.- G. Levy, Carbon-13 Nuclear magnetic resonance for organic chemist. (1972), John Wiley and sons. U. S. A..