



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

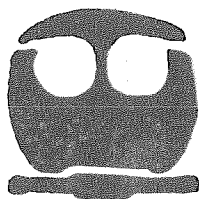
**FACULTAD DE QUIMICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**PROPIEDADES CATALITICAS DE LOS COMPUESTOS  
DEL TIPO  $[M(\text{bipi})_n \text{S}_2 \text{M}'\text{X}_2]$  EN LA REACCION DE  
HIDROLISIS DEL ACETONITRILO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
P R E S E N T A :  
J E S U S G R A C I A M O R A



MEXICO, D. F.

1997

M-251579



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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            Dr. Antonio Campero Celis  
Primer vocal:        Dra. Lena Ruiz Azuara  
Segundo vocal        Dr. Armando Cabrera Ortiz  
Tercer vocal         Dr. Hugo Torrens Miquel  
Secretario            Dra. Silvia E. Castillo Blum  
Primer Suplente     Dr. Juvencio Robles García  
Segundo suplente    Dr. Juventino García Alejandre

Sitio donde se desarrollo el trabajo:

Lab. 213 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

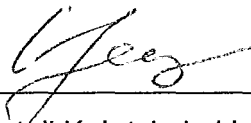
Asesor del tema:



---

Dr. David Díaz

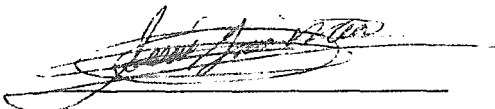
Coasesor:



---

Dr. Anatoli K. Iatsimirski

Sustentante:



---

M. en C. Jesús Gracia Mora

## **Agradecimientos:**

### **Deseo agradecer:**

A la DGAPA-UNAM por la beca otorgada para realizar este trabajo.

A PADEP por el apoyo financiero. .

Al Dr. Ramón Vicente Castillo y su grupo de trabajo en la Universidad de Barcelona, por su ayuda con los estudios de ESR y magnetismo.

A la Dra. Silvia Castillo Blum por su valiosa ayuda cuando lo necesite y por haberme prestado el cromatógrafo de gases y el reactor.

Al Dr. Sylvain Bernes y Marco Antonio Leyva por su ayuda en la difracción de rayos-X.

A la M. en C. Carolina Escobar por sus comentarios y apoyo.

Al Dr. David Díaz por la ayuda que me brindó.

Al Dr. Anatoli Iatsimirski por sus valiosas discusiones acerca de este trabajo.

Al Dr. Jesús Guzmán.

A la M. en C. Ma. Josefa Bernad por todos sus comentarios, ayuda y apoyo en todo momento.

## Dedicatorias

Este trabajo está dedicado a:

Mis padres, con mi más profundo agradecimiento por todo su cariño, apoyo y enseñanzas.

Mi hermana por todo su cariño y ayuda en todo momento.

A todos mis mis compañeros del laboratorio 213.

A Carolina Escobar por su amistad, compañerismo y apoyo.

A todos mis amigos (Nuria, Luz .....)

Al Dr. Benítez (Adriancito=20) por ser un gran cuate.

A Fina (mi *tozudita*) con todo mi amor. Gracias por todo tu apoyo, confianza y afecto.

# ÍNDICE

<b>1 Resumen</b>	<b>1</b>
<b>2 Abstract</b>	<b>2</b>
<b>3 Introducción</b>	<b>3</b>
<b>4 Antecedentes</b>	
4.1 Compuestos con tiometalatos como ligantes	5
4.2 Propiedades catalíticas de los tiometalatos y sus derivados	10
4.3 Hidratación catalítica de nitrilos	12
4.4 Nitrilo hidratadas	15
4.5 Compuestos con tiometalatos coordinados como posibles Catalizadores para la reacción de hidratación de nitrilos	16
<b>5 Planteamiento del problema y objetivos</b>	<b>18</b>
<b>6 Resultados y discusión</b>	
6.1 Síntesis y caracterización de reactivos y complejos bimetálicos	20
6.2 Síntesis y caracterización de tiometalatos	19
6.3 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$	22
6.4 Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ y $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$	24
6.5 Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ y $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$ , $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ .	30
<b>7 Evaluación de las propiedades catalíticas.</b>	<b>47</b>
7.1 Hidratación catalítica de acetonitrilo	52
<b>8 Propiedades electrónicas</b>	<b>71</b>

<b>9 Conclusiones</b>	<b>82</b>
<b>10 Parte Experimental</b>	<b>84</b>
<b>10.1 Materiales</b>	
<b>10.1.1 Equipos</b>	<b>84</b>
<b>10.1.2 Sustancias</b>	<b>84</b>
<b>10.2 Síntesis de catalizadores</b>	<b>85</b>
<b>10.3 Reacciones de hidratación de acetonitrilo</b>	<b>86</b>
<b>11 Anexo I</b>	<b>87</b>
<b>12 Bibliografía</b>	<b>108</b>

## Abreviaturas

bipi= 2,2'-bipiridina

M= metal

M'= metal, generalmente Mo ó W

L= ligante

X= Oxígeno ó azufre

Nu= nucleófilo

E= electrófilo

Di= Disolvente

Cp= Ciclopentadienilo

Me= Metilo

PPh<sub>3</sub>= trifenil fosfina

PhS= tiofenolato

AcO= acetato

N-N= diimina

cm<sup>-1</sup>= números de onda

nm= nanómetros

M.B.= magneton de Bohr

k<sub>1</sub>= constante de velocidad de la hidratación de acetonitrilo

k<sub>2</sub>= constante de velocidad de la hidratación de acetamida

DMF= N,N'-dimetil formamida

DMSO= dimetil sulfóxido

RHF= Hartee Fock restringido

UHF= Hartee Fock no restringido

LUMO= Orbital molecular más bajo desocupado (Low unoccupied molecular orbital).

HOMO= Orbital molecular más alto ocupado (High occupied molecular orbital)

↑↓= Refluir



## 1 - Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron los complejos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , cuya síntesis ha sido informada previamente en la literatura y los compuestos nuevos  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

Los metales, en la mayoría de los compuestos, corresponden al esquema propuesto de estados de oxidación,  $\text{M}(\text{II})$  y  $\text{M}'(\text{VI})$ , a excepción del complejo  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , que muestra un fuerte acoplamiento antiferromagnético resultado de la interacción de  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Mo}(\text{V})$ .

Las propiedades catalíticas de estos complejos fueron estudiadas utilizando como reacción tipo la hidrólisis de acetonitrilo. Esta reacción produce acetamida y ácido acético, siendo el primero el principal producto de la reacción y el segundo el producto de hidrólisis de la acetamida.

Los compuestos más activos como catalizadores en el proceso de hidrólisis de acetonitrilo son  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , mientras que la menor actividad la mostraron los compuestos de níquel. Sin embargo, estos últimos complejos presentan la mayor selectividad en la formación de acetamida. También los tiometalatos, por sí mismos muestran actividad catalítica en la misma reacción, no obstante, esta es menor que la de los complejos bimetalicos.

Los datos cinéticos obtenidos, sugieren que la fracción del tiometalato en los complejos bimetalicos estudiados es la parte de la molécula responsable de la actividad catalítica.

Cálculos semiempíricos tipo ZINDO apoyan la evidencia experimental de una transferencia de carga del hierro al molibdeno en el compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , para dar un sistema de  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Mo}(\text{V})$ , a diferencia del resto de los compuestos estudiados que muestran un sistema  $\text{M}(\text{II})$  y  $\text{M}'(\text{VI})$ , donde  $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Ru}$  y  $\text{Ni}$ , y  $\text{M}'$  es  $\text{Mo}$  ó  $\text{W}$ . Estos cálculos teóricos sugieren también que la menor actividad catalítica que muestran los complejos  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , es debido a la menor capacidad de estas moléculas para coordinar bases de Lewis.

## 2 - Abstract

The complexes  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$  and  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , which were previously reported in the literature, and the new complexes  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WO}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  and  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , were synthesized and characterized.

In the most of the compounds, the metals have the oxidation state M(II) and M'(VI), excluding  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , which shows a strong antiferromagnetic coupling between the Fe(III) and Mo(V).

Catalytic properties of these complexes were studied using the acetronitrile hydrolisis as reaction type. From this reaction, acetamide and acetic acid are produced. The first is the main product and the second is the acetamide hydrolisis product.

The most active catalysts, in the acetonitrile hydrolisis are  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  and  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , while the the less ones are the nickel complexes. However, these last show the highest selectivity in the acetamide production. The thiometalates also show catalytic activity for the same reaction, but it is lower than this of the bimetallic complexes.

The kinetic results suggest that the thiometalate section, in the studied bimetallic compounds, is the responsable of the catalityc activity.

ZINDO semiempiral calculations are in accord to the experimental evidence of that a charge transfer from the iron to the molybdenum occur in the complex  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , resulting a Fe(III) and Mo(V) system. These theoretical calculations also suggest that the lowest catalytic activity shown by the  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , is due to the less capacity of these molecules to coordinate Lewis bases.

### 3 - Introducción

La química de coordinación con ligantes sulfuro y en particular con tetratiometalatos es muy conocida y se ha estudiado desde hace muchos años<sup>1</sup>, debido a la gran facilidad que tienen estos compuestos para actuar como ligantes bidentados inorgánicos y formar así complejos bimetálicos o polimetálicos. La mayoría de los trabajos elaborados en esta área consisten en sintetizar y caracterizar compuestos muy simples; principalmente se ha estudiado la interacción de los tetratiometalatos con cationes metálicos en disolución. Son pocos los trabajos donde se usan tiometalatos como ligantes junto con ligantes orgánicos.

Como ya se mencionó, los iones ditiometalato también pueden actuar como ligantes inorgánicos, sin embargo, hay muy pocos ejemplos de compuestos de coordinación que utilicen estas moléculas como tales. Esto hace que el estudio de los compuestos con ditiometalatos sea importante, ya que es posible que formen compuestos con propiedades físicas y químicas diferentes a las de los derivados de los tetratiomolibdatos.

Por otro lado, buena parte de los procesos de síntesis de productos químicos a nivel industrial y en menor medida a nivel laboratorio son catalizados. Los compuestos de metales de transición ocupan un lugar fundamental en esta área debido a su alta actividad y selectividad. La síntesis catalítica de amidas a través de la hidratación de nitrilos es uno de estos procesos y representa una área de investigación muy importante en la actualidad<sup>99-103</sup>, debido a que se sintetizan miles de toneladas de estos compuestos al año en todo el mundo, ya que son sustancias que se emplean en diversas áreas como la síntesis de polímeros, procesos de flotación, síntesis de diversas moléculas, etc. Así que la búsqueda de nuevos catalizadores para este proceso resulta importante.

Los compuestos con ligantes azufrados<sup>2</sup> han demostrado gran actividad catalítica, tanto en medios homogéneos como heterogéneos, en algunas reacciones, principalmente de hidrotreamiento, pero no se han empleado hasta ahora como catalizadores para reacciones de hidratación. Los compuestos derivados de tiometalatos representan una alternativa para ser empleados como catalizadores y en particular este tipo de

compuestos pueden ser buenos candidatos para ser catalizadores muy eficientes en la hidratación de nitrilos.

Adicionalmente, se sabe que la nitrilo hidratasa es una metaloenzima que cataliza la hidratación de nitrilos para convertirlos en las amidas correspondientes. A partir de su descubrimiento se han publicado numerosos trabajos y patentes acerca de la biotransformación de nitrilos en amidas, empleando la enzima como catalizador, ya que como ya se mencionó, este proceso es muy importante a nivel industrial.

La nitrilo hidratasa contiene un átomo de hierro III en el sitio activo, con tres o cuatro ligantes donadores por nitrógeno y dos por azufre. Los compuestos de coordinación con ligantes donadores por nitrógeno con tiometalatos coordinados pueden ser considerados análogos estructurales del sitio activo de la nitrilo hidratasa, debido a la similitud de la esfera de coordinación de este tipo de compuestos con el del centro activo de esta metaloenzima.

El empleo de compuestos de coordinación con tiometalatos como ligantes para ser empleados como catalizadores en la hidratación de nitrilos, puede ser una buena alternativa con respecto a los catalizadores tradicionalmente empleados en este proceso, ya que se podrían obtener compuestos que hagan más selectivo y eficiente esta reacción. Esto se puede conseguir estudiando la variación de la estructura y la composición del complejo.

## 4 - Antecedentes

### 4.1- Compuestos con tiometalatos como ligantes

La química de los sulfuros metálicos ha sido estudiada intensamente durante los últimos 30 años, debido a la gran capacidad de los sulfuros para combinarse con gran variedad de metales y formar diversos tipos de estructuras<sup>3,4</sup>. Esta amplia variedad estructural hace que los derivados de los sulfuros metálicos tengan propiedades químicas y físicas muy distintas entre los diferentes compuestos, lo que ha llevado a que estos sean utilizados en catálisis<sup>95</sup>, materiales, etc.

Adicionalmente, se han encontrado gran número de metaloenzimas que contienen centros activos con metales, algunas de éstas tienen coordinados ligantes donadores por azufre como sulfuros, cisteinatos, pterina etc. Este tipo de metaloenzimas es muy versátil, pues participa en procesos tales como oxidaciones, reducciones, reacciones de transferencia de electrones, transferencia de oxígeno y otras más. Por estas razones se les ha estudiado ampliamente y se ha observado una participación importante de los átomos de azufre, ya sea interviniendo directamente en la reacción, o bien, proporcionando al centro activo, características adecuadas para llevar a cabo el proceso catalítico. Estas propiedades pueden ser, potenciales redox muy bajos, deslocalización electrónica, versatilidad para formar diferentes tipos de estructuras, etc. Lo anterior ha hecho que la química relacionada con los compuestos que tienen ligantes tiolato y sulfuro se haya desarrollado extensamente, con el fin de entender las propiedades químicas y físicas de estos sistemas, el funcionamiento de la enzima y la posible aplicación en catálisis.

Los compuestos derivados de algunos tiometalatos de metales de transición son capaces de formar la variedad estructural antes mencionada y han sido estudiados desde hace varias décadas. Los primeros estudios acerca de estos compuestos se enfocaron a la síntesis y caracterización de algunos iones simples. A. Müller<sup>5</sup>, describe los avances que se habían logrado hasta entonces y logra sistematizar algunas de las propiedades de

estos compuestos, aunque estos primeros estudios fueron limitados a los aniones monometálicos de azufre, oxígeno y selenio. Caben destacar varios trabajos de caracterización de algunos tiometalatos<sup>6-17</sup>. Müller<sup>7-10</sup> encuentra que solo algunos metales forman tiometalatos, estos son molibdeno, tungsteno, vanadio, renio, niobio y tantalio.

A partir de estos primeros trabajos sistemáticos se pudieron entender algunas de las propiedades de los tiometalatos y fue entonces cuando se pudo estudiar la interacción de estas especies con iones metálicos en disolución. La reacción entre los tiometalatos y algunos iones de metales de transición propicia la formación de iones polimetálicos, puenteados generalmente por sulfuros. Las propiedades físicas y la reactividad de estos compuestos cambian notablemente con respecto a los tiometalatos; por ejemplo, los potenciales de reducción bajan a medida que aumenta el número de metales y átomos de azufre en la molécula.

Los compuestos con tiometalatos e iones metálicos más comunes son complejos bimetalógicos y trimetalógicos con tetratiometalatos, es decir, los iones tetratiometalato aceptan por lo general a uno o dos metales, formando las siguientes estructuras generales.

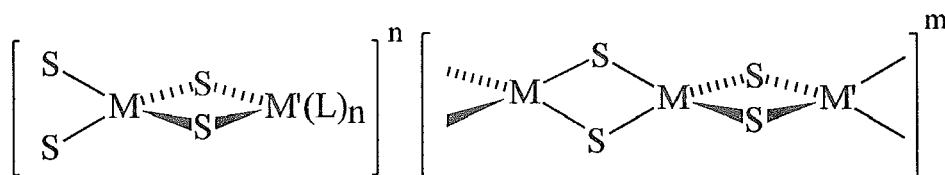
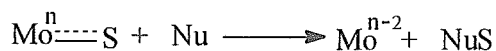


Figura 1. Estructuras generales de algunos derivados de tiometalatos, donde M= Mo, W, V ó Re y L= diferentes ligantes simples como Cl<sup>-</sup> (12, 18).

Aunque las estructuras ilustradas en la figura 1 son las más comunes, se han encontrado muy diversas posibilidades estructurales. Uno de los principales trabajos al respecto es el realizado por Müller<sup>18</sup>; en él resume la química conocida hasta entonces relacionada con los tiometalatos. Otros autores<sup>19-37</sup> también han investigado acerca de la síntesis y algunas propiedades de este tipo de complejos.

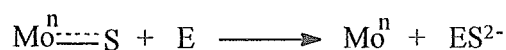
La formación de los compuestos binucleares o trinucleares ocurre debido a la coordinación de dos átomos de azufre del tiometalato a otro ion metálico, es decir, el tiometalato actúa como un ligante bidentado. También puede realizarse otro tipo de reacciones, debido a que el tiometalato tiene contribuciones  $\pi$  al enlace y puede actuar con una especie electrófila o con una nucleófila. Cuando reacciona con un nucleófilo

puede ocurrir la sustracción de un átomo de azufre acompañada de una reducción de dos electrones, esquema 1.



esquema 1.

O bien, puede reaccionar con un electrófilo y remover directamente al ion sulfuro, esquema 2.



esquema 2.

Igualmente, son muy comunes los procesos redox intramoleculares, donde reacciona un tiometalato con un ion metálico<sup>38-39</sup>, Este tipo de reacciones normalmente son más frecuentes cuando se llevan a cabo con tiolatos en el medio de reacción, esquema 3.



esquema 3.

Cuando ocurre este tipo de reacciones, por lo general no se obtienen compuestos bimetalicos o trimetalicos con los tiometalatos coordinados de forma bidentada, sino que se pueden obtener muy diversos tipos de estructuras<sup>18</sup>, desde cúmulos muy grandes hasta complejos bimetalicos puenteados únicamente por un átomo de azufre<sup>92</sup>.

Los tiometalatos coordinados a iones metálicos sencillos han sido muy estudiados. Sin embargo, no son tan abundantes los trabajos respecto a tiometalatos coordinados a un compuesto de coordinación, es decir, unidos a complejos con ligantes orgánicos.

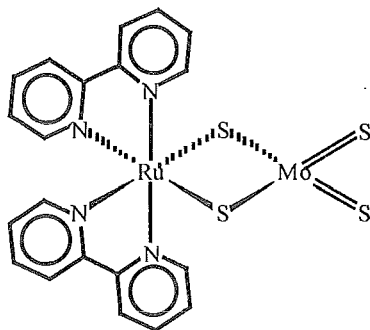
Los primeros casos informados de este tipo, fueron trabajos acerca de compuestos con ligantes como fosfinas, tal es el caso de los trabajos de A. Siedel y coautores<sup>40</sup>, que prepararon el compuesto  $[(\text{PPh}_3)\text{PtS}_2\text{WS}_2]$ . En este trabajo se menciona la posibilidad de intercambiar oxígeno por azufre en ese compuesto, aunque se informa que la forma más estable es la del complejo con los cuatro átomos de azufre.

El complejo  $[(\text{PhS})_2\text{Fe MoS}_4]$  fue preparado por D. Coucouvanis y coautores<sup>41</sup>, este compuesto fue uno de los primeros informados con ligantes orgánicos, así que se hicieron muchas variantes a partir del mismo. Un año más tarde, B. Averill y coautores<sup>42</sup> preparan un derivado similar, en este caso se trata de un compuesto trimetalico  $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]$ , estos autores propusieron que este complejo era un análogo

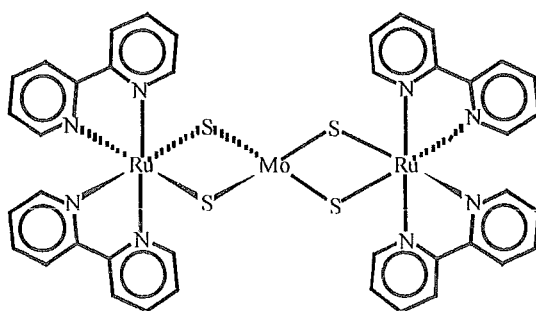
estructural del centro activo de la nitrogenasa. Otra variante del mismo sistema es la propuesta por J.W. McDonald et al<sup>43</sup>, únicamente cambian los ligantes fosfinas por acetatos, obtuvieron el complejo  $[(\text{AcO})_2\text{Fe MoS}_4]$ . J.A. Broomhead<sup>44</sup> estudia la interacción de Fe(II) con o-fenantrolina y tiomolibdato de amonio en disolución y encuentra que se forma un compuesto trinuclear de hierro y molibdeno que no tiene las fenantrolinas coordinadas, éstas se encuentran como contraión en el tris o-fenantrolina de Fe(II).

También se ha sintetizado un análogo del complejo, antes mencionado, preparado por Coucouvanis<sup>41</sup>, pero en vez de hierro los autores de ese trabajo usaron cobre<sup>45</sup>. En este caso también se pudo obtener el análogo trimetálico.

Toshio Tanaka<sup>46</sup> preparó dos compuestos en 1981, tomando como base la capacidad del tetratiomolibdato de actuar como ligante bidentado. Hizo reaccionar al compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  con  $(\text{NH}_4)_2(\text{MoS}_4)$  en una mezcla etanol/agua y obtuvo el siguiente compuesto:



Este compuesto lo utilizó como reactivo para formar el complejo trimetálico:





Aprovechando las propiedades redox de estos cúmulos, Tanaka llevó a cabo la reducción electrocatalítica del acetileno, encontrando que el cúmulo trimetálico es más activo.

Otros casos de síntesis de compuestos de coordinación puenteados por átomos de azufre y con diiminas como ligantes, muy similares a los complejos antes mencionados preparados por Tanaka, son los hechos por C. Potvin y coautores<sup>47, 48</sup>, quienes usaron tiometalatos y algunos metales como cobre, níquel, manganeso y paladio. S. Sarkar<sup>49</sup>, también informa de la síntesis de los complejos binucleares de manganeso (II), con 2,2'-bipiridinas y tetratiometalatos.

En 1989, E. Stiefel<sup>50</sup> informó acerca de la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de rutenio cuya fórmula general es  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{L}_x]$ , entre estos compuestos se encuentran los análogos estructurales de los compuestos preparados por Tanaka, estos primeros tienen tungsteno en vez de molibdeno.

Otra familia de compuestos con tiometalatos coordinados es la de los derivados organometálicos<sup>51-65</sup>, entre estos compuestos destacan los preparados por Rauchfuss y colaboradores, quienes prepararon derivados de rutenio y tetratotungstenato como ligante bidentado, la fórmula general de estos complejos es  $\text{L}_n\text{MS}_2\text{M}'\text{S}_2$ , donde L es Cp,  $\text{C}_3\text{H}_5$  y  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{M}=\text{Ru}$ , Rh y Ir y  $\text{M}'=\text{Mo}$  ó W. Estos compuestos son considerados por estos autores como modelos de catalizadores para hidrodesulfuración<sup>66</sup> y se ha encontrado que el tungsteno desestabiliza los enlaces con ligantes donadores  $\pi$ , esta característica la correlacionan con las posibles propiedades catalíticas de estos compuestos.

La gran mayoría de los compuestos que se han descrito anteriormente son derivados de tetratiomolibdato o tetratotungstato, son muy pocos los casos donde se preparan compuestos con oxotiometalatos como ligantes. Se ha informado la síntesis de algunos de estos derivados con iones metálicos<sup>18</sup>, aunque son muy escasos y su caracterización es muy pobre. Muchos de los compuestos informados en la literatura<sup>67-73</sup> que poseen oxígeno y azufre unidos a molibdeno o tungsteno no son preparados directamente a través de la coordinación del oxotiometalato, sino de la reacción de un compuesto de coordinación con un agente donador de sulfuro, como el ácido sulfhídrico o el disulfuro de carbono. Por lo tanto, estos compuestos no son realmente preparados a partir de los tiometalatos y en muchos de estos complejos el molibdeno o tungsteno no

está en estado de oxidación VI, sino que se encuentra reducido. También un ditiometalato puede interactuar con él mismo y con otros ligantes. De esta interacción puede resultar un complejo polimetálico, generalmente homodimetálico, con el metal en forma reducida<sup>74</sup>, es decir, el molibdeno o tungsteno se encuentra en estos casos en estado de oxidación (V).

Son raros los trabajos en los cuales se ha publicado la caracterización estructural completa del producto de la reacción entre un ditiometalato con un ion metálico<sup>44, 75, 76</sup>. En estos pocos casos se ha observado que la sustitución de átomos de oxígeno por azufre modifica las propiedades de los complejos. Por ejemplo, se ha encontrado<sup>77</sup> que el potencial redox para el proceso de reducción de un electrón en los compuestos  $[(\text{MoS}_4)_2\text{Co}]^{n-}$ ,  $[(\text{MoOS}_3)_2\text{Co}]^{n-}$  y  $[(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2\text{Co}]^{n-}$ , es más negativo a medida que el compuesto tiene menos azufre y más oxígeno, estos potenciales son: -0.82, -0.9 y -1.23 V respectivamente. Hasta ahora no se han informado casos en los que el ditiometalato se coordina a un compuesto con ligantes relativamente complejos y no únicamente a iones metálicos simples.

De lo anterior se puede concluir que la química de los tiometalatos es muy rica y amplia. Se han estudiado muchos compuestos derivados de estos, aunque no se han explorado detalladamente, ni sistematizado sus propiedades fisicoquímicas. También son muy escasos los trabajos acerca de su reactividad química y aún más los relacionados con la química de los oxotometalatos. Por esto resulta importante el estudio de este tipo de sistemas, de su síntesis, caracterización y sobre todo de su reactividad química.

#### **4.2 -Propiedades catalíticas de los tiometalatos y sus derivados.**

Como se mencionó anteriormente, existen muchas enzimas que contienen centros metálicos con ligantes donadores por azufre y también algunas con sulfuros coordinados. En particular, las molibdoenzimas<sup>78</sup> catalizan muy diversos tipos de reacciones y se han hecho muchos análogos sintéticos<sup>79</sup> con el fin de reproducir las propiedades de estas metaloenzimas y comprender mejor su estructura y función. Los compuestos con tiometalatos tienen semejanza estructural con el centro activo de muchas de estas

metaloenzimas y se ha considerado que estos compuestos son análogos estructurales y posiblemente funcionales de muchas de ellas.

Las hidroxilasas son enzimas que catalizan las reacciones de transferencia de oxígeno<sup>80</sup> sobre sustratos generalmente orgánicos. Algunas de estas enzimas tienen un centro activo formado por un átomo de molibdeno coordinado a un grupo pterina. Se han hecho muchos compuestos que son modelos estructurales y funcionales de este sitio activo<sup>81-89</sup>, el cual tiene una gran semejanza estructural con los tiomolibdatos. A pesar de esto, no se han informado trabajos donde se evalúen las propiedades de los tiometalatos, o sus derivados, como catalizadores para reacciones de transferencia de oxígeno. Coucouvanis<sup>71</sup>, al igual que R.H. Holm<sup>88, 89</sup>, proponen que los compuestos derivados de tiometalatos pueden ser buenos análogos de las molibdohidroxilasas.

Los trabajos más importantes acerca de las propiedades catalíticas de los tiometalatos y sus derivados han sido en reacciones de hidrotratamiento, éstas se han estudiado con el fin de obtener mejores resultados en selectividad y actividad en este proceso. El compuesto<sup>90</sup>  $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$  resulta ser al menos diez veces más activo que el muy conocido catalizador heterogéneo CoMo sobre alúmina<sup>91</sup>. Michael Breyse y sus colaboradores<sup>92, 93</sup>, tomando como base compuestos de fórmula general  $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{n-}$ , prepararon catalizadores para procesos de hidrotratamiento, calentando estos compuestos hasta 400 °C; en una atmósfera  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ , obtuvieron sulfuros poliméricos con una unidad estructural mínima igual a  $[\text{M}'\text{M}'_2\text{S}_6]_n$ . Posteriormente<sup>94</sup>, determinaron las propiedades catalíticas de estos sulfuros en la reacción de hidrodesulfuración heterogénea de dibenzotiofeno y encontraron actividad máxima en los sulfuros de rodio y rutenio.

Müller<sup>95</sup> estudió el proceso de descomposición térmica del cúmulo  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$  hasta llegar al compuesto  $(\text{MoS}_2)_n$ , el cual tiene únicamente azufres puente, a diferencia del compuesto molecular. Müller sugirió que este tipo de estructura es la responsable de las propiedades catalíticas de los sulfuros poliméricos.

Por otro lado, Rakowski DuBois<sup>96</sup> publicó una revisión acerca de las propiedades catalíticas de complejos de metales de transición con ligantes sulfuro. En este trabajo informa que este tipo de compuestos se han empleado casi exclusivamente para

reacciones de hidrogenación y oxidación. Hay muy pocos ejemplos sobre la reactividad de estos compuestos en otro tipo de reacciones y no hay ningún ejemplo sobre reacciones de hidrólisis o hidratación.

También se han estudiado las propiedades catalíticas de este tipo de compuestos como catalizadores para hidrogenación, J. Gracia<sup>97</sup> estudió los compuestos con fórmula  $[\text{Ru}(\text{N-N})_2\text{S}_2\text{M}'\text{S}_2]$ , donde N-N es 2,2'-bipiridina ó 1,10-fenantrolina y M es molibdeno o tungsteno, como catalizadores sobre la reacción de hidrogenación de ciclohexeno. Se encontró que la actividad catalítica comienza cuando el compuesto pierde una diimina, dando lugar una especie con alta actividad catalítica. También, L. Ruiz<sup>192</sup> estudió la actividad catalítica de esta familia de compuestos sobre reacciones de hidrodeshidrosulfuración, encontró que los compuestos empleados en reacciones sólido-gas comienza a tener actividad cuando la 2,2'-bipiridina se descoordina.

Muchas de las propiedades catalíticas de los compuestos de coordinación pueden ser correlacionadas con las propiedades redox de estos sistemas, debido a que se pueden obtener cambios muy grandes en los potenciales redox modificando la composición del complejo. Esto fue ejemplificado anteriormente para el caso de los compuestos de cobalto y oxotiomolibdatos. Piero Zanello<sup>77, 98</sup>, ha hecho una extensa investigación sobre las propiedades electroquímicas de cúmulos metal-azufrados derivados de los tiometalatos, encontrando para buena parte de los compuestos que estudió, procesos redox reversibles. Esta característica depende fuertemente de los ligantes que poseen el núcleo metal-azufrado, así como de la estructura de los mismos.

#### **4.3 - Hidratación catalítica de nitrilos.**

La hidratación de nitrilos es un proceso comúnmente empleado para la síntesis de amidas. Este proceso es muy lento, por lo general la vida media de la reacción sin catalizar es de varios años, por lo que se ha recurrido a diferentes formas de catálisis con el fin de obtener la amida como producto de reacción en un tiempo y con un rendimiento adecuados para que sea un proceso fácil de estudiar y de aplicación práctica. Por estas

razones el problema de la hidratación catalítica de nitrilos se ha abordado de diferentes formas.

Los catalizadores industriales para la síntesis de nitrilos, en particular, para la elaboración de acrilamida a partir de acrilonitrilo, han sido muchos y diversos<sup>99-103</sup>, ya que este producto es uno de los compuestos químicos de mayor uso a nivel industrial. Se emplea para la producción de polímeros, procesos de floculación, flotación y otros usos más. Los primeros catalizadores empleados consistieron en ácidos fuertes como el clorosulfónico, sulfúrico o sus mezclas<sup>103</sup>. Estos presentan algunas desventajas como la alta relación catalizador/reactivo necesaria para obtener el producto de reacción en el tiempo deseado, lo que acarrea otro problema, la separación del ácido y del producto.

También se han preparado algunos catalizadores heterogéneos, los cuales son de más fácil manejo, no obstante su preparación involucra procesos complicados y laboriosos. A pesar de lo anterior, el principal catalizador heterogéneo empleado es el cobre metálico<sup>101, 102, 104</sup>.

Igualmente, se han realizado algunos estudios con catalizadores en fase homogénea, destacan los trabajos de Breslow y colaboradores<sup>105-107</sup>. Las especies catalíticas que utilizan son complejos con ligantes que en general son derivados piridínicos sustituidos con nitrilos. Estos ligantes están coordinados a diferentes metales y el grupo nitrilo queda muy cerca del centro metálico, por lo que es posible la interacción con él, o bien con algún otro ligante cercano. En este tipo de complejos, los nitrilos son hidrolizados a amidas dentro de la misma molécula. Las velocidades de reacción son muy grandes y el proceso es muy eficiente. Se ha propuesto que esto es debido a que la reacción es iniciada a través de un ataque intramolecular y por esta razón es muy rápida, figura 2.

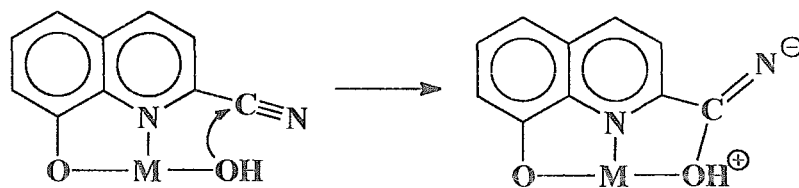


Figura 2. Mecanismo de hidratación intramolecular de nitrilos<sup>106</sup>.

Vale la pena señalar que en este caso no se trata de la catálisis tradicional de un sustrato, sino de una reacción con asistencia intramolecular del centro metálico.

La hidratación catalítica homogénea de grupos nitrilos se lleva a cabo, principalmente, en disoluciones básicas con grupos oxhidrilos, ésta puede ser asistida por un ion metálico o un compuesto de coordinación. Generalmente ocurre la coordinación del nitrilo y un posterior ataque de una molécula de agua o de un ion oxhidrilo al carbono del nitrilo coordinado. Se han propuesto algunos esquemas del posible mecanismo de reacción<sup>108</sup>, ver fig. 3. Aunque las propuestas varían entre sí, la mayoría están de acuerdo en la coordinación del nitrilo como primer paso de la reacción.

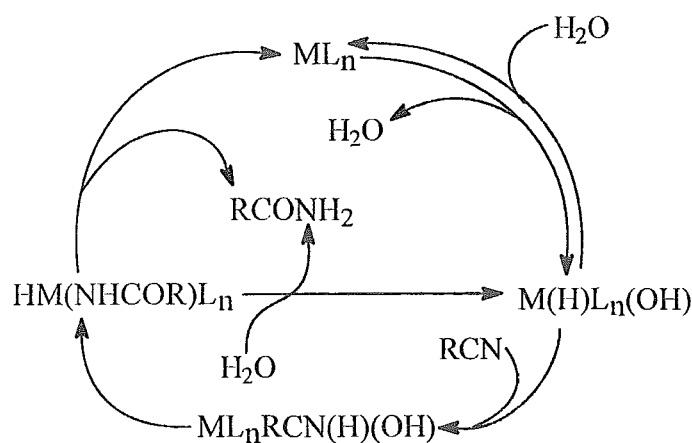


Figura 3. Mecanismo general de hidratación de nitrilos con compuestos de coordinación, donde M= Pd, Pt o Ru<sup>107, 108</sup>.

También, hay muchos casos en donde el catalizador aumenta la velocidad de la reacción por medio del incremento de la concentración de iones oxhidrilo en la disolución, o a través de la coordinación directa de una molécula de agua. Este tipo de catalizadores es muy variado, los trabajos más importantes en esta área han sido desarrollados por M.A. Bennett.<sup>109-111</sup> y otros<sup>112-119</sup>.

Los trabajos hechos con metales nobles, en particular el platino y el paladio<sup>120-129</sup>, han sido los más recientes<sup>199</sup> y en los cuales se han obtenido más evidencias del mecanismo de reacción en la hidratación de nitrilos, figura 3. Estos complejos también han demostrado una gran selectividad y considerable actividad<sup>130-133</sup>.

Actualmente, la hidratación catalítica de nitrilos continúa siendo una gran área de interés, se buscan mejores catalizadores, más eficientes y selectivos, también se busca entender mejor la química relacionada con estos procesos.

#### 4.4 - Nitrilo hidratasas.

Durante los últimos diez años se han realizado estudios de la hidratación catalítica de nitrilos mediante sistemas enzimáticos. En 1986, T. Nagasawua y colaboradores<sup>134</sup> aislaron a partir de las bacterias *Brevibacterium* R312 y *Pseudomonas chlororaphis* B32<sup>135</sup> una enzima (la nitrilo hidratasa) que es capaz de catalizar la reacción de hidratación de nitrilos a las correspondientes amidas. Encontraron que la nitrilo hidratasa tiene un centro activo que contiene un átomo de hierro. A partir del descubrimiento de este tipo de enzimas se han hecho numerosos estudios de su caracterización estructural<sup>136-145</sup>. De esta forma se encontró que está constituida por tres subunidades que en conjunto pesan de 85000 a 100000 g/mol, dependiendo de la especie de bacteria de la cual se aísle la enzima. El sitio activo está formado por un ion de Fe III hexacoordinado y es una especie de bajo espín; la esfera de coordinación propuesta está compuesta por tres imidazoles coordinados, dos cisteínas y una molécula de agua, figura 4.

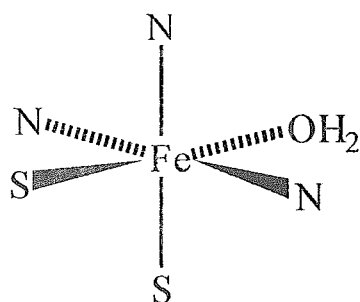


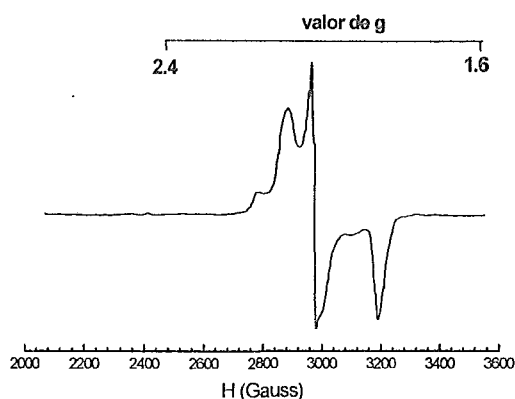
Figura 4. Estructura del sitio activo de la nitrilo hidratasa

Asimismo, se han podido aislar algunas variantes de la nitrilo hidratasa que catalizan más eficientemente la hidratación de nitrilos. Una de estas metaloenzimas, obtenida de la *Rhodococcus* sp. N-771, aumenta hasta 30 veces su actividad enzimática cuando esta proteína es irradiada con luz ultravioleta<sup>146</sup>. También se han encontrado nitrilo hidratasas que contienen un átomo de cobalto en lugar de hierro, éstas tienen una actividad ligeramente superior<sup>147-150</sup>.

La actividad enzimática de la nitrilo hidratasa ha propiciado que se hayan hecho numerosos estudios con relación a su empleo en la biotransformación de nitrilos en amidas con gran selectividad y eficiencia<sup>151-157</sup>, los estudios más importantes en esta área están relacionadas con la conversión del acrilonitrilo a acrilamida<sup>158-161</sup>, debido a la gran importancia de esta sustancia en procesos de flotación y como materia prima en la síntesis de polímeros.

Algunas de las características espectrales de la nitrilo hidratasa son muy típicas; tiene una banda de absorción electrónica muy intensa en 710 nm y tres señales de epr

con valores de  $g = 2.28, 2.14$  y  $1.97$  que son características del ion hierro III, de bajo espín, figura 5.



**Figura 5. Espectro de resonancia de espín electrónico de la nitrilo hidratasa de hierro.**

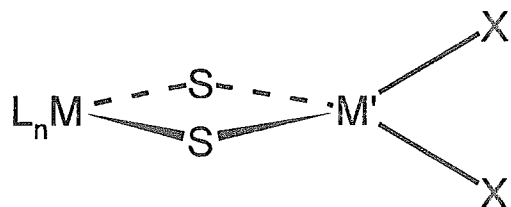
la nitrilo hidratasa que reproduce la forma del espectro de absorción electrónica de la metaloenzima.

#### **4.5 - Compuestos con tiometalatos coordinados como posibles catalizadores para la reacción de hidratación de nitrilos.**

La mayor parte de los trabajos acerca de la hidratación de nitrilos han sido dirigidos esencialmente a la síntesis de catalizadores heterogéneos mejorando sus propiedades y al estudio y desarrollo de catalizadores homogéneos, sobre todo para la hidratación de acrilonitrilo y de algunos nitrilos aromáticos. El desarrollo de catalizadores más específicos para sustratos alifáticos ha sido muy pobre. Esto posiblemente se debe al hecho de que los nitrilos aromáticos e insaturados pueden coordinarse muy bien a un catalizador metálico a través de su sistema de electrones  $\pi$ , posteriormente el nitrilo puede reaccionar con un grupo oxhidrilo o bien con una molécula de agua.

Son pocos los trabajos que intentan modelar el centro activo de la nitrilo hidratasa, destacan los de K. Wiegardt<sup>162</sup>, H. Sakurai<sup>163</sup> y C.J. Carrano<sup>164</sup>. En estos casos se sintetizan compuestos de coordinación con ligantes donadores por nitrógeno y azufre, los que reproducen en buena medida las características de las señales de resonancia de espín electrónico. Recientemente, J. Kovacs<sup>165</sup> ha sintetizado un complejo análogo sintético de

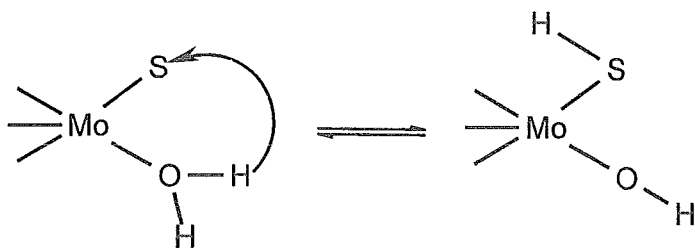




**Figura 6.** Estructura general de compuestos con tiometalatos como ligantes, M= metal de transición, M'= Mo ó W y X=O, o S.

Los compuestos de coordinación con tiometalatos como ligantes tienen la estructura general mostrada en la figura 6. Este tipo de estructuras pueden modificarse de tal forma que tengan características adecuadas para que estos complejos sean buenos candidatos como catalizadores en la hidratación de nitrilos. Por ejemplo, el metal central (M) de la figura 6 tiene una esfera de coordinación con algunas similitudes a la del centro activo de la nitrilo hidratasa. También, como ya se mencionó anteriormente, son sistemas en donde los electrones están muy deslocalizados, así que variaciones en los ligandos (L) traerán como consecuencia cambios en las propiedades del compuesto, es decir, se pueden modificar sus propiedades electrónicas fácilmente con el fin de obtener propiedades adecuadas para que funcionen como catalizadores en hidratación de nitrilos.

Adicionalmente, los tiometalatos libres o coordinados son capaces de activar grupos oxhidrilo o moléculas de agua de acuerdo al siguiente esquema de reacción<sup>166</sup>, figura 7. Esta característica es conveniente para que puedan actuar como catalizadores



**Figura 7.** Mecanismo de activación de grupos oxhidrilo o agua, con tiometalatos.

estudiados son buenos candidatos para catalizadores en reacciones de hidratación de nitrilos.

En el presente trabajo se pretenden sintetizar algunos compuestos de esta familia, en particular los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , de los cuales ya se había informado su síntesis previamente en la literatura<sup>46-48</sup> y los compuestos  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ . También se pretende evaluar las propiedades catalíticas de estos complejos en la reacción de hidratación del acetonitrilo.

en reacciones de hidratación, ya que éste es uno de los pasos más importantes en el ciclo catalítico de la hidratación de nitrilos, figura 3.

Por lo expresado en esta sección, los complejos bimetálicos aquí

## 5 - Planteamiento del problema y objetivos

Como ya se mencionó anteriormente, resulta interesante conocer las propiedades químicas de los compuestos derivados de los tiometalatos, en particular, de los compuestos con oxotimetalatos. Por esta razón es importante sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación del tipo de los aquí estudiados.

La hidratación o hidrólisis catalítica de nitrilos es un proceso muy importante actualmente, ya que es el método más común de síntesis de amidas empleadas en gran escala a nivel industrial, por lo que la búsqueda de nuevos catalizadores que hagan más rápida y selectiva esta reacción es de gran trascendencia. Adicionalmente, el estudio de compuestos de coordinación que resulten activos como catalizadores en la hidrólisis de nitrilos y que tengan semejanza con el centro activo de las nitrilo hidratatasas, puede arrojar información acerca del funcionamiento de esta enzima.

Compuestos del tipo  $[(bipi)_nMS_2M'X_2]$ , donde M es un metal de transición, M' es molibdeno o tungsteno, X es oxígeno o azufre y bipi es 2,2'-bipiridina, son compuestos que tienen una esfera de coordinación que recuerda el ambiente del sitio activo de la nitrilo hidratasa y tienen características adecuadas para funcionar como catalizadores en reacciones de hidratación de nitrilos.

Basados en lo expuesto anteriormente y en los antecedentes, se eligieron compuestos con fórmula general  $[(bipi)_nMS_2M'X_2]$ , como sistemas de estudio. Se plantearon los siguientes objetivos:

1) Sintetizar y caracterizar completamente los compuestos  $[Ru(bipi)_2S_2MoS_2]$ ,  $[Ru(bipi)_2S_2WS_2]$ ,  $[Co(bipi)_2S_2WS_2]$ , cuya síntesis previamente ya ha sido informada en la literatura<sup>46-48</sup> y los compuestos nuevos  $[Fe(bipi)_2S_2MoS_2]$ ,  $[Ni(bipi)S_2MoS_2]$ ,  $[Ni(bipi)S_2WS_2]$ ,  $[Ni(bipi)S_2MoO_2]$ ,  $[Ni(bipi)S_2WO_2]$ ,  $[Ru(bipi)_2S_2MoO_2]$ ,  $[Co(bipi)_2S_2MoO_2]$  y  $[Co(bipi)_2S_2MoO_2]$ .

---

2) Evaluar las propiedades catalíticas de los compuestos estudiados, en la reacción de hidratación de acetonitrilo.

3) Correlacionar los resultados experimentales obtenidos con algunas propiedades electrónicas calculadas con el método semiempírico ZINDO, para los complejos estudiados y así intentar entender mejor la reactividad química y propiedades físicas de estos compuestos.

## 6 - Resultados y discusión

### 6.1 - Síntesis y caracterización de reactivos y complejos bimetálicos

Se sintetizaron los compuestos  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ .

La síntesis de los compuestos de rutenio se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por Tanaka<sup>46</sup>. También se siguió esta metodología para la preparación del resto de los compuestos, aunque con algunas modificaciones. Estas metodologías se describirán más adelante.

Para llevar a cabo la síntesis de los complejos antes mencionados, se prepararon previamente los tiometalatos que sirvieron como ligantes bidentados.

Todos los compuestos preparados se caracterizaron empleando métodos convencionales como son la conductividad eléctrica en disolución, análisis elemental, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica de absorción UV-visible, susceptibilidad magnética y esr.

### 6.2 - Síntesis de los tiometalatos

Los tiometalatos de molibdeno fueron sintetizados de acuerdo al método informado por J.W. McDonald<sup>16</sup>, no se hicieron variantes sobre este método.

El tetratiomolibdato de amonio se preparó a partir de la siguiente reacción, esquema 4.



Esquema 4

Se obtuvo un polvo cristalino de color rojo oscuro, con un rendimiento superior al 70%. Se determinó su espectro de absorción electrónica y se observó que era idéntico al informado por McDonald<sup>16</sup> y Müller<sup>18</sup> para este mismo compuesto. El complejo presenta

principalmente tres bandas con máximos en 468, 316 y 242 nm, con los siguientes coeficientes de extinción molar en agua 11820, 16730 y 24670 L/cmmol, respectivamente.

También se determinó su espectro de infrarrojo, en éste se pudieron observar varias bandas que corresponden al producto deseado, la principal es la banda correspondiente a la vibración molibdeno-azufre terminal, localizada en  $470\text{ cm}^{-1}$ .

El ditiomolibdato de amonio se sintetizó empleando el siguiente esquema de reacción, esquema 5.



Esquema 5

Se obtuvo un polvo microcristalino color amarillo-naranja, con un alto rendimiento, mayor que 65%. De igual forma que el tetratiomolibdato, se caracterizó el ditiomolibdato de amonio. Este compuesto, disuelto en agua, muestra dos bandas de absorción en 394 y 320 nm en el espectro electrónico, los correspondientes coeficientes de extinción son

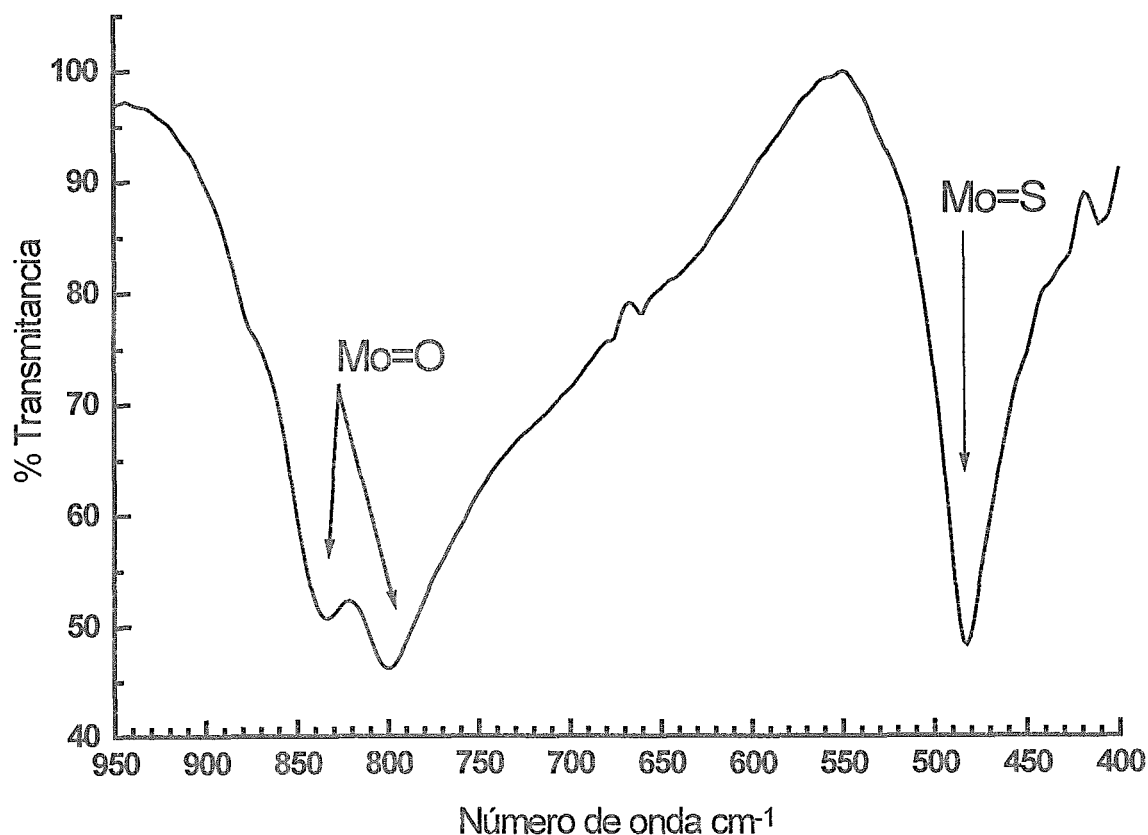


Figura 8. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$  obtenido en matriz de KBr.

3120 y 7410 L/cm mol, respectivamente. El espectro de infrarrojo, figura 8, muestra claramente una banda muy intensa correspondiente a la vibración Mo=S en  $480\text{ cm}^{-1}$  y dos bandas en  $805$  y  $835\text{ cm}^{-1}$  que son el resultado de la vibración de Mo=O. Este espectro de infrarrojo concuerda con lo informado en la literatura<sup>16, 18, 167, 168</sup>. El análisis elemental encontrado para este compuesto también corresponde a la fórmula propuesta para el ditiomolibdato de amonio. El análisis elemental esperado es; %N=12.79, %H=3.53, %S=28.11, y el encontrado; %N=12.63, %H=3.4, %S=28.26.

El compuesto  $(\text{NH}_4)\text{WO}_2\text{S}_2$  se sintetizó siguiendo un esquema de reacción análogo al del ditiomolibdato de amonio. En este caso se encontró que el espectro de absorción electrónica de este compuesto mostraba tres bandas características en agua, a 326, 272 y 246 nm, con los coeficientes de extinción: 4040, 8275 y 5675 L/mol cm, respectivamente.

En el espectro de infrarrojo se encontraron las bandas características de la vibración W=O a  $820$  y  $790\text{ cm}^{-1}$ , así como la de la banda de azufre terminal a  $442\text{ cm}^{-1}$ . Esta caracterización espectroscópica está de acuerdo con los resultados encontrados para el compuesto  $\text{WS}_2\text{O}_2(\text{NH}_4)_2$  informados en la literatura<sup>16, 18, 167, 168</sup>. El análisis elemental encontrado corresponde a la fórmula propuesta, la composición porcentual teórica es: %N=8.38, %H=3.01, %S=19.2, mientras que la encontrada; %N=8.39, %H=3.00, %S=19.17.

### 6.3 - Síntesis y caracterización del compuesto $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$

La síntesis del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ , se llevó a cabo mediante el siguiente esquema de reacción, esquema 6.



Esquema 6

El rendimiento de esta reacción fue aproximadamente el 55%. El compuesto se obtiene mediante la precipitación lenta con acetona. Durante el transcurso de la reacción se forma un subproducto en cantidades apreciables, que se identificó como el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$ . Gracias a que éste no precipita en el medio de reacción, se pudo obtener el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$  en forma pura.

El compuesto obtenido es un sólido microcristalino de color aparentemente negro, pero cuya disolución acuosa presenta un color violeta característico que corresponde al compuesto de rutenio (II), según la literatura<sup>169</sup>. El subproducto de la reacción  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$  es un sólido de color naranja brillante que fluoresce bajo luz ultravioleta, es muy soluble en agua dando disoluciones rojo-naranja. Una prueba muy sencilla de que el compuesto obtenido no está contaminado con el cloruro de trisbipiridil rutenio II, es observar si la muestra fluoresce con luz ultravioleta, si hay  $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$  en trazas, éste fluoresce notoriamente. Se encontró que el compuesto sintetizado no estaba contaminado con impurezas fluorescentes.

El compuesto preparado presenta una conductividad molar equivalente de  $9.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$  en disolución de DMF, correspondiendo a la que presenta un no electrolito en condiciones similares<sup>97, 170</sup>. Este resultado concuerda con la conductividad esperada para el compuesto que se pretendió sintetizar.

El espectro de infrarrojo muestra las bandas características de los ligantes complejados<sup>172</sup>. Un grupo de tres bandas delgadas característico de las vibraciones C=C y C=N del esqueleto de la 2,2'-bipiridina, localizadas en 1423, 1443, 1465  $\text{cm}^{-1}$ ; así como las correspondientes a la vibración C-H fuera del plano, en 727, 760  $\text{cm}^{-1}$ . También se encuentran dos bandas de la vibración cis-Ru-Cl entre 240 y 280  $\text{cm}^{-1}$ .

Los resultados anteriores indican que los compuestos preparados poseen los ligantes esperados, es decir, diiminas y cloro. No se encontraron bandas en los espectros de IR que no correspondieran a las estructuras propuestas. La asignación de las principales bandas se muestra en la tabla 1.

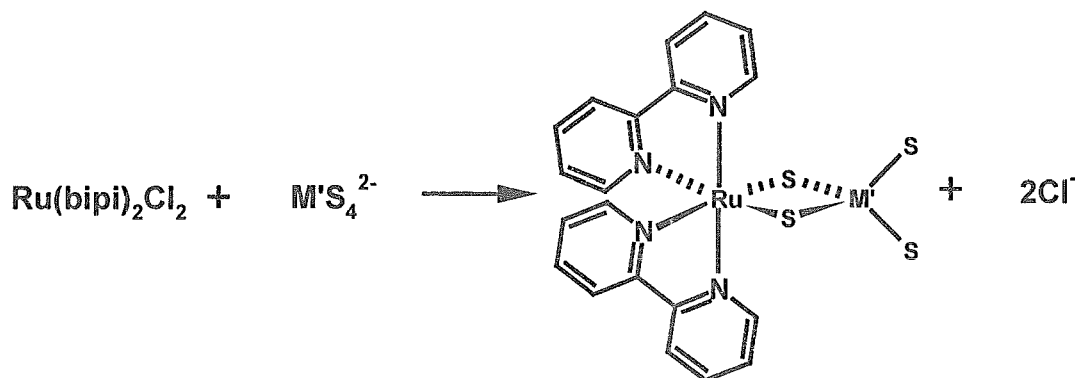
posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
243, 278	vibración Ru-Cl
727, 760	C-H aromático fuera del plano
1423, 1443, 1465	esqueleto del anillo C=C
1602	alargamiento C=C, C=N
3046, 3070, 3098	alargamiento C-H

Tabla 1. Bandas más representativas en el espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ <sup>97</sup>

La asignación de las bandas del espectro anteriormente mencionado se hizo de acuerdo a los resultados que informan Nakanishi y Nakamoto<sup>171, 172</sup>.

#### 6.4 - Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ y $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$

Los compuestos  $\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2$  y  $\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2$  fueron preparados de acuerdo al siguiente esquema general de reacción, esquema 7, donde M' es Mo o W.



Esquema 7

El compuesto  $\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2$  también fue preparado siguiendo este mismo esquema de reacción, únicamente se cambió el tetratiometalato de amonio por el correspondiente ditiomolibdato.

Los productos obtenidos son polvos microcristalinos de color café muy oscuro.

Estos compuestos se obtienen muy puros debido a que los productos de reacción son muy insolubles en el disolvente empleado, que se trata de una mezcla etanol-agua 4:1, mientras que los reactivos son muy solubles, permitiendo así una muy buena separación entre unos y otros.



En todos los casos el rendimiento de la reacción, después de 18 horas de iniciada es del mismo orden, tabla 2.

Compuesto	rendimiento
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	90%
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	93%
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	89%

Tabla 2. Rendimientos en la obtención de los compuestos: [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] y [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>]

Los productos obtenidos son solubles en DMF. Todos son muy insolubles en otros disolventes y ligeramente solubles en DMSO y CH<sub>3</sub>CN.

Se determinó el análisis elemental para los tres compuestos, tabla 3.

[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]			
Elemento	Experimental %	Teórico %	Error
N	9.25	9.14	1.189
C	39.67	41.35	-4.235
H	2.66	2.79	-4.887
S	10.59	11.28	-6.51

[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]			
Elemento	Experimental %	Teórico %	Error
N	8.53	8.79	-3.04
C	36.91	37.67	-2.05
H	2.64	2.53	4.16
S	19.40	20.11	-3.65

[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]			
Elemento	Experimental %	Teórico %	Error
N	7.39	7.72	4.46
C	33.10	33.11	0.021
H	2.27	2.22	-2.252
S	17.04	17.68	3.643

Tabla 3. Resultados del análisis elemental para los compuestos: [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] y [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>]

En todos los casos se encuentra que los errores están dentro del límite de incertidumbre del equipo empleado y que las fórmulas propuestas se ajustan razonablemente a la composición encontrada experimentalmente.

La conductividad molar es indicativa del número de iones en disolución. Una especie química que se disocie en un catión y un anión, es decir, un electrolito 1:1, tendrá una conductividad eléctrica molar menor con respecto a la de un electrolito 2:1; debido a que este último generará un mayor número de iones por mol soluto. Del mismo modo una especie que no genere iones tendrá una conductividad muy baja. Para los complejos aquí estudiados, Las conductividades eléctricas molares en disolución de DMF, tabla 4, son las correspondientes a un no-electrolito, lo que concuerda con lo esperado para los sistemas que posean el rutenio en estado de oxidación II y el molibdeno o tungsteno en VI.

Compuesto	Conductividad molar ( $\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$ )
$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$	7.1
$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$	8.4
$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$	8.8

Tabla 4. Resultados de la conductividad eléctrica en disolución para los compuestos,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$

Los espectros electrónicos en la región del ultravioleta-visible fueron obtenidos a partir de disoluciones en DMF, los máximos de las bandas que presentan estos compuestos se resumen en la tabla 5:

Compuesto	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$	292, 346, 422, 572.	45330, 9717, 8141, 5826.
$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$	290, 346, 452, 552.	43332, 8372, 8545, 3935.
$[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$	288, 432.	35000, 7480.

Tabla 5. Bandas de máxima absorción en el espectro electrónico en la región UV-Vis. para los compuestos,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ <sup>46, 50</sup>.

El espectro del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  presentado por T. Tanaka<sup>46</sup> es igual al encontrado para el mismo compuesto en este trabajo. Tanaka atribuye la banda de 290 nm a transiciones intraligante de la biperidina; el compuesto con biperidinas y tungsteno ( $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ) muestra también esta banda. Los otros tres máximos observados en los compuestos con tetratiomolibdato son debidos a las transiciones de los niveles  $t_{2g}$  del rutenio a los orbitales  $\pi^*$  de las biperidinas, según las asignaciones propuestas por el mismo Tanaka<sup>46</sup> y Steifel<sup>50</sup>.

En el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , las bandas están menos definidas, por lo que es difícil asignar con precisión un máximo de longitud de onda para cada una de las bandas presentes, aparentemente éstas sólo son dos. No hay antecedentes de la asignación de bandas de los espectros electrónicos para estos complejos. Por similitud con los espectros de los otros compuestos, éstas también se pueden atribuir a las transiciones de los niveles  $t_{2g}$  del rutenio a los orbitales  $\pi^*$  de las biperidinas.

Para complejos estructuralmente similares, como son los compuestos análogos de los sitios activos de las nitrogenasas preparados por A. Müller y D. Coucouvanis, no se ha hecho un trabajo detallado de la asignación de bandas, ya que al encontrarse muy deslocalizados los orbitales moleculares en este tipo de sistemas dificulta este trabajo<sup>18, 173</sup>.

174

Coucouvanis<sup>175</sup> y C. Potvin<sup>48</sup> proponen que las transiciones  $\text{S} \longrightarrow \text{Mo}(p_{t1}) \longrightarrow d_{(e)}$  se encuentran en el intervalo de  $460 \pm 40$  nm y de manera similar, las transferencias de carga entre  $\text{S} \longrightarrow \text{W}$  están entre  $395 \pm 15$  nm. Para las bandas presentes en el intervalo de 500 a 650 nm se propone que son causadas por transiciones entre los ligantes y el metal.

Para algunos complejos de rutenio bisbiperidina y tioéteres, M. Root<sup>176</sup> informó los valores de longitudes de onda y coeficientes de extinción. Estos son muy parecidos a los que presentan los complejos que aquí se estudian, en 290 y 422 nm. La principal diferencia entre estos dos grupos de compuestos es que en este trabajo se usa el tiometalato como ligante bidentado, a diferencia de los tioéteres empleados por Root. Esta evidencia apoya la propuesta de Tanaka y Stiefel acerca de que las transiciones antes mencionadas suceden entre las diimina y el rutenio y descarta la posibilidad de que las

bandas en la región entre 410 y 460 nm se deban a las transferencias de carga azufre-metal que propone Coucouvanis para algunos análogos estructurales.

También se determinó el momento magnético efectivo para cada uno de los compuestos aquí analizados, empleando una balanza magnética que utiliza el método de Guy, encontrándose que los tres complejos son diamagnéticos. Experimentalmente la medida del contenedor vacío en la balanza magnética fue negativa, al igual que la determinación de ésta con la muestra, el valor absoluto de esta última medición fue mayor.

El diamagnetismo en estos compuestos es indicativo de rutenio en estado de oxidación (II) y geometría octaédrica de bajo espín según la teoría de campo cristalino, como corresponde a un ion metálico con configuración  $d^6$  de la segunda serie de transición, ya que cualquier otro estado de oxidación común del rutenio hace al compuesto paramagnético. El molibdeno y el tungsteno en estado de oxidación VI presentan una configuración  $d^0$ , lo que indica que estos metales no presentarán paramagnetismo, los compuestos de molibdeno y tungsteno V, IV y III, son paramagnéticos. A partir de estos resultados es factible suponer que el rutenio tiene un estado de oxidación II y para el molibdeno y tungsteno es VI.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  son muy similares al de su precursor  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ , pero a diferencia de éste es posible observar las bandas de vibración metal-azufre puente y metal azufre terminal en el intervalo de 420 a 490  $\text{cm}^{-1}$  <sup>18, 48, 172, 177</sup>, también desaparecen las bandas Ru-Cl en todos los casos. También es posible observar las bandas de Mo=O, localizadas en 860 y 881  $\text{cm}^{-1}$ , del compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ .

Otra posibilidad de coordinación del ditiomolibdato es que este ligante se coordine a través de los oxígenos, dando un compuesto  $\mu$ -oxo, pero se debería observar en el espectro de infrarrojo una banda en 720  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente<sup>178</sup> y en el caso del compuesto con ditiomolibdato coordinado no se observa tal banda. Adicionalmente, se observan las bandas de oxígeno terminal. Aunado a lo anterior, en la literatura son extremadamente raros los casos donde se informa acerca de compuestos con tiometalatos coordinados por oxígenos, por el contrario, estos casos son más frecuentes

cuando en el metal ocurre una reducción, generalmente hasta el estado de oxidación  $V^{72}$ . Además de que en la literatura se pueden encontrar gran número de casos donde se encuentra que los sulfuros forman puentes muy fácilmente.

La siguiente tabla (tabla 6) muestran las principales bandas de los espectros de infrarrojos (figura 9) para los compuestos analizados en esta sección.

<b>[Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]</b>	<b>[Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>]</b>	<b>Asignación</b>
posición (cm <sup>-1</sup> )	posición (cm <sup>-1</sup> )	
428	431	vibración Ru-N
451	448	metal-S <sub>puente</sub>
470, 486	480	metal-S <sub>terminal</sub>
727, 760	726, 759	C-H aromático fuera del plano
1423, 1443, 1465	1423, 1444, 1464	esqueleto del anillo C=C
1602	1601	alargamiento C=C, C=N
3046, 3070, 3098	3046, 3068, 3099	alargamiento C-H

#### **[Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>]**

posición (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
428	vibración Ru-N
453	metal-S <sub>puente</sub>
860, 881	metal-O <sub>terminal</sub>
731, 763	C-H aromático fuera del plano
1422, 1443, 1464	esqueleto del anillo C=C
1602	alargamiento C=C, C=N
3046, 3070, 3098	alargamiento C-H

Tabla 6. Posición de los picos en el espectro infrarrojo para los compuestos, [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] y [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>]

Las bandas correspondientes a las vibraciones metal-azufre de los compuestos con tungsteno se encuentran desplazadas hacia menores frecuencias con respecto a las de los compuestos de molibdeno. Este hecho concuerda con el pronóstico para un enlace de fuerza similar, pero con una masa reducida mayor, de acuerdo con el modelo del oscilador armónico simple.

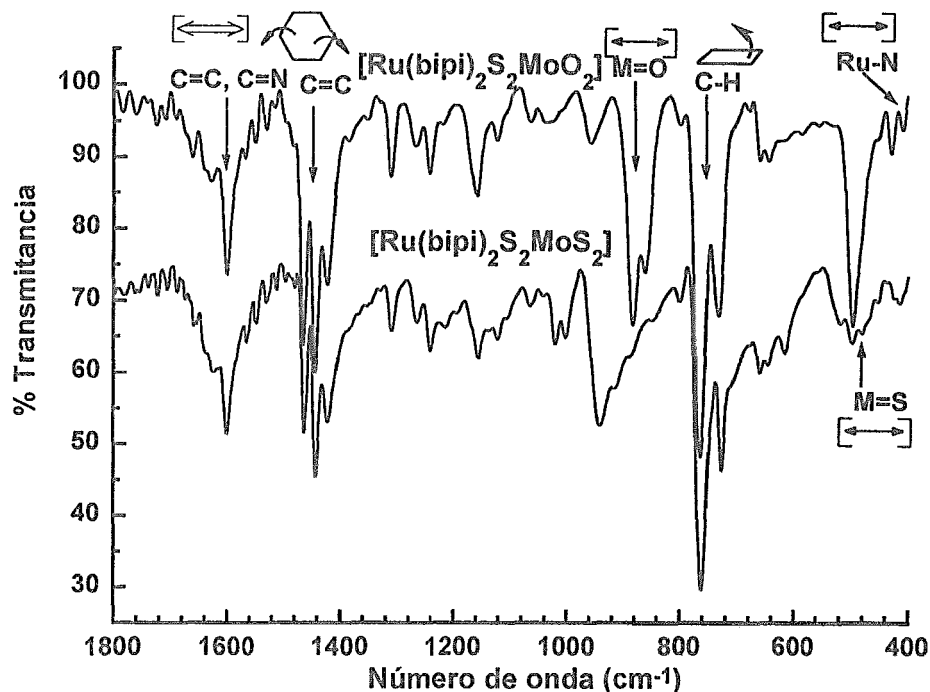
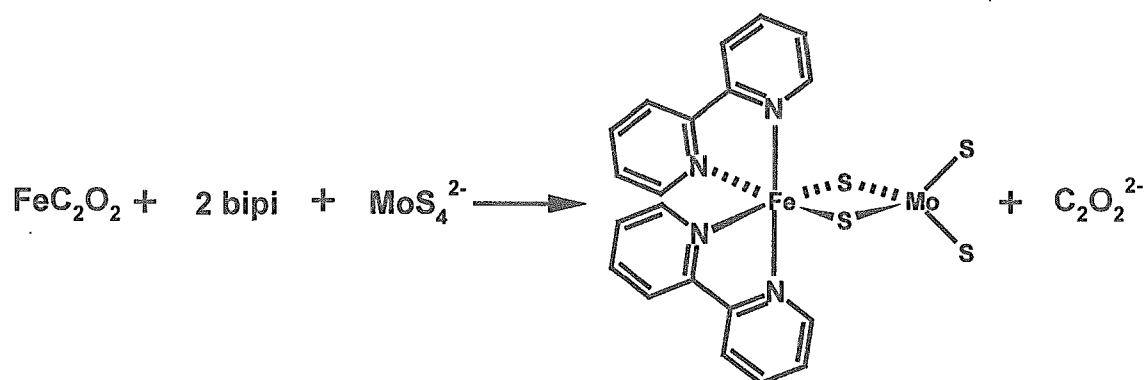


Figura 9. Espectros de Infrarrojo obtenidos en matriz de KBr de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

6.5 - Síntesis y caracterización de los compuestos  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ ,

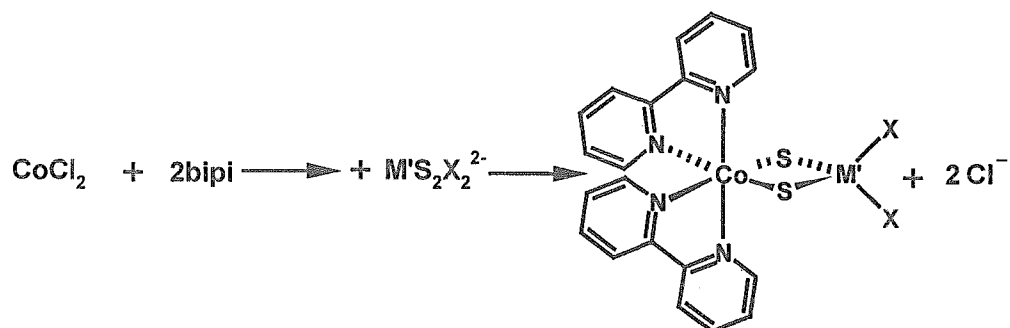
El compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  fue preparado haciendo varias modificaciones a la metodología propuesta por Tanaka<sup>46</sup>, debido a que cuando se sigue la ruta sintética propuesta por este autor para el análogo de rutenio, ésta no conduce a la obtención del complejo de hierro deseado. Se siguió el esquema de reacción 8. La descripción de la ruta sintética se encuentra explicada en la sección de la parte experimental.



Esquema 8

La síntesis se llevó a cabo en acetonitrilo como disolvente. La concentración de reactivos no fue totalmente estequiométrica, sino que se agregó un pequeño exceso de oxalato de hierro II con respecto a la concentración de 2,2'-bipiridina para evitar la formación del complejo trisbipiridilo de hierro II. Posteriormente se agregó el tetratiomolibdato de amonio y después de 3 horas de reacción se obtuvo un polvo microcristalino color café-rojizo, al cual se le sometió a las pruebas de caracterización.

Con relación a los complejos de cobalto, estos se sintetizaron en una mezcla etanol/agua, 4:1, mediante el siguiente esquema de reacción, esquema 9.

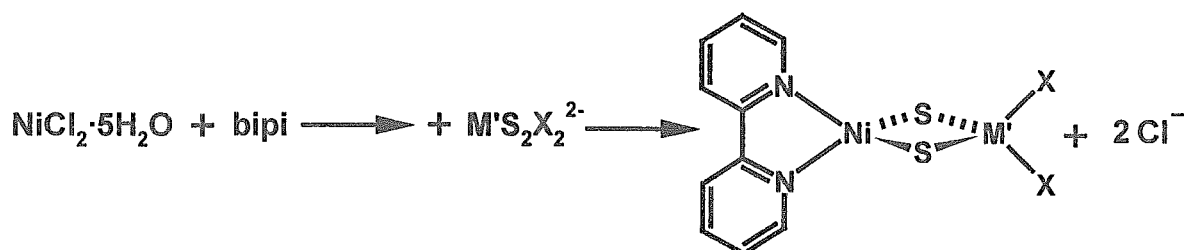


Donde  $\text{M}'$  es molibdeno o tungsteno y  $\text{X}$  es oxígeno o azufre.

Esquema 9

Todos los compuestos de cobalto son polvos microcristalinos color café muy oscuro. Al igual que los compuestos de rutenio, estos complejos también se obtienen puros, dado que los productos de reacción son muy insolubles en el disolvente empleado, mientras que los reactivos son muy solubles, permitiendo así una muy buena separación entre unos y otros.

Los compuestos de níquel se prepararon de forma análoga a la de los compuestos de cobalto, únicamente se cambió la relación estequiométrica de la 2,2'-bipiridina, se hicieron las reacciones con una relación uno a uno del níquel con respecto a la diimina, esquema de reacción 10.



Donde M' es molibdeno o tungsteno y X es oxígeno o azufre.

esquema 10.

El rendimiento de todas las reacciones es relativamente alto, tabla 7. Se observó que el tiempo de reacción es determinante para obtener los compuestos puros y con buen rendimiento, para el caso del compuesto de hierro el tiempo óptimo de reacción fue de dos horas mientras que para el compuesto  $\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2$  fue de una hora, en el caso de los compuestos de cobalto con tetratiomolibdato y tetratiotungstato el tiempo óptimo fue de tres horas.

El tiempo de reacción más adecuado para obtener los compuestos de níquel es de aproximadamente una hora.

Si durante la síntesis de los compuestos aquí estudiados, los productos se dejan reaccionar por largo tiempo se obtienen productos polimetálicos.

Lo anterior se determinó mediante el ensayo de las síntesis a diferentes tiempos de reacción y se estudió el análisis elemental y espectro de infrarrojo para cada producto obtenido.



Compuesto	rendimiento
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	65%
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	88%
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	91%
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	80%
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	77%
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	73%
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	82%
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	79%

Tabla 7. Rendimientos en la obtención de los productos de síntesis.

La conductividad eléctrica en disolución de DMF (tabla 8) para los compuestos antes mencionados, para todos los casos, es la correspondiente a un no electrolito. Esto corresponde a lo esperado para este tipo de compuestos bimetálicos con un metal en estado de oxidación II y el molibdeno o tungsteno en VI.

Compuesto	Conductividad molar (cm <sup>2</sup> /Ωmol)
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	9.5
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	7.4
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	7.8
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	7.7
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	5.1
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	5.2
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	5.5
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	5.1

Tabla 8. Resultados de la conductividad eléctrica en disolución de DMF.

Se obtuvo el espectro de absorción electrónica en la región UV-visible, en disolución de N,N'-dimetil formamida. En la tabla 9 se muestran los máximos de absorción y los coeficientes de extinción para todos los compuestos.

Compuesto	Bandas (nm)	$\epsilon$ L/mol cm
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	284, 468	39110, 5650.
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	286, 446.	29945, 2607.
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	288	31255
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	286	22237
[Ni(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	298	15834
[Ni(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	298	13167
[Ni(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	298	14214
[Ni(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	298	14782

Tabla 9. Máximos de absorción electrónica en la región UV-visible en disolución de DMF.

Los compuestos Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub> y [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], figura 10, muestran un espectro muy parecido al de los compuestos de rutenio, aunque las bandas a longitudes de onda en la región visible, están menos definidas.

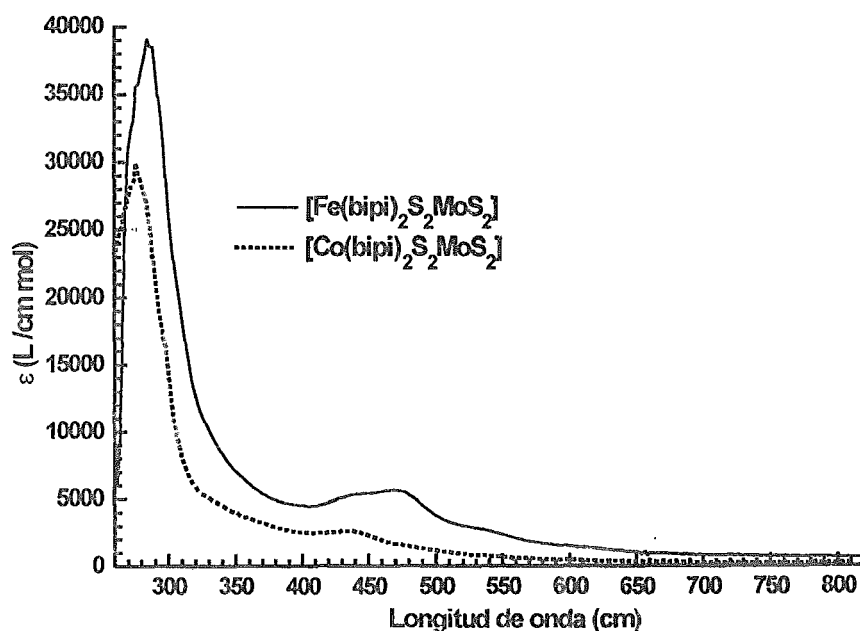


Figura 10. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible para los compuestos [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] y [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]. Espectros obtenidos en disolución de DMF.

La asignación de las bandas puede hacerse de forma similar a la hecha para los compuestos de rutenio. Estos máximos de absorción pueden ser atribuidos a las transferencias de carga de los niveles  $t_{2g}$  del metal a los orbitales  $\pi^*$  de las bipyridinas, de acuerdo con las asignaciones propuestas por Tanaka<sup>46</sup> y Steifel<sup>50</sup>.

Para los otros compuestos de cobalto,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , también es posible que el máximo de absorción observado en el espectro electrónico se deba al mismo tipo de transiciones, a pesar del hecho de que las bandas que aparecen en la región del visible no se definen, figura 11.

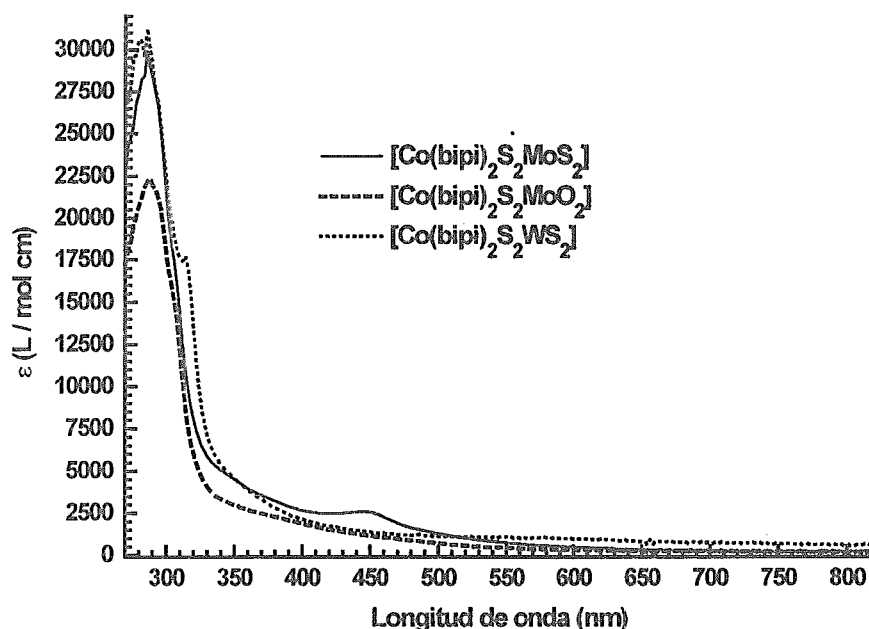


Figura 11. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible para los compuestos de cobalto. Espectros obtenidos en disolución de DMF.

Los compuestos de níquel muestran un espectro electrónico muy similar entre sí, figura 12, sólo se puede observar una banda muy intensa alrededor de 298 nm, esta banda está desplazada aproximadamente de 10 a 15 nm hacia mayores longitudes de onda y es menos intensa que la correspondiente al resto de los compuestos estudiados. Esto quiere decir que la transición electrónica que origina esta banda es de menor energía.

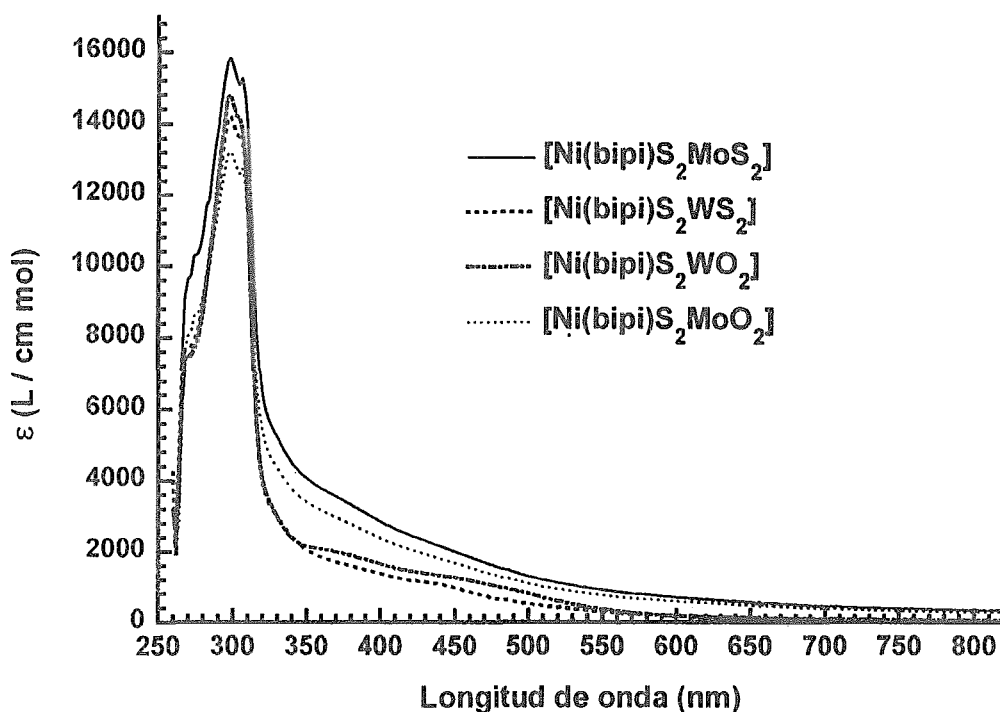


Figura 12. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible para los compuestos de níquel. Espectros obtenidos en disolución de DMF.

Al igual que en los compuestos de rutenio, se determinó el análisis elemental para los complejos arriba mencionados y se encontró que en todos los casos estos análisis se ajustan de manera aceptable a los porcentajes calculados para las fórmulas propuestas, tabla 10. Aunque en algunos casos los errores encontrados no son tan pequeños, pero esto puede ser debido a errores en la determinación del análisis y a pequeñas contaminación con los sulfuros correspondientes.

Compuesto	Nitrógeno %			Carbono %			Hidrógeno %			Azufre %		
	Exp	Teo	Err	Exp	Teo	Err	Exp	Teo	Err	Exp	Teo	Err
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	9.95	9.56	4.1	42.4	40.5	4.7	2.89	2.72	6.2	19.7	21.6	-8.8
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	9.17	9.41	-2.6	40.0	40.3	-0.7	2.74	2.71	1.1	21.2	21.5	-1.4
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	9.94	9.5	4.6	42.6	41	3.9	2.86	3.0	-4.7	11.4	12.1	-5.8
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	7.9	8.2	-3.7	34.1	35.5	-3.9	2.34	2.36	-0.8	17.6	18.8	-6.4
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	5.64	5.9	-4.4	23.9	25.2	-5.2	2.37	2.5	-5.2	27.2	27	0.7
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	5.91	6.32	-6.5	25.6	27.1	-5.5	2.49	2.68	-7.0	13.5	14.5	-6.9
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	4.81	5.14	-6.4	21.2	20.1	5.5	1.90	1.85	2.7	21.8	23.5	-7.2
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	4.93	5.3	-7.0	21.1	22.6	-6.6	1.9	2.0	-5.0	11.7	12.5	-8.8

Tabla 10. Análisis elemental, donde Exp es experimental, Teo, teórico y Err el error calculado.

Los porcentajes teóricos en la composición de los complejos [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] y [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>] fueron calculados con dos moléculas de agua. Estas moléculas se encuentran en la red cristalina, ya que en el espectro de infrarrojo no se encuentran las bandas correspondientes a las moléculas de agua coordinadas sobre el níquel.

Los mayores errores en los análisis elementales se encuentran en el azufre, esto quizá es debido a que los compuestos pueden tener pequeñas contaminaciones de los sulfuros de los tiometalatos correspondientes para cada compuesto, como ya se mencionó en la discusión de los compuestos de rutenio. En los trabajos encontrados en la literatura donde se sintetizan y caracterizan compuestos similares, es muy común encontrar errores del mismo orden a los que se informan en este trabajo, por ejemplo Potvin C.<sup>47</sup> informa un error muy grande, 14%, en la determinación de azufre en el compuesto [(fen)CuS<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>Cu(fen)]; al mismo tiempo presenta la estructura de este compuesto obtenida por difracción de rayos X.

Se determinaron los espectros de infrarrojo para cada compuesto preparado. Esto se realizó en sólido con una matriz de KBr.

En todos los casos se encuentran las bandas que se esperaban, siendo las principales las que demuestran la presencia de la imina y las que revelan a los azufres puente y oxígenos y azufres terminales. En la tabla 11 se muestra un resumen de las principales bandas y su asignación.

Compuesto	Posición de bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
[Fe(bipy) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	449	Mo-S <sub>puente</sub>
	482	Mo=S <sub>Terminal</sub>
	763, 733	C-H Aromático fuera del plano
	1439, 1467, 1489	esqueleto de C=C
[Co(bipy) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	443	Mo-S <sub>puente</sub>
	479	Mo=S <sub>Terminal</sub>
	771, 736	C-H Aromático fuera del plano
	1439, 1467, 1489	esqueleto de C=C
[Co(bipy) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	440	Mo-S <sub>puente</sub>
	912, 846	Mo=O <sub>Terminal</sub>
	765, 735	C-H Aromático fuera del plano
	1440, 1472, 1493	esqueleto de C=C
[Co(bipy) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	442	W-S <sub>puente</sub>
	478	W=S <sub>Terminal</sub>
	769, 735	C-H Aromático fuera del plano
	1439, 1467, 1489	esqueleto de C=C
[Ni(bipy)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	443	Mo-S <sub>puente</sub>
	480	Mo=S <sub>Terminal</sub>
	771, 736	C-H Aromático fuera del plano
	1439, 1467, 1489	esqueleto de C=C
[Ni(bipy)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	441	Mo-S <sub>puente</sub>
	916, 887, 868	Mo=O <sub>Terminal</sub>
	764, 733	C-H Aromático fuera del plano
	1440, 1472, 1493	esqueleto de C=C
[Ni(bipy)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	439	Mo-S <sub>puente</sub>
	461	Mo=S <sub>Terminal</sub>
	771, 735	C-H Aromático fuera del plano
	1439, 1467, 1489	esqueleto de C=C
[Ni(bipy)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	447	W-S <sub>puente</sub>
	916, 887, 868	W=O <sub>Terminal</sub>
	764, 733	C-H Aromático fuera del plano
	1440, 1472, 1493	esqueleto de C=C

**Tabla 11. Bandas del espectro de infrarrojo más importantes para los compuestos estudiados.**

Los espectros de infrarrojo donde se pueden observar las bandas mencionadas en la tabla 11, se encuentran en las figuras, 13, 14, 15 y 16.

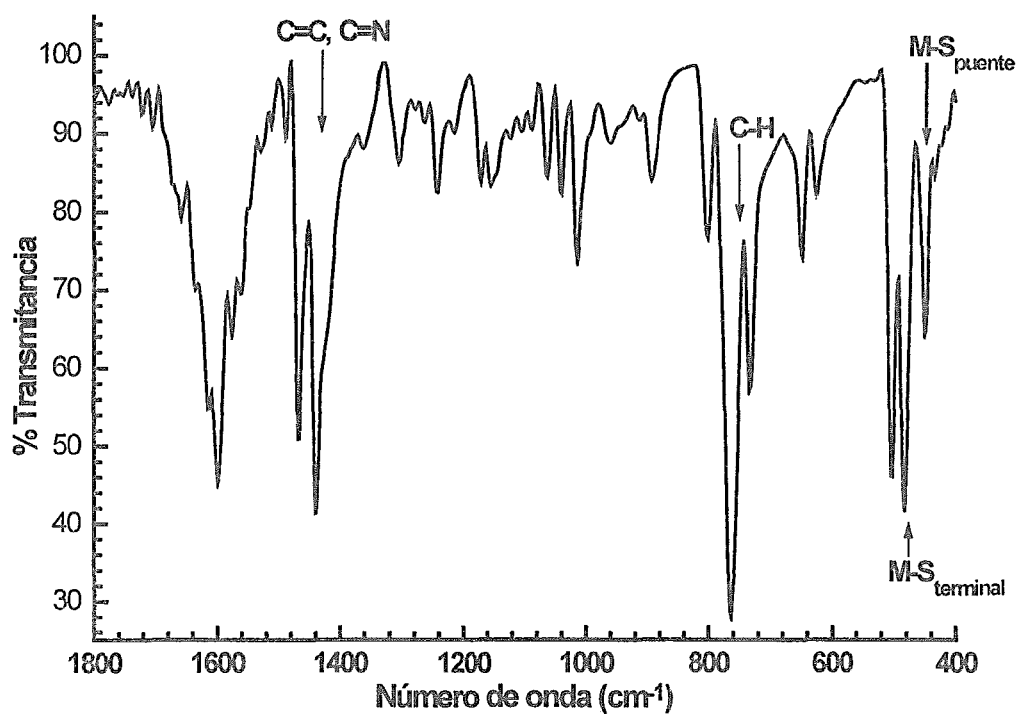


Figura 13. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , obtenido en pastilla de KBr.

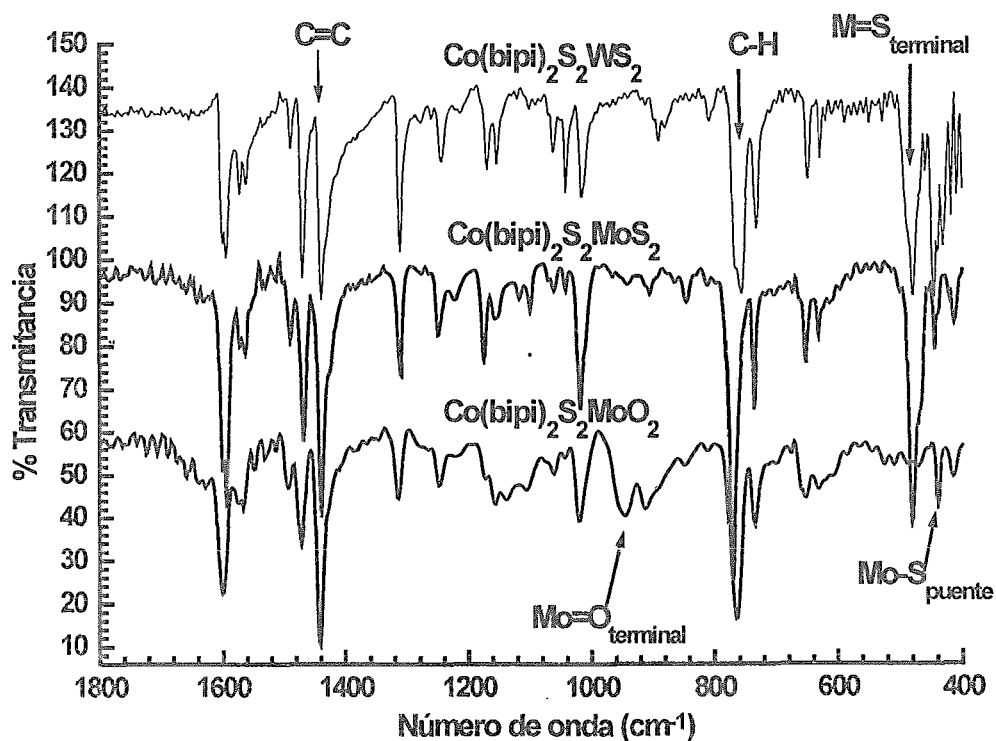


Figura 14. Espectro de Infrarrojo de los compuestos  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , obtenido en pastilla de KBr.

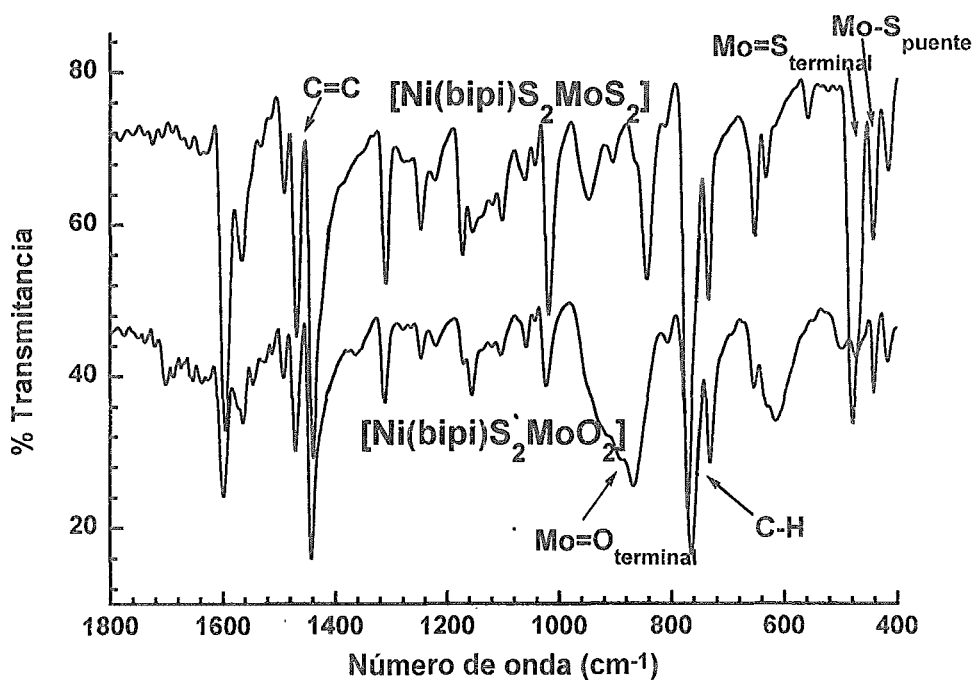


Figura 15. Espectros de Infrarrojo de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , obtenido en pastilla de KBr.

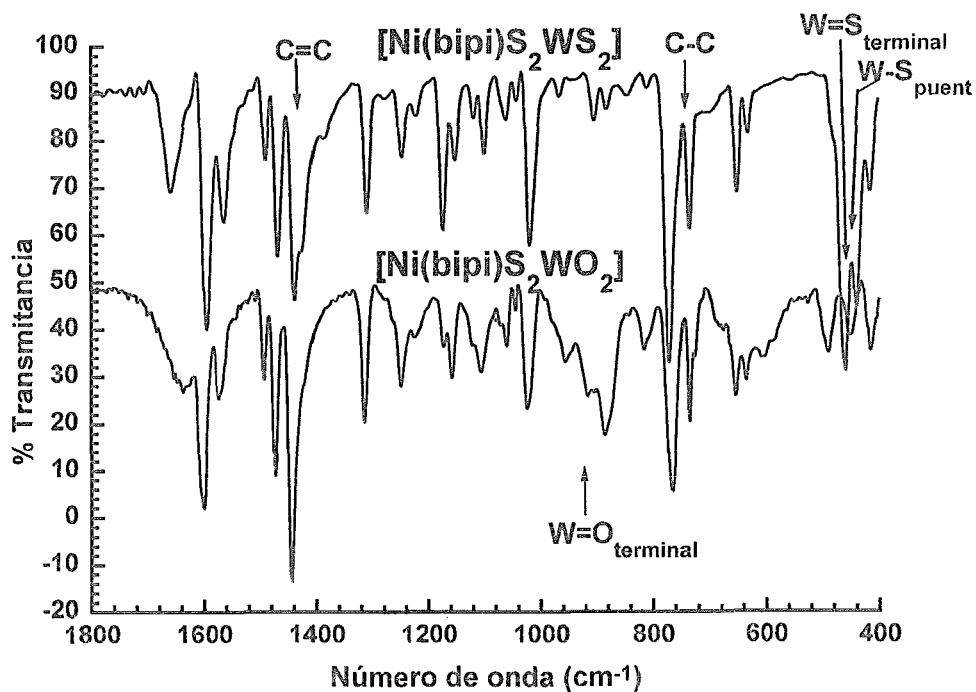


Figura 16. Espectros de Infrarrojo de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ , obtenido en pastilla de KBr.



Todos los compuestos fueron preparados con bipyridina. Este ligante presenta tres bandas muy características en 1439, 1467 y 1489  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo, correspondientes a las vibraciones C=C del anillo piridínico. También muestran dos bandas en 763 y 733  $\text{cm}^{-1}$ , originadas por las vibraciones carbono-hidrógeno fuera del plano. Todos los compuestos estudiados tienen estas bandas, lo que es indicativo de que en los compuestos analizados hay 2,2'-bipyridina.

Una banda derivada de la vibración metal-nitrógeno de la diimina ha sido asignada alrededor de 410  $\text{cm}^{-1}$ <sup>172</sup>. Se ha observado que los compuestos bimetalicos estudiados aquí presentan esta banda, aunque es muy pequeña. La diferencia de la posición de la banda M-N, para cada complejo, es prácticamente igual, esto sugiere que la fuerza de enlace es muy similar para todos los compuestos, únicamente hay pequeñas diferencias entre aquellos con tetratiometalato o ditiometalato. Las bandas metal-diimina de los compuestos con oxígeno están un poco desplazadas a mayores longitudes de onda, esto nos indica que ese enlace es ligeramente más débil.

La banda en 1489  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración C=C, se encuentra desplazada a 1493  $\text{cm}^{-1}$  en los compuestos que tienen oxígeno terminal con respecto a los que tienen azufre. Esto puede ser debido a modificaciones en la deslocalización electrónica, originadas por los oxígenos terminales, ya que es conocido para este tipo de sistemas que algunas modificaciones ligeras en una parte de la molécula pueden tener repercusiones sobre las propiedades electrónicas de la molécula entera.

Se determinó el momento magnético efectivo en fase sólida de todos los compuestos estudiados. En la tabla 12 se encuentran informados los momentos magnéticos de los compuestos paramagnéticos, ya que los complejos con rutenio son diamagnéticos.

Compuesto	Momento magnético M.B.
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	4.45
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	3.8
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	3.9
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	4.1
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	2.26
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	2.51
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	2.5
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	2.42

Tabla 12. Momento magnético efectivo obtenidos en fase sólida.

De acuerdo con los resultados de análisis elemental, conductividad eléctrica en disolución, etc., el compuesto [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] debe

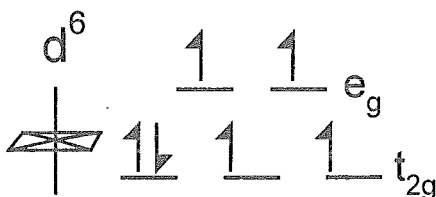


Figura 17. Representación del desdoblamiento de los orbitales "d" en un complejo octaédrico.

ser hexacoordinado con una geometría octaédrica alrededor del hierro. El valor de 4.45 MB del momento magnético efectivo es muy bajo para un complejo de Fe(II) octahédrico de alto espín<sup>179</sup>, es decir, el ion con una configuración d<sup>6</sup> y un momento de espín S=2, figura 17, aunque todavía está más alejado de los valores

normales para complejos de Fe(II) de bajo espín (S=0). Este valor anormalmente bajo puede ser indicativo de interacciones antiferromagnéticas. Se han informado<sup>175</sup> momentos magnéticos efectivos de ese mismo orden para complejos de hierro con tetratiometalatos y se han atribuido a interacciones antiferromagnéticas.

El comportamiento magnético del compuesto [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] no sigue una tendencia paramagnética normal en función de la temperatura, es decir, no sigue la ley Curie-Weiss; el ajuste de los resultados experimentales a esta ley no es satisfactorio y esto se puede observar en la figura 18. Estas desviaciones podrían deberse a interacciones antiferromagnéticas, ya que el parámetro  $\theta$ , obtenido del ajuste de los resultados experimentales a la ley Curie-Weiss, es negativo y esto se asocia a este tipo de interacciones<sup>179</sup>.

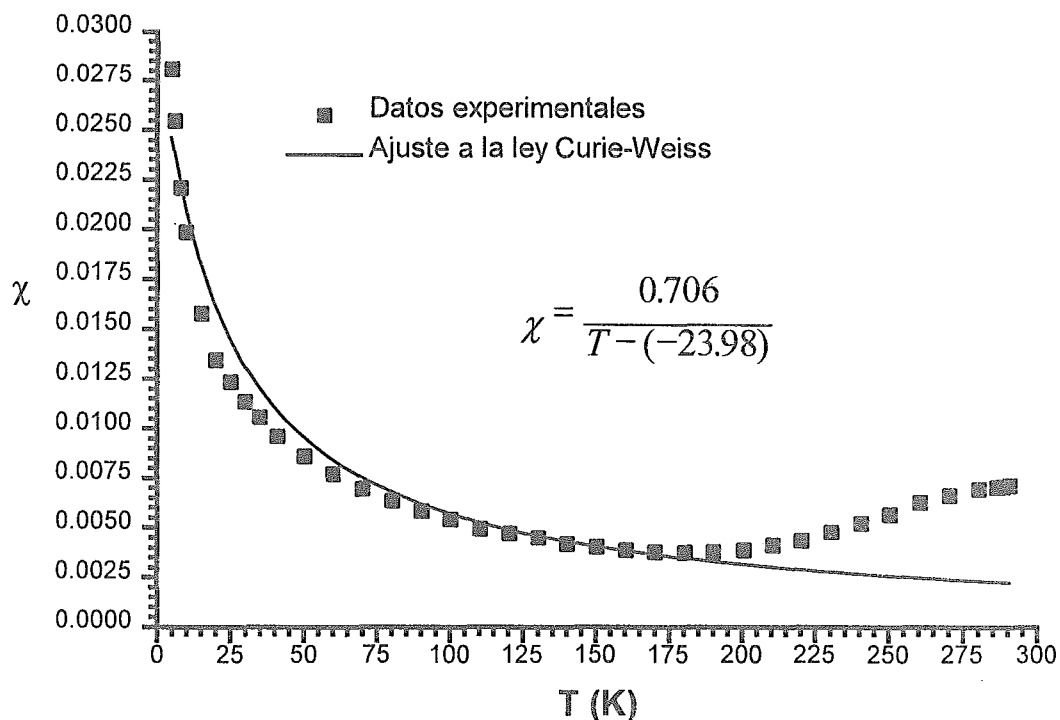


Figura 18. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

La desviación del comportamiento ideal de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, también puede observarse en la figura 19. Una gráfica de  $\chi T$  vs  $T$  que corresponde a un comportamiento ideal, debe de dar una recta y en el caso del complejo de hierro y molibdeno se encuentra un comportamiento muy desviado de esta tendencia. Hay otra posible explicación para la desviación de la idealidad del comportamiento magnético en función de la temperatura, ésta es que el centro magnético muestre una anisotropía axial, normalmente con un desdoblamiento a campo cero (*zero-field splitting*) relativamente grande y positivo, se ha encontrado este tipo de comportamiento en complejos metálicos de hierro<sup>180</sup>.

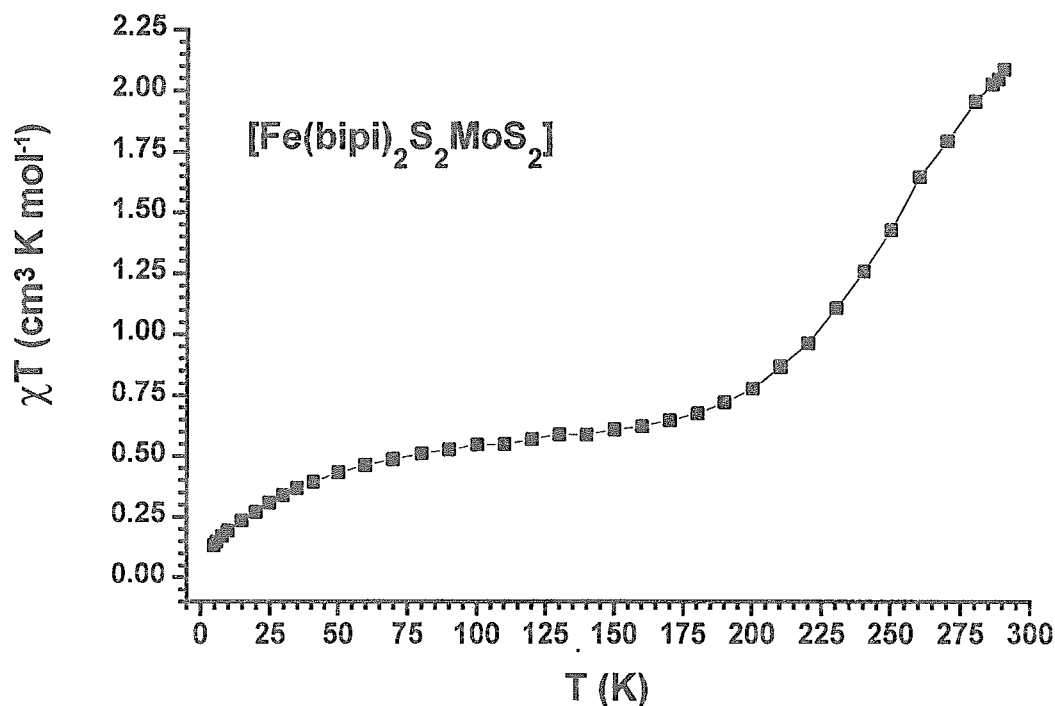


Figura 19. Comportamiento magnético en función de la temperatura para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

De las dos posibilidades aquí mencionadas, la que tiene mayor apoyo experimental es la relacionada con las interacciones antiferromagnéticas. Por ejemplo, A. Simopoulos *et al*<sup>181</sup> informan que algunos compuestos bimetalicos y trimetalicos de hierro con tetratiometalatos presentan también acoplamiento antiferromagnético. Estos autores sugieren que esos acoplamiento suceden entre los dos átomos metálicos, Fe (III) y Mo (V), lo que hace suponer que ocurre una transferencia de carga intramolecular. Por lo tanto, este esquema resulta adecuado para los compuestos que muestren una gran deslocalización electrónica. En otro trabajo, D. Coucouvanis<sup>175</sup>, usando espectroscopía de Mössbauer, informa que en el mismo tipo de complejos, el estado de oxidación formal para el hierro se encuentra entre 2 y 3, esto representa una evidencia directa de una transferencia de carga del hierro al molibdeno (Fe  $\rightarrow$  Mo). Nuestro caso presenta un comportamiento similar y cabe la posibilidad de que se trate de un sistema en el que el comportamiento magnético en función de la temperatura se deba también a acoplamiento antiferromagnético entre Fe(III) y Mo(V). De forma indirecta se podría

inferir que el compuesto  $\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2$  mostraría también una gran deslocalización electrónica.

Para verificar lo anterior, se obtuvo el espectro de resonancia paramagnética electrónica del compuesto  $\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2$ , en fase sólida a 77 K, figura 20. En el se puede observar un multiplete muy intenso a  $g$  aproximadamente de 2 y una señal muy definida en  $g= 4.247$ . Ésta última es típica para una transición de  $g$  isotrópica en  $\text{Fe}^{3+}$ , al igual que una señal muy pequeña en  $g= 9.48$ <sup>182</sup>. Si únicamente se tratara de hierro (III) en alto espín no se esperaría una señal a  $g \approx 2$ , que usualmente está asociada con el hierro en bajo espín<sup>183, 183</sup>, por lo que la señal observada a este valor podría ser de otro centro paramagnético como el Mo (V). Esta especie tiene una configuración  $d^1$  y generalmente presenta un par de señales con valores de  $g$  entre 2 y 1.9 que son ligeramente más bajos que los del electrón libre y característicos de los dobletes de Kramer para esa configuración<sup>184</sup>. Esto concuerda con las señales observadas en la figura 20 para valores de  $g$  por debajo de dos.

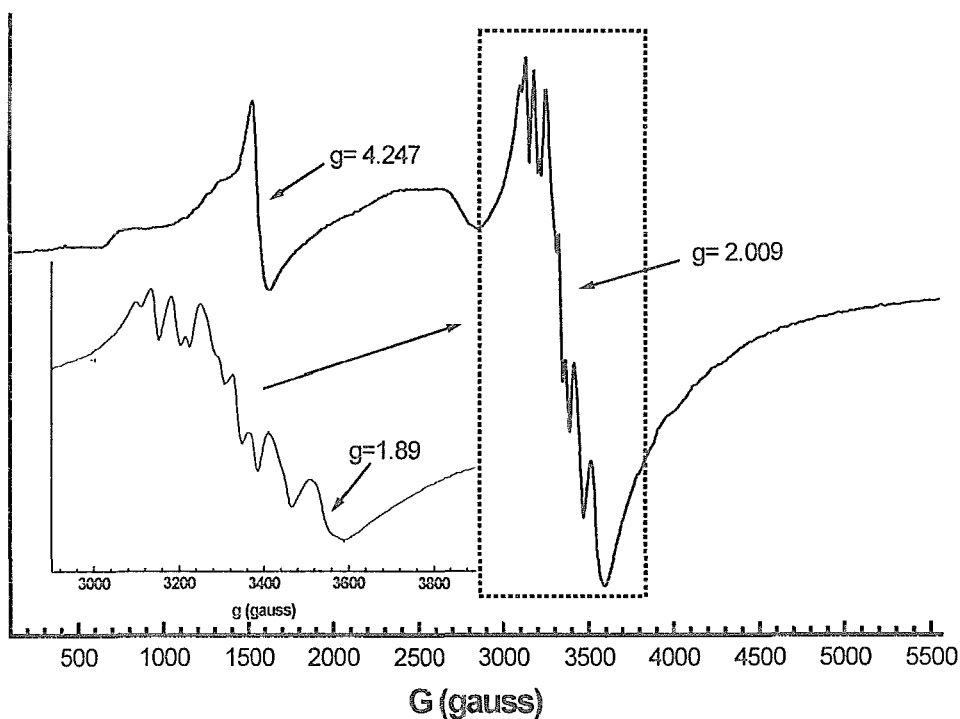


Figura 20. Espectro de resonancia de espín electrónico del compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  obtenido a 77 K en fase sólida. El recuadro indica la ampliación del espectro que se encuentra abajo a la izquierda del mismo.

Para el caso de los complejos de níquel, los resultados de análisis elemental, conductividad eléctrica en disolución, etc. sugieren que este metal se encuentra en estado de oxidación II y el molibdeno o tungsteno en VI. Para verificar esto se determinó el momento magnético efectivo para todos los compuestos de níquel. Estos compuestos muestran un momento magnético ligeramente bajo con respecto a los valores normalmente informados en la literatura para complejos de níquel (II) octaédricos o tetraédricos<sup>185</sup>. Los valores de momento magnético efectivo se encuentran en el intervalo de 2.8 a 4.0, correspondientes a un metal con una configuración  $d^8$  y dos electrones desapareados. Los valores encontrados, tabla 12, corresponden a lo esperado, es decir, se trata de Ni (II). Los momentos magnéticos ligeramente bajos pudieran deberse a acoplamientos antiferromagnéticos pequeños, de forma similar a lo observado en el complejo de hierro, aunque en el caso de los complejos de níquel es menos pronunciado este efecto. La figura 21 muestra la gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y su ajuste a la ley Curie-Weiss para el compuesto  $Ni(bipi)S_2WS_2$ , como es evidente en esta gráfica, este modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales con un valor de  $\theta = -1.23$ , lo que verifica la suposición de que hay algún tipo de acoplamientos antiferromagnéticos, aunque mucho más débiles que en el caso del complejo  $Fe(bipi)_2S_2MoS_2$ . Probablemente para el caso de níquel se trate únicamente de acoplamientos intermoleculares que generalmente son menos intensos<sup>180</sup>.

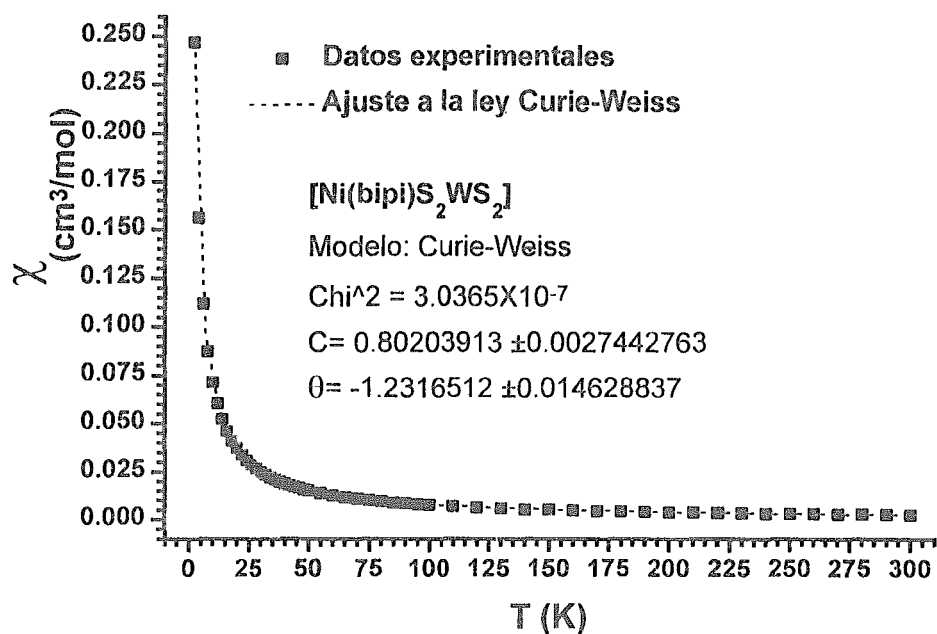


Figura 21. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>].

En los espectros de resonancia paramagnética electrónica de los complejos de níquel, figura 22 y 23, se indican valores de  $g$ , los cuales son ligeramente superiores al del electrón libre, aunque muy típicos para complejos de Ni<sup>2+</sup> <sup>186</sup>. El compuesto [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] presenta una señal a  $g = 2.17$  dos señales a  $g = 2.04$  y  $2.01$ .

Los complejos [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>], [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>] y [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>] muestran espectros de RPE muy similares entre sí, con una sola señal muy ancha con un valor de  $g$  entre 2.1 y 2.2, la posición de estas señales es muy características de Ni<sup>2+</sup>.

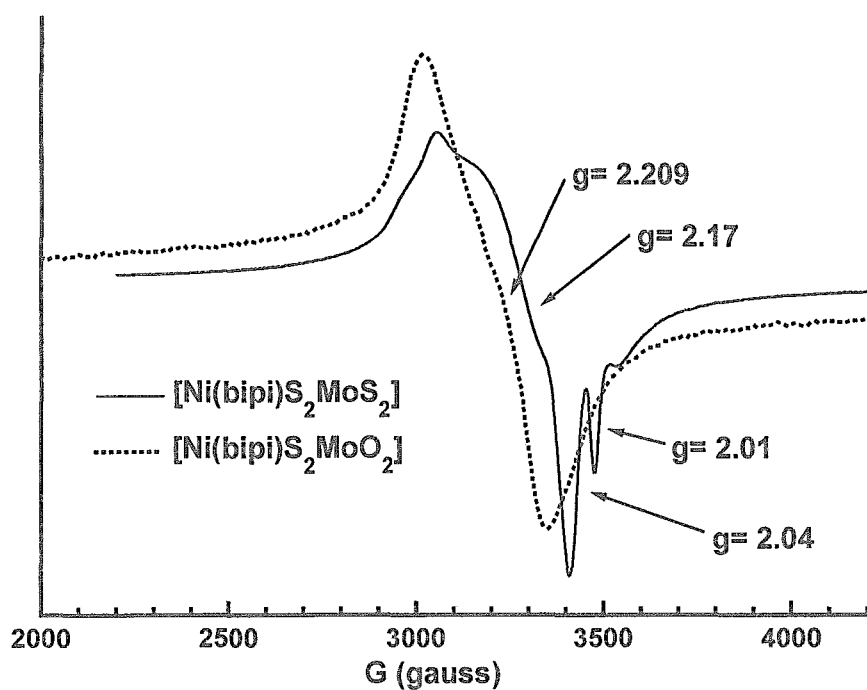


Figura 22. Espectro de resonancia de espín electrónico de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$  obtenidos a temperatura ambiente y en fase sólida.

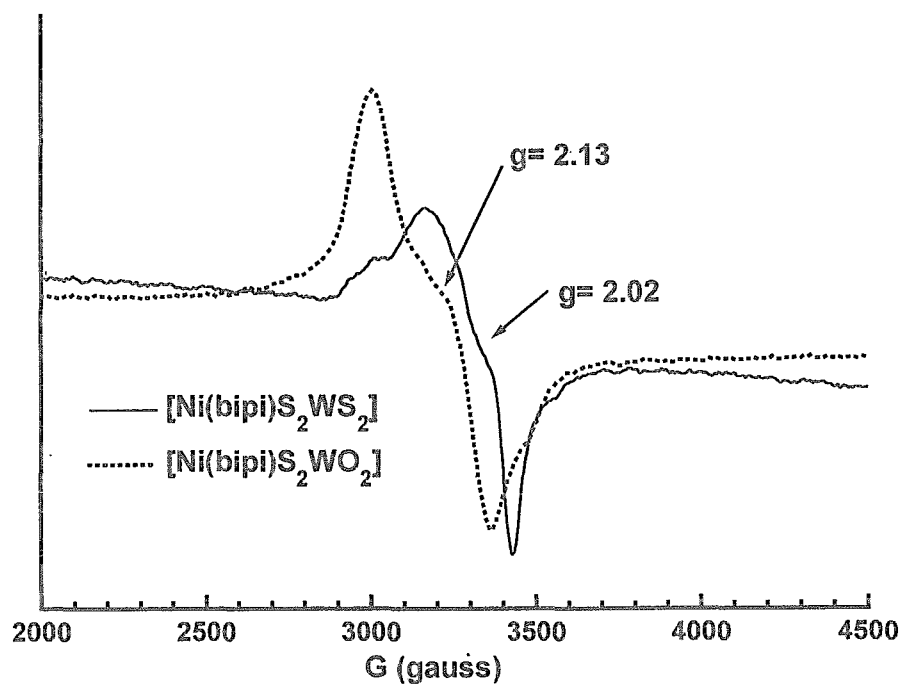


Figura 23. Espectro de resonancia de espín electrónico de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$  obtenidos a temperatura ambiente y en fase sólida.



Los complejos de cobalto muestran también un momento magnético efectivo menor a lo comúnmente encontrado para complejos de Co (II)<sup>185</sup>. Los valores encontrados, tabla 12, van de 3.8 a 4.1 y los informados en la literatura van de 4.3 a 5.2. Aunque los valores aquí informados son un poco bajos, están mucho más cercanos a lo esperado para cobalto (II) de alto espín que para el complejo de bajo espín o el de Cobalto (III) de alto espín, por esta razón, el cobalto en los compuestos estudiados en este trabajo debe de ser Co<sup>2+</sup> de alto espín. Esto concuerda con los resultados encontrados en el análisis elemental, conductividad eléctrica en disolución, etc.

Al igual que el resto de los compuestos estudiados, el bajo momento magnético encontrado en los complejos de cobalto podría deberse a acoplamientos antiferromagnéticos débiles, ya que la diferencia entre los valores encontrados y los valores esperados es muy poca.

De acuerdo a lo expuesto en este capítulo, se puede concluir que los compuestos preparados corresponden a las fórmulas y estructuras propuestas originalmente. Se pudieron preparar y caracterizar los compuestos [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>], [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>], [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>], [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] y [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] que no se habían informado previamente en la literatura.

## 7 - Evaluación de las propiedades catalíticas

Como ya se mencionó en los antecedentes, los complejos de tiometalatos han sido considerados como posibles análogos del sitio activo de muchas metaloenzimas, por lo que es posible que estos compuestos presenten propiedades catalíticas en el mismo tipo de reacciones que las que catalizan las correspondientes metaloproteínas. Dentro de este grupo de enzimas destacan las molibdohidroxilasas y en particular la xantino oxidasa, ya que el sitio activo de esta metaloproteína tiene una estructura similar a la de los tiometalatos, figura 24, donde el azufre y el oxígeno terminales juegan un papel importante para la catálisis de hidroxilación de la xantina. Este tipo de reacciones se ha denominado como hidroxilaciones o más generalmente reacciones de transferencia de oxígeno<sup>84, 88, 89</sup>.

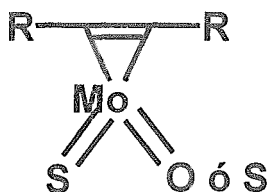


Figura 24. Estructura simplificada del sitio activo de la xantino oxidasa<sup>84</sup>.

Por esta razón, inicialmente se evaluó la capacidad catalítica de los compuestos preparados en este trabajo en la reacción de hidroxilación de ciclohexeno. Se encontró el esquema de reacción mostrado en la figura 25, los productos de reacción se identificaron empleando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y se corroboró utilizando muestras que sirvieron de estándar en cromatografía de gases.

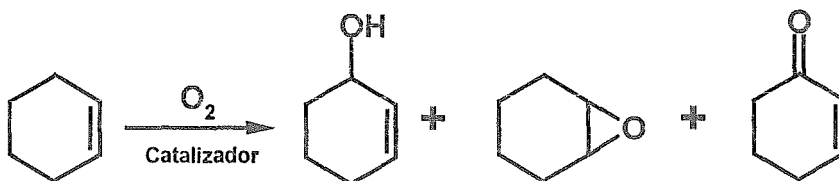


Figura 25. Esquema de reacción para la transferencia de oxígeno sobre el ciclohexeno.

Las reacciones se estudiaron en un reactor por lotes (tipo batch) en medio homogéneo y las condiciones de reacción estudiadas consistieron en una mezcla de

ciclohexeno en acetonitrilo al 5%, presión inicial de oxígeno de 10 atm., se varió la temperatura de reacción de 100 a 170 °C y se mantuvo la concentración de catalizador igual  $10^{-4}$  M.

Se encontró que esta reacción es autocatalítica en esas condiciones, es decir, se forman los productos esperados, figura 25, sin catalizador. Vale la pena señalar que en la literatura, cuando se evalúan las propiedades catalíticas de muchos catalizadores sobre la misma reacción, no se informa que la reacción autocatalítica es muy importante, como se encontró en este trabajo.

Los compuestos estudiados como catalizadores mostraron una actividad muy pobre, apenas del 5% más con respecto al proceso autocatalizado y con una selectividad similar a la de este proceso.

A partir de estos resultados, se considera que los complejos con tiometalatos coordinados no son análogos funcionales de la xantino oxidasa, a pesar de ser análogos estructurales.

Por esta razón se decidió evaluar las propiedades catalíticas de los mismos compuestos en otro sistema modelo de reacción.

## 7.1 - Hidratación catalítica de acetonitrilo

Durante los estudios de la hidroxilación de ciclohexeno catalizada con los compuestos aquí estudiados, se encontró que estos complejos muestran actividad catalítica para las reacciones de hidratación de nitrilos. Además como se mencionó en los antecedentes, este proceso es muy importante y es por ello que se evaluó la capacidad catalítica de estos compuestos en la hidrólisis (también llamada hidratación) de nitrilos.

Se llevó a cabo la hidratación catalítica del acetonitrilo empleando los complejos preparados como catalizadores.

Se eligió al acetonitrilo como sustrato por ser un disolvente adecuado para los complejos que sirvieron como catalizadores y debido a que es un nitrilo alifático, ya que estos normalmente son más difíciles de hidratar empleando los catalizadores convencionales y son los sustratos naturales para la nitrilo hidratasa.

Los estudios de hidratación catalítica se hicieron en medio homogéneo en un reactor por lotes "tipo batch". La mezcla de reacción fue acetonitrilo/agua, la máxima concentración de agua fue de 5% en volumen, esto es equivalente a 2.77 M, por lo que la concentración de acetonitrilo en esa mezcla es de 18.14 M. La máxima concentración usada de catalizador fue de  $10^{-4}$  M, que representa una concentración catalítica. Los catalizadores tienen una solubilidad máxima en la mezcla de reacción un poco mayor que  $10^{-4}$  M. En todos los experimentos se tuvo una presión inicial de aire de 5.76 atm.

En todos los casos, se obtuvieron muestras líquidas de la mezcla de reacción a diferentes tiempos y fueron analizadas usando cromatografía de gases.

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de reacción y de saber cuales eran los productos obtenidos, se hizo una reacción con el compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  como catalizador en las condiciones antes mencionadas y se variaron algunas de éstas, como la temperatura y las concentraciones de reactivos y catalizador. Se encontró que este compuesto comienza a mostrar actividad por encima de 470 K y en 519 K, su actividad es apreciable. Por este motivo se eligió la temperatura de 519 K para estudiar la reacción de hidratación de acetonitrilo. Se tomaron muestras cada media hora y se paró la reacción después de 10 horas de iniciada. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

En los espectros de masas obtenidos, figura 26, se encontraron sólo dos productos de reacción que corresponden a la acetamida y al ácido acético, estos son los productos de hidratación del acetonitrilo y de la acetamida, respectivamente.

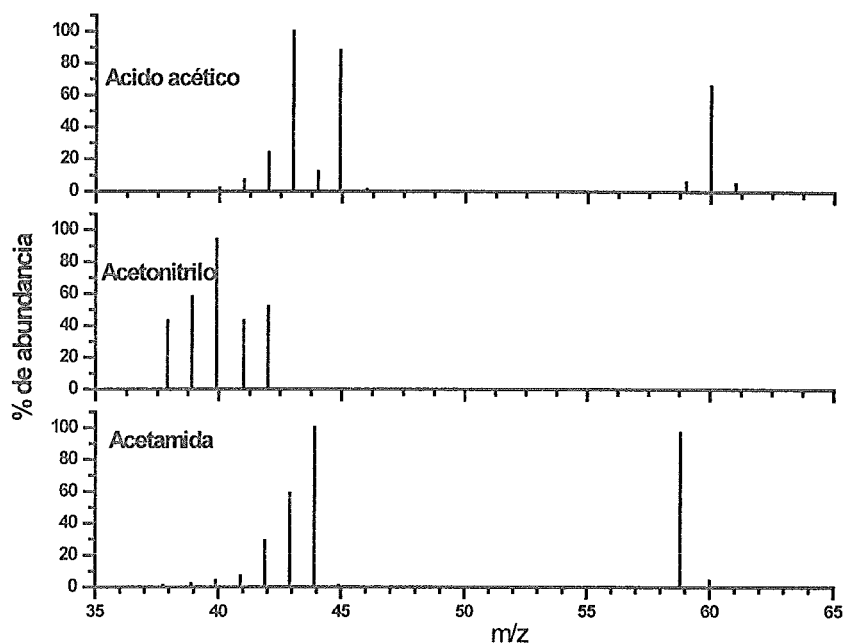
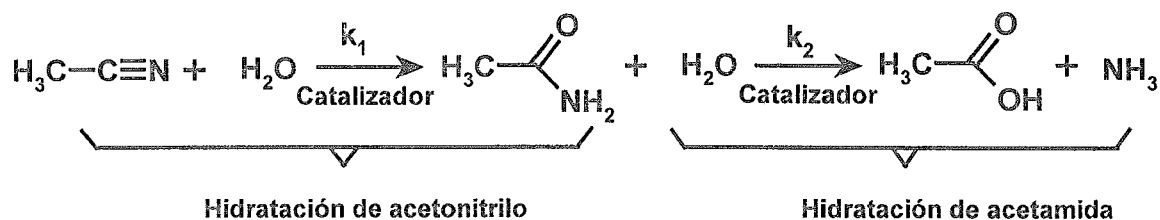


Figura 26. Espectros de masas de los productos y del reactivo de la hidratación catalítica de acetonitrilo.

Se puede observar muy claramente en los tres espectros de masas, los iones moleculares correspondientes a los pesos moleculares 60, 41 y 59 g/mol para el ácido acético, acetonitrilo y acetamida respectivamente. Los espectros de la acetamida y del ácido acético muestran un pico intenso en m/z de 44 y 45 respectivamente, que son debidos a una pérdida de masa de 15, ésta se refiere a un metilo y es muy característica de estos compuestos. También se compararon los espectros obtenidos con los informados en la literatura<sup>187</sup>, encontrándose que coinciden perfectamente. Asimismo se inyectaron patrones conocidos de acetonitrilo, ácido acético y acetamida en un cromatógrafo de gases, encontrando que los tiempos de retención para estas muestras y los obtenidos de la mezcla de reacción también coincidían claramente.

En los primeros minutos de reacción sólo se obtiene como producto de la misma la acetamida y hasta que la cantidad de ésta es apreciable (aproximadamente 0.5 M) se comienza a detectar el ácido acético, que es el producto de la hidratación de la acetamida. Con esta información se obtiene el esquema de reacción representado en el esquema 11.

Donde  $k_1$  representa la constante de velocidad de la reacción de hidratación de acetonitrilo y  $k_2$  la constante de velocidad para la reacción de hidratación de acetamida.



Esquema 11

Se estudiaron diversas condiciones de reacción, diferentes temperaturas, presiones y concentraciones. En ningún caso se encontraron otros productos y no hubo ninguna reacción cuando el medio no contenía agua. Del mismo modo, la hidrólisis del acetonitrilo sin catalizar no es apreciable, es decir, ésta es suficientemente lenta como para no poder determinar ningún parámetro cinético. En un trabajo reciente, Kostic N.M. y Kaminskaia N.V.<sup>188</sup> estudiaron esta misma reacción con catalizadores de platino, trataron de determinar la vida media de la hidratación de acetonitrilo sin catalizar y no les fue posible, así que este grupo determinó la vida media sobre otro nitrilo, el dicloroacetonitrilo, el cual se considera que se hidrata aproximadamente 100 veces más rápidamente que el acetonitrilo. Encontraron una vida media para este sustrato de 75 años aproximadamente, por lo que la reacción sin catalizar del acetonitrilo deberá tener una vida media superior a los 100 años.

Se trató de determinar la composición del catalizador después de la reacción con el fin de conocer cuál es la especie catalítica verdadera, desafortunadamente esto no fue posible debido a que en las concentraciones estudiadas no se pudo aislar el compuesto, ya que al evaporar el disolvente, precipita la acetamida junto con la especie catalítica que se encuentra alrededor de 10000 veces menos concentrada.

Con el fin de tratar de aislar el complejo, se colocó una concentración de  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  muy superior a la concentración normal estudiada, aproximadamente 0.5M, pero debido a la baja solubilidad de este compuesto la mayor parte no se disolvió. Después de la reacción de hidratación del acetonitrilo, una parte del catalizador se recupera en forma de un compuesto insoluble en la mezcla de reacción, otra permanece

en disolución y una muy pequeña parte se logra precipitar al agregar a la mezcla de reacción un anión muy grande como el hexafluorofosfato de amonio.

El sólido obtenido muestra bandas en el espectro de infrarrojo que indican la presencia de 2,2'-bipiridina, azufre puente y terminal así como la de acetamida.

De la pequeña porción que se logró precipitar con hexafluorofosfato de amonio se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Se encontró que dicho compuesto es  $[\text{Fe}(\text{bipi})_3][\text{PF}_6]_2$ , cristalizó en un sistema trigonal con un grupo espacial  $P3c1$ . Este grupo de simetría es relativamente raro, por lo que no hay muchos ejemplos de éste informados en la literatura. Después del refinamiento se encontraron unos índices finales de  $R = 4.86 \%$ ,  $wR = 5.37 \%$ , estos valores son suficientemente buenos para asegurar que es la estructura real del complejo, sobre todo considerando que el compuesto en las condiciones en las cuales cristalizó tiende a formar maclas. La estructura de este compuesto se ilustra en la figura 27.

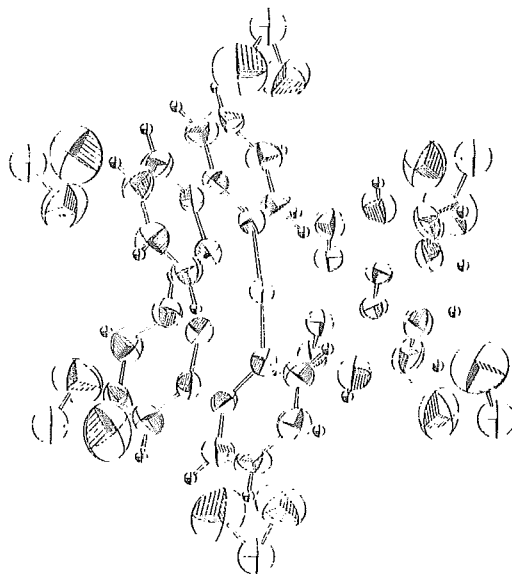


Figura 27. Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto  $(\text{Fe}(\text{bipi})_3)(\text{PF}_6)_2$ .

Cabe mencionar que la estructura de este catión complejo con el contraión hexafluorofosfato no ha sido informada previamente en la literatura, aunque si se ha informado su estructura con otros contraiones. El complejo cristalizado es una estructura octaédrica regular con las distancias y ángulos de enlace esperadas. Los resultados de la difracción se encuentran en el anexo I.

De forma similar, también se pudo recuperar y cristalizar otro compuesto cuando el catalizador fue  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , se determinó su estructura por difracción de rayos-X y se encontró que el compuesto es el equivalente al de hierro pero con cobalto, es decir,  $[\text{Co}(\text{bipi})_3][\text{PF}_6]_2$ , aunque la forma de cristalización es muy diferente, figura 28. Este compuesto cristalizó en un sistema C2c, con tres moléculas del catión y seis del anión por celda unitaria. Esta forma de cristalización es relativamente rara, posiblemente se trate de una macla compuesta de tres monocristales, ya que el catión está repetido tres veces, además del hecho de que también se repiten tres veces las moléculas de agua de cristalización. Los resultados de la difracción se encuentran en el anexo I.

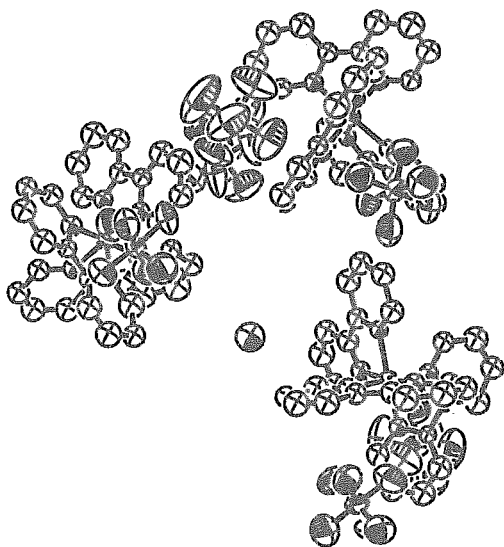


Figura 28. Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto  $(\text{Co}(\text{bipi})_3)(\text{PF}_6)_2$ .

De estos resultados no se puede concluir cuál es la especie catalítica en disolución, ya que los productos antes mencionados sólo se obtienen con un gran exceso del compuesto en la mezcla de reacción.



Todos los compuestos estudiados como catalizadores muestran el mismo tipo de comportamiento cinético, se observa muy claramente la hidratación del acetonitrilo, posteriormente y de forma muy pobre ocurre la hidratación del primer producto de reacción para obtener ácido acético, como se muestra en el esquema 11. Este comportamiento se puede apreciar en la figura 29.

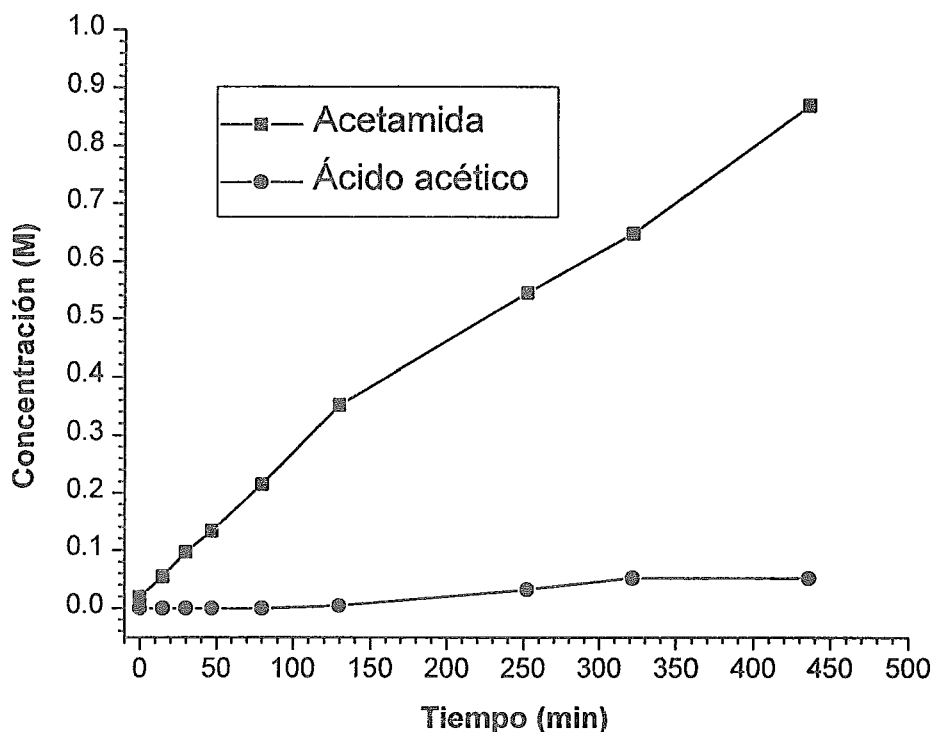
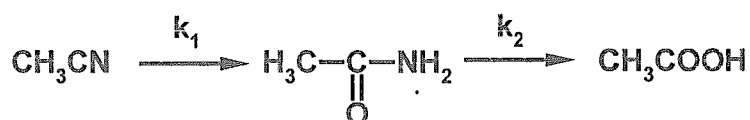


Figura 29. Reacción de hidratación de acetonitrilo catalizada con  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , Temperatura = 521K,  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2] = 10^{-4}$  M, 5% de agua/acetonitrilo V/V.

Se determinaron las constantes de velocidad siguiendo un modelo simple de reacciones consecutivas, esquema 12, que es una simplificación del esquema 11<sup>190</sup>.



Esquema 12

Los valores de las constantes cinéticas se obtienen al hacer un ajuste no-lineal sobre la ecuación 1.

$$[CH_3CONH_2] = [CH_3CN]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

**Ecuación 1.**

Los datos obtenidos se ajustan empleando el método de regresión no-lineal de Marquardt, implementado en el programa *Origin V4.0*. Estos datos se ajustan bien a la ecuación 1, que representa la concentración de acetamida en función del tiempo, aunque los valores de la constante ( $k_2$ ) para la segunda etapa de la reacción no se pueden determinar de forma muy precisa, debido a que la formación de ácido acético en esas condiciones de reacción apenas es apreciable y no es posible seguir la reacción más de 16 horas debido a las limitaciones técnicas del equipo.

Si se hace un ajuste de los datos de concentración del ácido acético al modelo que representa su variación de concentración en función del tiempo, ecuación 2<sup>190</sup> (deducida del esquema de reacción 12), los datos aparentemente se ajustan bien, figura 30, pero el error en la determinación a esas concentraciones es alto, aproximadamente del 40 %, por lo que los valores obtenidos de  $k_2$ , aún con esta ecuación, son malos. A pesar de la incertidumbre en la determinación de  $k_2$ , la constante  $k_1$  se puede determinar con suficiente precisión, los errores relativos en esta determinación oscilaron entre el 1 y 5% para todos los casos.

$$[CH_3COOH] = [CH_3CN]_0 \left( 1 + \left( \left( \frac{1}{k_1 - k_2} \right) (k_2 (e^{-k_1 t}) - k_1 (e^{-k_2 t})) \right) \right)$$

**Ecuación 2.**

También es posible hacer una aproximación sobre la ecuación 2, con el fin de estimar los valores de  $k_2$ . Esta aproximación consiste en hacer un desarrollo en serie de Taylor<sup>189</sup> de la ecuación antes mencionada, obteniendo una expresión más simple que sólo depende del tiempo y  $k_1$ , ecuación 3.

$$[CH_3COOH] \cong \frac{k_1 k_2 t^2}{2}$$

Ecuación 3.

Por lo que el valor de  $k_2$  se puede estimar a partir de la ecuación 4.

$$k_2 \cong \frac{2[CH_3COOH]}{k_1 t^2}$$

Ecuación 4.

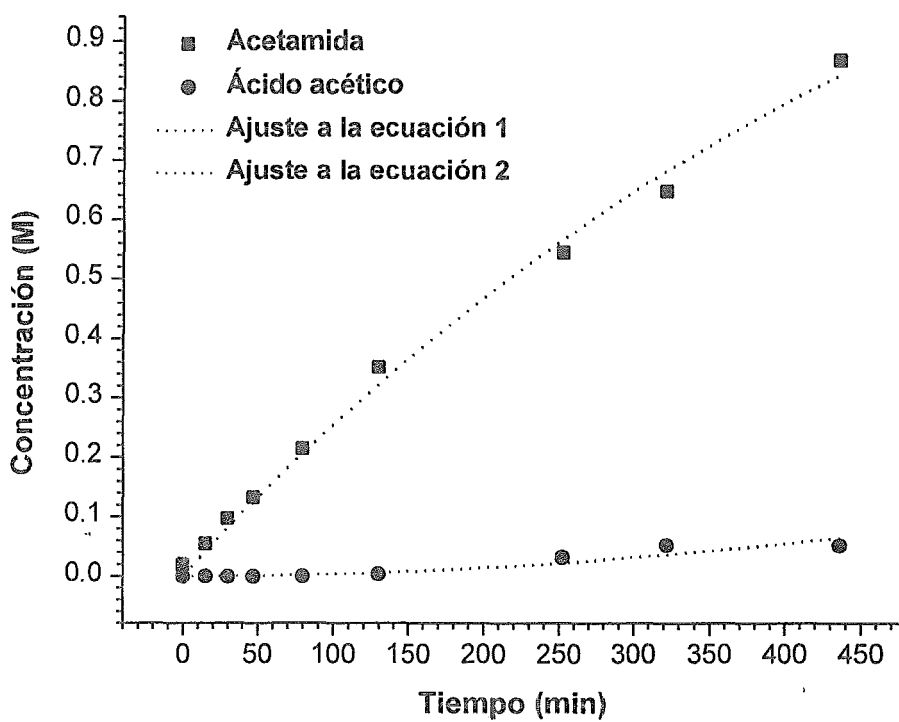


Figura 30. Ajuste de los resultados obtenidos de la reacción de hidratación de acetonitrilo catalizada con  $[Fe(bipi)_2S_2MoS_2]$ , a las ecuaciones 1 y 2. Temperatura=521K,  $[Fe(bipi)_2S_2MoS_2]= 10^{-4}$  M, 5% de agua/acetonitrilo V/V.

Para verificar el modelo cinético propuesto, se hizo una simulación de la cinética de la reacción representada en el esquema 11, empleando el programa *Chemical Kinetics Simulator v 1.01 de IBM*. Este programa hace la simulación de la cinética a través de

métodos estocásticos<sup>190</sup>. Se usaron para la simulación las constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales descrito anteriormente. Se encontró que la simulación basada en el esquema de reacción 11 y los valores de las constantes obtenidos del ajuste de los datos experimentales sobre las ecuaciones 1 y 2 son razonables, figura 31, por lo que se considerará válido el esquema 12 para determinar los valores de las constantes cinéticas de la reacción de hidrólisis de acetonitrilo catalizada con todos los compuestos preparados.

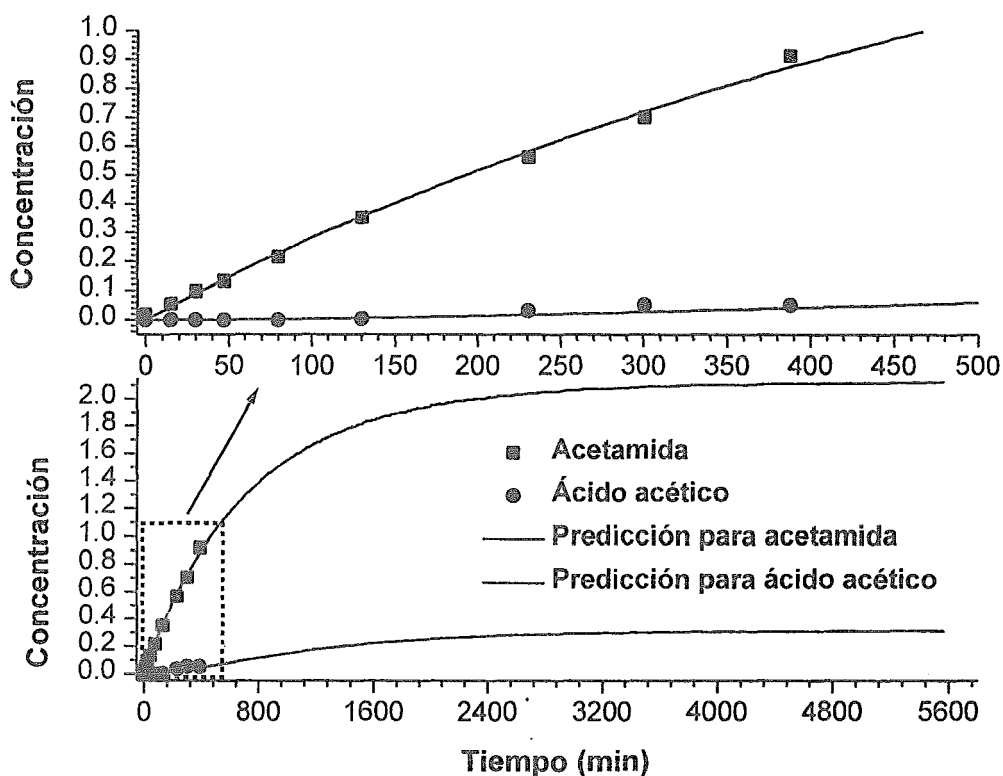


Figura 31. Simulación de la cinética de hidratación de acetonitrilo catalizada con  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , empleando el esquema de reacción 11. Las marcas representan los valores experimentales y las líneas el resultado de la simulación. La gráfica superior representa una ampliación de la zona marcada con el recuadro en la gráfica inferior.

La constante cinética  $k_1$ , que es la constante de velocidad de la hidratación catalítica del acetonitrilo, tiene una dependencia de primer orden con respecto a la concentración del catalizador y también con respecto a la concentración de agua. En la gráfica 32, se muestran estas dependencias para el compuestos  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , el resto de los compuestos estudiados siguen el mismo comportamiento. Estas tendencias están de acuerdo con los esquemas de reacción propuestos, no se observan desviaciones

que pudieran atribuirse a un sistema más complicado, ni otro tipo de procesos como es la desactivación del catalizador.

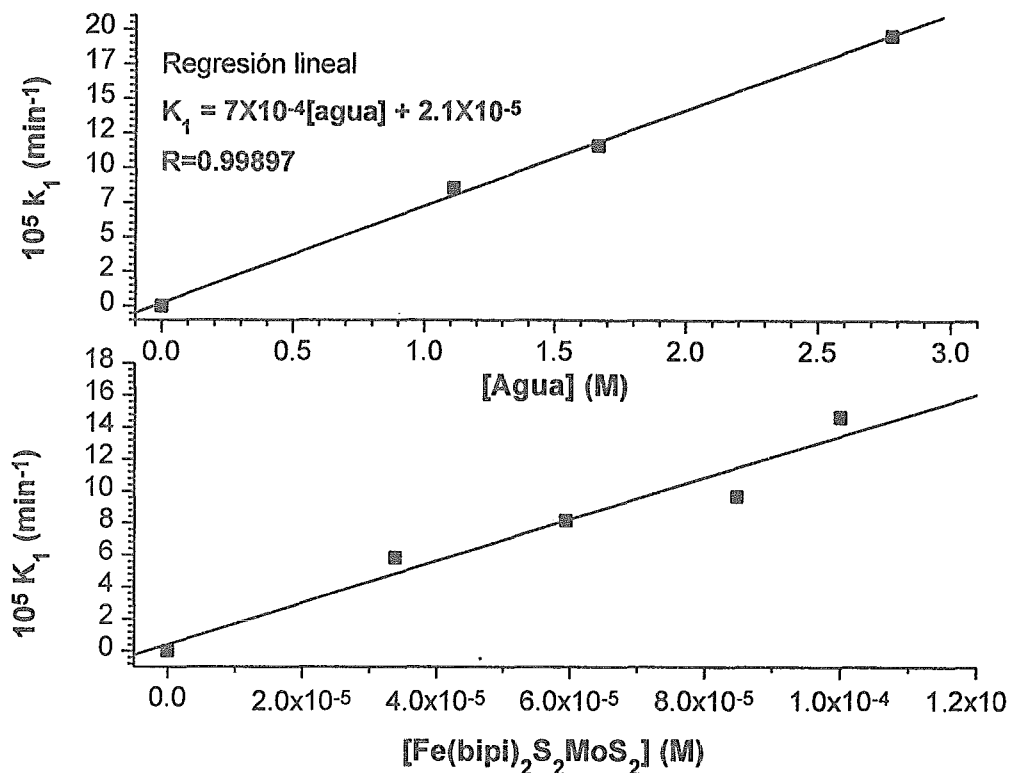


Figura 32. Hidratación de acetonitrilo catalizada con  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , las gráficas representan la dependencia de la constante cinética en función de la concentración de agua y del catalizador.

En las gráficas de la figura 32, la ordenada en el origen de ambas gráficas es casi cero. La gráfica en función de la concentración de agua debe de ser cero, ya que el proceso no se lleva a cabo en ausencia de este reactivo. El valor obtenido es muy pequeño y es debido al error en la determinación experimental, más que a un valor atribuible a una constante. Mientras que la ordenada en el origen de la gráfica de  $k_1$  versus [catalizador] representa la constante cinética del proceso sin catalizar. Para la hidratación del acetonitrilo, como ya se indicó anteriormente, esta constante es muy pequeña, por lo que la incertidumbre en la determinación experimental de las constantes cinéticas es mucho mayor que la constante del proceso sin catalizar, por este motivo no se puede determinar con certeza el valor de esa constante. También se estudió el efecto de la temperatura en la misma reacción y se encontró que todas las reacciones hechas siguen la ley de Arrhenius, es decir, la gráfica de  $\ln k$  versus  $1/T$  sigue una línea recta, gráfica 33.

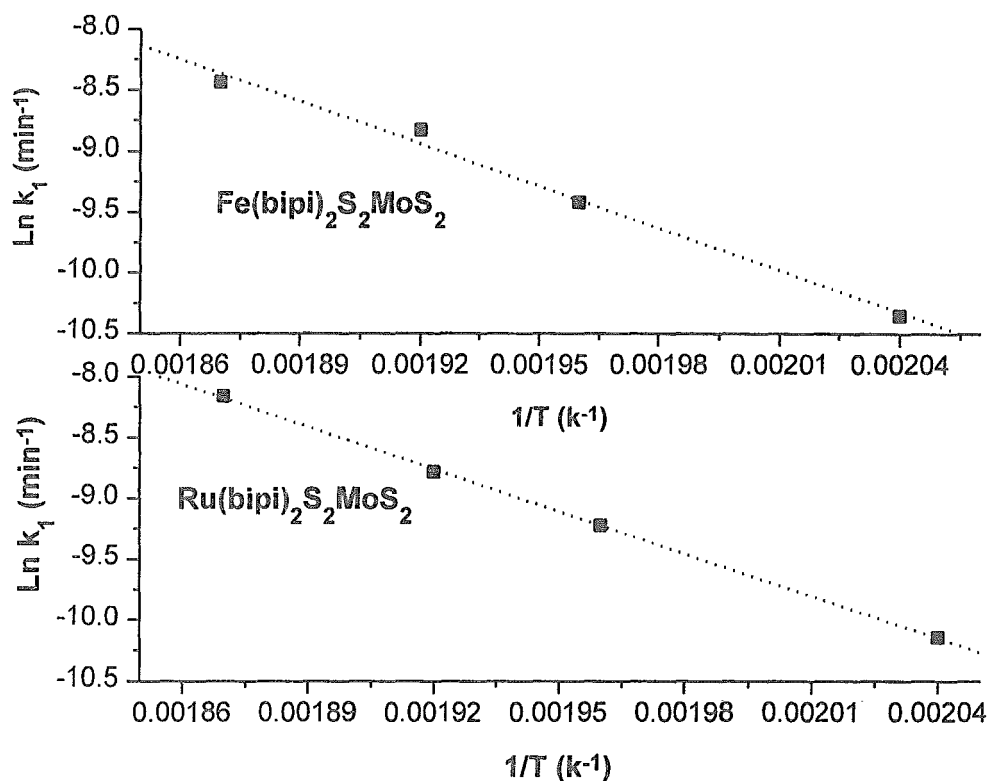


Figura 33. Gráficas de Arrhenius de la hidratación de acetonitrilo catalizada con  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

En la tabla 13 se muestran los resultados de la reacción de hidratación de acetonitrilo catalizada con los complejos metálicos preparados, los resultados de las constantes fueron determinados a 521 K. Se encuentra que no hay una gran diferencia en las constantes de velocidad para los compuestos en la reacción de hidratación de acetonitrilo, es decir, todos presentan una actividad catalítica muy similar. También, las constantes de velocidad estimadas para la reacción de hidratación de acetamida ( $k_2$ ), son muy similares entre sí, salvo en el caso de los complejos de níquel con ditiometalatos que son menores.

Catalizador	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M min}^{-1}$ )	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/Kmol)	$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	$1.68 \times 10^{-4}$	$1.79 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	$1.53 \times 10^{-4}$	$3.94 \times 10^{-3}$	98.28	-141.98	94.038
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	$1.52 \times 10^{-4}$	$4.96 \times 10^{-3}$	97.83	-144.24	93.662
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	$1.52 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	$1.33 \times 10^{-4}$	$3.81 \times 10^{-3}$	92.35	-165.21	82.406
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	$1.15 \times 10^{-4}$	$2.77 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	$1.14 \times 10^{-4}$	$5.68 \times 10^{-3}$	104.35	-131.57	100.105
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	$1.08 \times 10^{-4}$	$2.73 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	$7.89 \times 10^{-5}$	$1.23 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	$4.75 \times 10^{-5}$	$7.10 \times 10^{-4}$	-	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	$2.60 \times 10^{-5}$	$4.44 \times 10^{-3}$	-	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.00 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Co(bipi) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$1.51 \times 10^{-5}$	$1.53 \times 10^{-3}$	-	-	-
[Co(bipi) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	$1.38 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-3}$	-	-	-

Tabla 13. Constantes de velocidad y parámetros de activación para la reacción de hidratación catalítica del acetonitrilo. Las constantes fueron determinadas a 521K.

Para asegurar que la interpretación de los resultados presentados en la tabla 13 son correctos se efectuaron varios experimentos adicionales. Durante el proceso catalizado es posible que los complejos bimetálicos aquí estudiados se descompongan, una probabilidad es que sea en sus precursores de síntesis, es decir, en el complejo con bipyridinas y el tiometalato libre  $[M(\text{bipi})_2\text{Di}_2]^{2+}$  y  $\text{MS}_4^{2-}$ , donde Di=disolvente). De ser así, la actividad catalítica observada será la suma de la actividad de cada uno de los precursores de síntesis. Para verificar esto, se determinaron las constantes de velocidad para los compuestos  $(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{Di}_2]\text{Cl}_2$ , donde Di es el disolvente. Los resultados que se encuentran en la tabla 13 indican que la suma de las constantes de velocidad para cada uno de los precursores catalíticos es 3.2 veces menor que la del complejo correspondiente,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ . Esto sugiere que los complejos no se descomponen en sus precursores de síntesis y que a pesar de que estos muestran actividad catalítica, los complejos con tiometalatos presentan mayor eficiencia.

También existe la posibilidad de que la comparación entre la actividad catalítica del complejo  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y sus precursores de síntesis,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{Di}_2]\text{Cl}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , no sea válida, siempre y cuando exista un efecto inhibitor de los contraiones de los precursores de síntesis que son los iones amonio y cloruro. Para corroborar esto se hizo una prueba en las mismas condiciones de reacción, con el compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , más dos equivalentes de la sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , con el fin de tener las mismas especies químicas en ambos casos. Los resultados de este experimento se encuentran ilustrados en la figura 34. Se observa que el cloruro de amonio prácticamente no afecta la actividad catalítica del complejo  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , así que se puede concluir que los iones amonio y cloruro no son inhibidores de la reacción, por lo que se puede afirmar que las especies  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{Di}_2]\text{Cl}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$ , no son las especies catalíticas, aunque muestran actividad por si mismas.

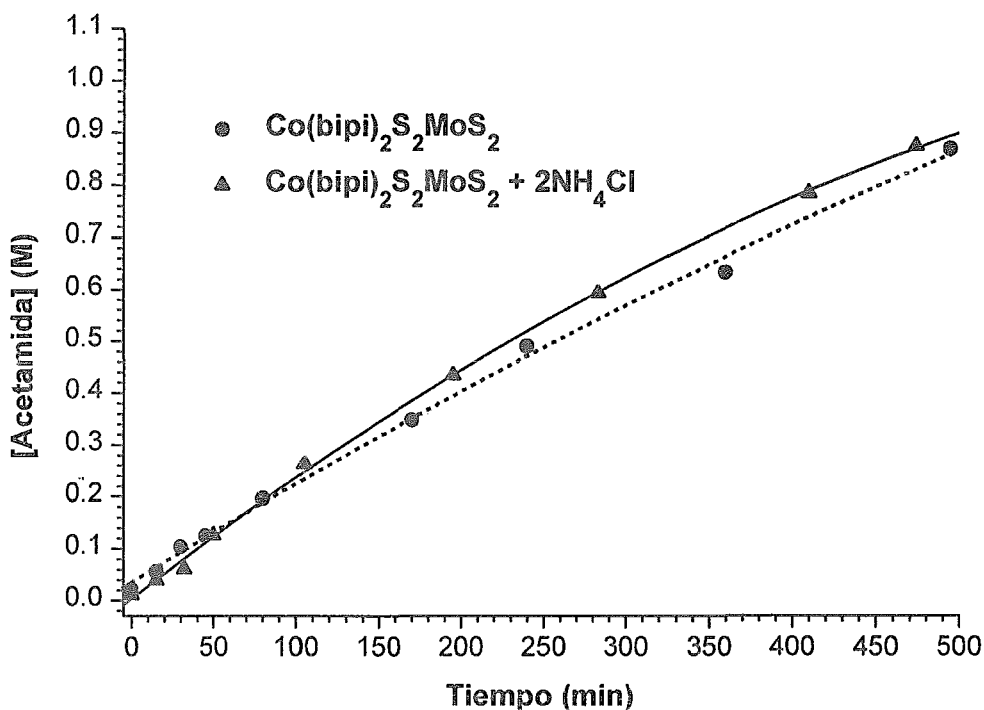


Figura 34. Gráfica que representa la producción de acetamida con el mismo catalizador en presencia o ausencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

También se hizo una reacción en las mismas condiciones con el compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_3](\text{PF}_6)_2$ , para verificar la actividad catalítica de esta especie monometálica,



además de que este compuesto fue uno de los subproductos de la reacción cuando esta se hace con un gran exeso del compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ . Se encontró que este compuesto muestra una actividad ligeramente menor que el compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{Di}_2]\text{Cl}_2$ , lo que está de acuerdo con la suposición anterior de que la actividad catalítica no es el resultado de la descomposición de los complejos bimetalicos en sus precursores de síntesis.

Es posible también que la disociación de los compuestos empleados como catalizadores en sus precursores de síntesis, sea un equilibrio y que la velocidad de la reacción esté determinada por éste. Para verificar esto, se hizo la reacción de hidratación de acetonitrilo con el compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , en una concentración de  $10^{-4}$  M, y tres veces más  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , es decir,  $3 \times 10^{-4}$  M, esto se hizo con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación del complejo  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  según el principio de Le Châtelier, esquema 13.



Esquema 13.

Se encuentra que la actividad de esta mezcla de catalizadores, figura 35, es mayor que la del compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  solo. Este resultado es lógico ya que el tetratiomolibdato de amonio es activo por si mismo.

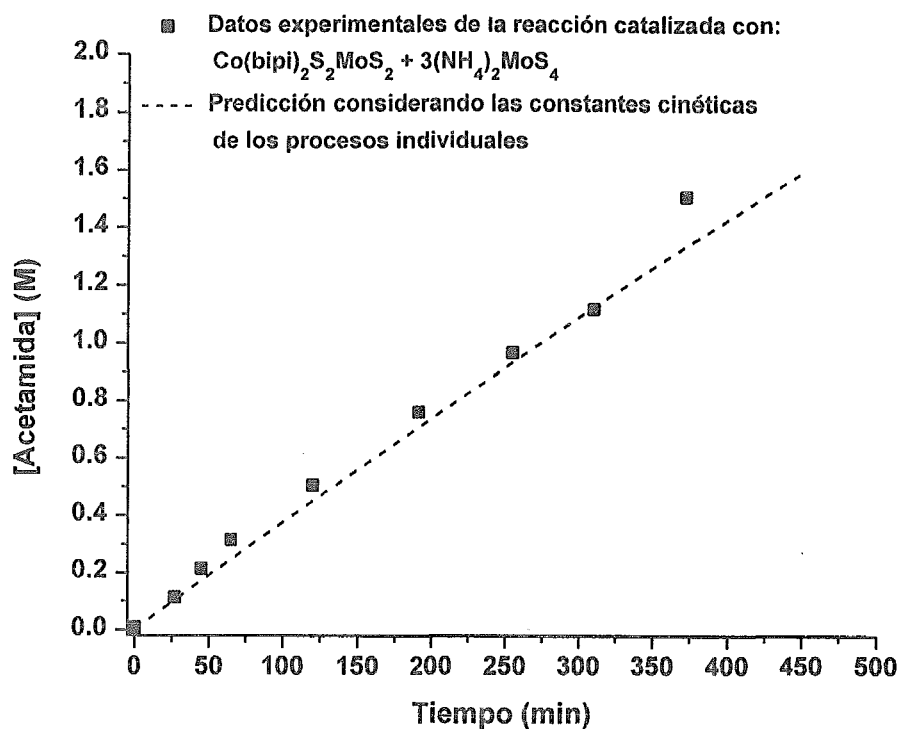


Figura 35. Gráfica que representa la producción de acetamida catalizada con  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]=10^{-4}$  M más  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4=3 \times 10^{-4}$  M. Temperatura= 521 K, 5% v/v de agua/acetonitrilo y la predicción de la cinética en función de las constantes cinéticas de cada compuesto.

Se realizó la predicción de la cinética de la reacción antes mencionada, empleando la ecuación 1 y considerando las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  como la suma de los procesos por separado, es decir, considerando las contribuciones de  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . De esta manera las constantes para la predicción serán;  $k_{1\text{mezcla}}=K_1[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2] + 3 k_1(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  y  $k_{2\text{mezcla}}=K_2[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2] + 3 k_2(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Los resultados de la predicción (línea punteada de la figura 35) coinciden en buena medida con el experimento hecho con la mezcla de los catalizadores. Esto sugiere que el equilibrio representado en el esquema 13 se encuentra muy desplazado hacia la izquierda, así que la actividad catalítica está determinada por la suma de las contribuciones individuales de cada catalizador.

Considerando que los compuestos empleados como catalizadores son especies bimetalicas, se pueden observar los efectos sobre la actividad catalítica al cambiar cada uno de los metales. En los cuatro primeros compuestos de la tabla 13 se mantiene la

composición básica de estos, a excepción del metal central. Se estudiaron las especies con hierro, rutenio, cobalto y níquel, se encontró que entre estos compuestos no hay diferencias significativas en su actividad. La energía de activación para cada compuesto es muy similar, el compuesto que mostró la menor constante de velocidad es el  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , pero es también el que menor energía de activación presenta.

Los mayores cambios en la actividad catalítica se observan cuando se varía el tiometalato coordinado al metal central. En términos generales, los compuestos que tienen tungsteno y/o oxígeno tienen una actividad menor, es decir, los mejores catalizadores son los que tienen tetratiomolibdato coordinado. Por esta razón, se puede suponer que la parte catalíticamente activa de los complejos bimetalicos es la fracción tiometalato y que el proceso de activación del acetonitrilo o del agua es vía la coordinación a este centro.

Los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ ) encontrados para los compuestos  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , informados en la tabla 13, difieren muy poco entre sí, esto sugiere que el proceso catalítico tiene el mismo mecanismo de reacción y que la parte catalítica de los complejos será el tiometalato, como ya se mencionó. Estos resultados eran de esperarse, ya que normalmente es necesario como primer paso del ciclo catalítico la coordinación de una molécula de reactivo. En este caso dicha molécula será el agua o el acetonitrilo. Evidentemente, al estar saturada la esfera de coordinación de la sección del catalizador que tiene la biperidina, no se podrá coordinar en ese sitio ninguna otra molécula.

De acuerdo a los resultados encontrados por Jordan<sup>112</sup> y otros autores<sup>111-113, 191</sup> para la hidratación de algunos nitrilos, los valores de  $\Delta S^\ddagger$  favorables para la reacción de hidratación de nitrilos indican que en este proceso se forma y coordina una imina muy rápidamente, figura 36 b.

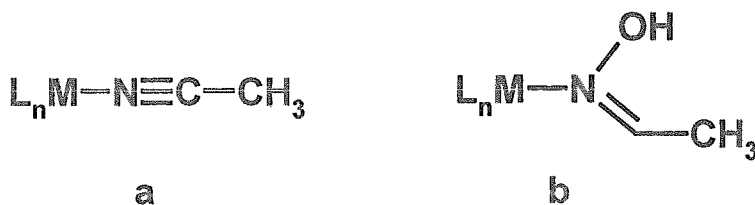


Figura 36. Formas de coordinación para la hidratación catalítica de nitrilos, a) un nitrilo coordinado y b) una imina. Donde M es un metal, L es Ligante.

Tomando en cuenta las proposiciones de estos autores, en los compuestos aquí estudiados, la entropía de activación no es favorable por lo que es más probable que la coordinación sea del agua sobre el tiometalato con una posterior reacción del nitrilo, o bien la coordinación del nitrilo, figura 36 a), con una posterior reacción del agua.

De esta forma se pueden sugerir varios posibles mecanismos de reacción, iniciando éstos con la coordinación de una molécula de reactivo sobre la fracción tiometalato de los complejos. En la figura 37, se muestra un posible esquema del mecanismo de la reacción de hidratación de acetonitrilo catalizada con los compuestos aquí estudiados. Este esquema también está de acuerdo con los propuestos anteriormente, figuras 3 y 36.

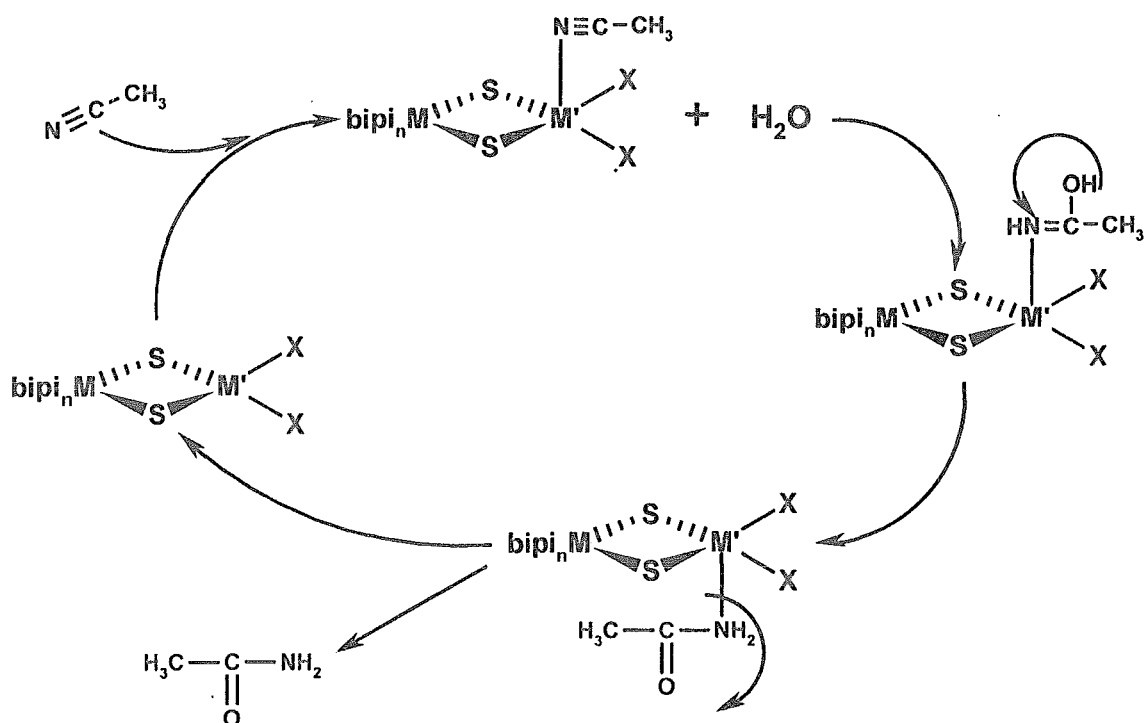


Figura 37. Un posible esquema del mecanismo de la reacción de hidratación catalítica del acetonitrilo catalizada con los complejos aquí estudiados, en donde X es S ó O,  $bipi_n$  = 2,2'-bipiridina,  $M=Fe, Co, Ru$  ó  $Ni$ ,  $M'=Mo$  ó  $W$ .

La comparación de la selectividad de los catalizadores hacia la hidratación de acetonitrilo o acetamida no es muy adecuada empleando las constantes de velocidad, ya que los valores obtenidos de  $k_2$  son inexactos, como ya fue discutido anteriormente. Para poder hacer esta comparación, se determinó el grado de conversión después de 150 min. de reacción, se hizo mediante la siguiente fórmula;  $([Producto \text{ a } 150min]/([catalizador](150 \text{ min})))$ , este parámetro es empleado comúnmente para

comparar las actividades relativas de cada catalizador. Los resultados se encuentran en la tabla 14.

Catalizador	Conversión de Acetamida ( $\text{min}^{-1}$ )	Conversión de ácido acético ( $\text{min}^{-1}$ )
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	24.53	0.35800
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	22.33	0.56667
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	21.07	0.20667
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	20.40	0.37067
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	19.40	0.12667
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	17.63	0.26667
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	16.97	0.45333
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> ]	15.93	0.21867
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	11.37	0.00960
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> WO <sub>2</sub> ]	6.90	0.00067
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.40	0.3280

**Tabla 14. Resultados de las conversiones para la reacción de hidratación catalítica del acetonitrilo.**

En términos generales, se puede observar la misma tendencia que en las constantes de velocidad de la hidratación de acetonitrilo y acetamida. Las conversiones encontradas no exhiben diferencias muy grandes entre los diferentes catalizadores. Sin embargo, la formación de ácido acético muestra marcadas diferencias con respecto al tipo del compuesto empleado como catalizador.

En los compuestos de níquel, el complejo [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] presenta una conversión en la hidratación de acetonitrilo tan sólo 1.07 veces mayor a la de su análogo con tungsteno, mientras que la formación de ácido acético es 2.07 veces más grande. Esta diferencia es más notoria con respecto al compuesto con oxígeno, ya que éste presenta una actividad en la hidratación de acetamida 47.22 veces menor que el compuesto con azufre. De igual modo, el complejo [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>] es aproximadamente 310 veces más activo que el compuesto [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>] en la misma reacción. Estos resultados indican que el complejo [Ni(bipi)S<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>] es el más selectivo con respecto a la hidratación de acetonitrilo, siendo este un resultado importante, ya que la selectividad en este proceso es

una de las características que se tratan de mejorar en la investigación de nuevos catalizadores para hidratación.

Se verificó la selectividad y actividad como catalizador del ditiotungstato en la hidratación del acetonitrilo. Se emplearon las mismas condiciones de reacción y se encontró que este compuesto es menos activo que el tiomolibdato de amonio en la hidratación de acetonitrilo y acetamida, tabla 13. Como se discutió anteriormente, el complejo  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$  es el que muestra mayor selectividad sobre la formación de acetamida. Si se tratara únicamente del efecto del ditiotungstato en el complejo, el compuesto  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_2\text{O}_2$  mostraría un comportamiento similar al compuesto  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$  en la conversión a acetamida y a ácido acético. Se encuentra que la actividad en la reacción de hidrólisis de acetonitrilo es la menor de todos los compuestos estudiados, aunque la capacidad catalítica sobre la reacción de hidratación de acetamida no disminuye proporcionalmente a como lo hace el compuesto  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ . Esto significa que la selectividad en la reacción catalítica aumenta cuando el ditiotungstato se encuentra coordinado al complejo de níquel.

Las diferencias de actividad encontradas pueden ser correlacionadas con los resultados de los cálculos semiempíricos hechos sobre los complejos. Estos serán discutidos en el siguiente capítulo de propiedades electrónicas.

La estructura de los compuestos empleados como catalizadores tiene cierta semejanza con el sitio activo de la nitrilo hidratasa; se encuentra una tendencia similar en actividad catalítica de la metaloenzima. El compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  tiene una actividad ligeramente superior a la de su análogo de hierro, al igual que la nitrilo hidratasa de hierro y la sustituida con cobalto.

Se puede concluir que los compuestos estudiados son catalizadores en la reacción de hidrólisis del acetonitrilo. La actividad catalítica depende principalmente del tiometalato que contenga el complejo. Como resultado colateral, estos complejos pueden ser considerados como análogos funcionales de la nitrilo hidratasa.

## 8 - Propiedades electrónicas

Con el fin de poder entender las propiedades físicas y químicas encontradas en los compuestos preparados en este trabajo, se hicieron cálculos semiempíricos del tipo ZINDO sobre los compuestos  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$ . Esto se hizo para poder conocer algunas de sus propiedades electrónicas y tratar de correlacionarlas con los resultados experimentales encontrados. No se hicieron estos cálculos con los compuestos con tiorungstato ya que el método ZINDO empleado no tiene parámetros para éste, además de que al ser un metal de la tercera serie de transición, para obtener resultados fiables es necesario introducir al modelo teórico términos que lo representen mejor, como pueden ser consideraciones relativistas y este método no contempla este tipo de aproximaciones.

Para determinar las propiedades electrónicas de cualquier compuesto es necesario conocer su estructura. Desafortunadamente no fue posible determinar la estructura de los complejos preparados. Únicamente hay un caso documentado en la literatura<sup>48</sup> donde se informa la estructura de un complejo bimetálico igual a uno de los que se estudian en este trabajo, se trata del compuesto;  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ . También existen algunos casos<sup>50 y 56</sup> donde se ha determinado la estructura de complejos trimetálicos con tiometalatos para compuestos similares. De esta información nos podemos valer para tener una idea certera de la estructura más probable que tienen las moléculas aquí estudiadas.

La mecánica molecular es un método empírico que utiliza a la mecánica clásica para determinar la estructura de una molécula y algunas de sus propiedades. Este método considera que los átomos interactúan unos con otros y describe estas interacciones con una serie de funciones analíticas. El método determina la energía total del sistema en estudio como la suma de contribuciones individuales que se calculan por separado, éstas por lo general son la energía de enlace, angular, torsional, de van der Waals, electrostáticas, etc. Cada función analítica que representa a cada una de estas contribuciones energéticas tiene una serie de parámetros que deben de ser estimados experimentalmente, así que dependiendo del tipo de compuestos de los cuales se determinaron estos parámetros y del tipo de funciones analíticas usadas, se tendrá un

“campo de fuerzas” adecuado para una familia de moléculas. Por ejemplo, el campo de fuerzas BIO+ es muy adecuado para biopolímeros como proteínas. N.L. Allinger<sup>198</sup> introdujo el campo de fuerzas MM2 que es adecuado para muchas moléculas relativamente pequeñas y posee una gran variedad de tipos de enlace.

Como primer paso para determinar la estructura de los complejos se hicieron cálculos de mecánica molecular empleando el paquete de programas Hyperchem versión 4.5. Con este programa se determinó la primera aproximación a la estructura empleando el campo de fuerza mm2, ya que este es el único programa de los que se tenía acceso, que contiene los parámetros necesarios para simular todos los tipos de enlace encontrados en los compuestos estudiados.

Se encontraron estructuras muy parecidas a lo esperado, tomando como base los antecedentes encontrados en la literatura. Aunque algunas distancias y ángulos de enlace muestran desviaciones importantes con respecto a los parámetros estructurales informados. Por ejemplo, en el compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  la distancia del enlace  $\text{Mo-S}_{\text{terminal}}$  encontrada por mecánica molecular es de 2.32 Å, mientras que la distancia para este enlace encontrada en numerosos casos experimentales va desde 2.12 a 2.19 Å. La distancia de enlace entre el cobalto y el azufre puente calculada es 2.24 Å, en tanto que experimentalmente se encuentra que oscila alrededor de 2.45 Å. Estas desviaciones en las distancias de enlace pueden ser considerables y son debidas a que la parametrización del campo de fuerzas empleado fue hecha utilizando compuestos muy distintos a los que aquí se estudian. En este tipo de compuestos son muy importantes las contribuciones orbitales para cada compuesto en particular.

Por las razones anteriores se eligió el método ZINDO para refinar las estructuras más probables a partir de las encontradas por mecánica molecular y algunas propiedades de estos compuestos.

El método ZINDO es una variante implementada por M.C. Zerner<sup>195</sup> del método INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap). En esta modificación, Zerner introduce un par de nuevos parámetros, los denominados “parámetros de pesado de la superposición”. En particular, reformula las integrales de resonancia tomando en cuenta las contribuciones s y p de enlace en la molécula. Estas integrales representan la energía cinética y de atracción electrón-núcleo asociadas con la distribución de carga entre dos



átomos, es decir, la distribución electrónica de superposición. Esta cantidad es proporcional a la integral de superposición. Con la introducción de estas modificaciones, logra mejoras en la predicción de estructuras y en la determinación de propiedades electrónicas para elementos que incluyen a los de la primera y segunda series de transición.

En la determinación de las estructuras de los complejos, se tomó como punto de partida las estructuras que se calcularon con mecánica molecular. En el cálculo se consideró la carga total de la molécula igual a cero, los límites de convergencia en energía fueron de 0.01 kcal/mol y en gradiente de energía de 0.01 kcal/Åmol para todos los casos, se consideró la multiplicidad de espín adecuada para cada molécula. Los cálculos se realizaron con la aproximación de Hartree-Fock restringido (RHF) y una multiplicidad de espín adecuada para cada compuesto considerando el número de electrones desapareados encontrados experimentalmente por medio de los estudios de magnetismo.

Las estructuras encontradas con el método semiempírico fueron razonablemente cercanas a lo que se esperaría tomando en cuenta los informes de la literatura acerca de las estructuras para compuestos similares. Estos resultados se ejemplifican en la figura 38.

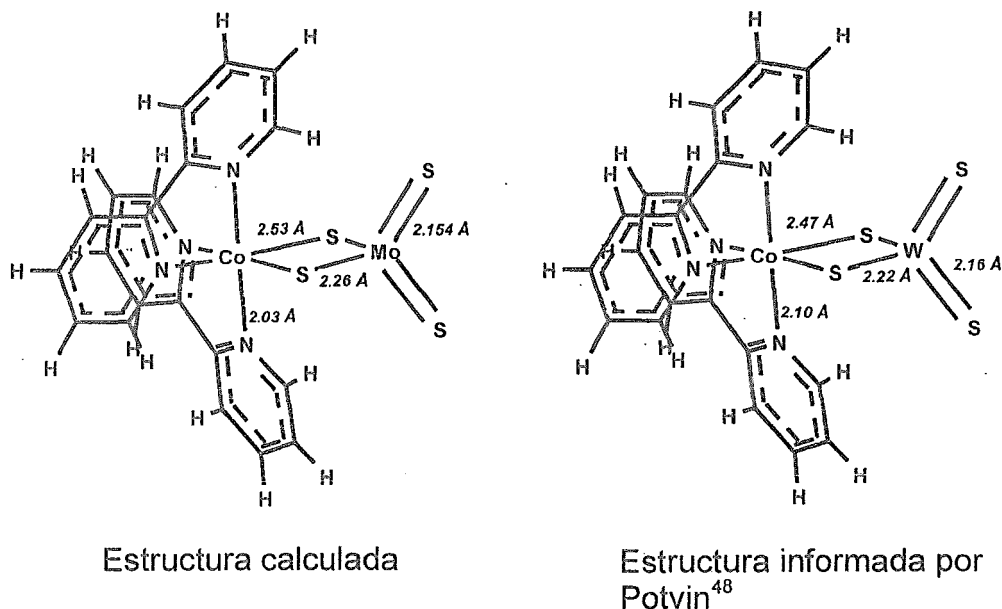


Figura 38. Comparación entre la estructura del compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  calculada con el método ZINDO y la determinada mediante difracción de rayos X por Potvin, para el compuesto  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ .

Las longitudes de enlace de las dos estructuras no son totalmente comparables, ya que se tratan de dos compuestos diferentes, pero sí tomamos en cuenta que los radios covalentes entre el molibdeno y tungsteno son casi idénticos, 1.29 y 1.30 Å respectivamente, las diferencias en las distancias de enlace para los dos compuestos serían muy pequeñas y por lo tanto, es razonable hacer esta comparación. Se encuentra que hay una variación muy pequeña entre las dos estructuras, la mayor diferencia se encuentra en la distancia nitrógeno-cobalto, ésta es de 0.07 Å. En este tipo de compuestos hay una gran deslocalización electrónica, variaciones del orden de esa magnitud son razonables, sobre todo si tomamos en cuenta el cambio del molibdeno por tungsteno y que en este tipo de sistemas, pequeños cambios en una parte de la estructura pueden influir en toda, debido a la gran deslocalización electrónica en toda la molécula. Esto se puede ilustrar en la tabla 15. En esta tabla se informan las distancias más representativas para las estructuras calculadas.

Enlace ↓	CMB	CMBO	FMB	RMB	RMBO	NMB	NMBO
M-S <sub>puente</sub>	2.53	2.503	2.613	2.45	2.45	2.32	2.307
Mo-S <sub>puente</sub>	2.26	2.285	2.23	2.27	2.32	2.29	2.308
Mo-X <sub>terminal</sub>	2.154	1.74	2.158	2.153	1.756	2.14	1.75
M-N	2.035	2.054	2.11	1.989	1.984	1.935	1.898
M-Mo	3.104	3.107	3.23	3.13	3.118	3.07	3.24

Tabla 15. Longitudes de enlace calculadas (Å) más representativas para el cálculo de las estructuras hechas con ZINDO, donde X= S ó O; CMB= [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]; CMBO= [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>]; FMB= [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]; RMB= [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]; RMBO= [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>]; NMB= [Ni(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] y NMBO= [Ni(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>], en donde X= S ó O.

También se calcularon las cargas de Mulliken por átomo para cada elemento, éstas se encuentran informadas en la tabla 16; en estos resultados se puede observar que la carga sobre el ion central es negativa para todos los casos y casi igual para los compuestos octaédricos, a excepción del compuesto [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] que es casi cero; esto sugiere una transferencia de carga del hierro hacia el resto de la molécula, en particular se encuentra que la carga está deslocalizada sobre el tiomolibdato. Este resultado concuerda con las observaciones experimentales, en las que se encuentra que

el hierro posee un estado de oxidación de (III); al contrario que los otros metales en los que es de (II).

Átomo ↓	CMB	CMBO	FMB	RMB	RMBO	NMB	NMBO
M	-0.453	-0.439	-0.024	-0.441	-0.456	-0.137	-0.27
Mo	0.181	0.218	0.453	0.477	0.49	0.424	0.367
X <sub>puente</sub>	-0.255	-0.399	-0.406	-0.382	-0.46	-0.235	-0.218
X <sub>terminal</sub>	-0.340	-0.260	-0.400	-0.400	-0.302	-0.29	-0.232
N	-0.012	-0.01	0.086	-0.005	0.005	-0.045	-0.034

Tabla 16. Cargas atómicas parciales de algunos elementos de los compuestos estudiados, donde X= S ó O; CMB= [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]; CMBO= [Co(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>]; FMB= [Fe(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]; RMB= [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>]; RMBO= [Ru(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>]; NMB= [Ni(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub> y NMBO= [Ni(bipi)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>, M= Ni, Co, Fe y Ru. Cálculos hechos con Zindo.

Este tipo de sistemas son muy deslocalizados, esto se puede observar más claramente en las contribuciones atómicas a los orbitales moleculares, donde se observa una participación significativa de los orbitales atómicos de cada elemento a cada orbital molecular del complejo. Esta tendencia también se puede observar en la figura 39, que representa los diagramas de contornos de la densidad total de carga.

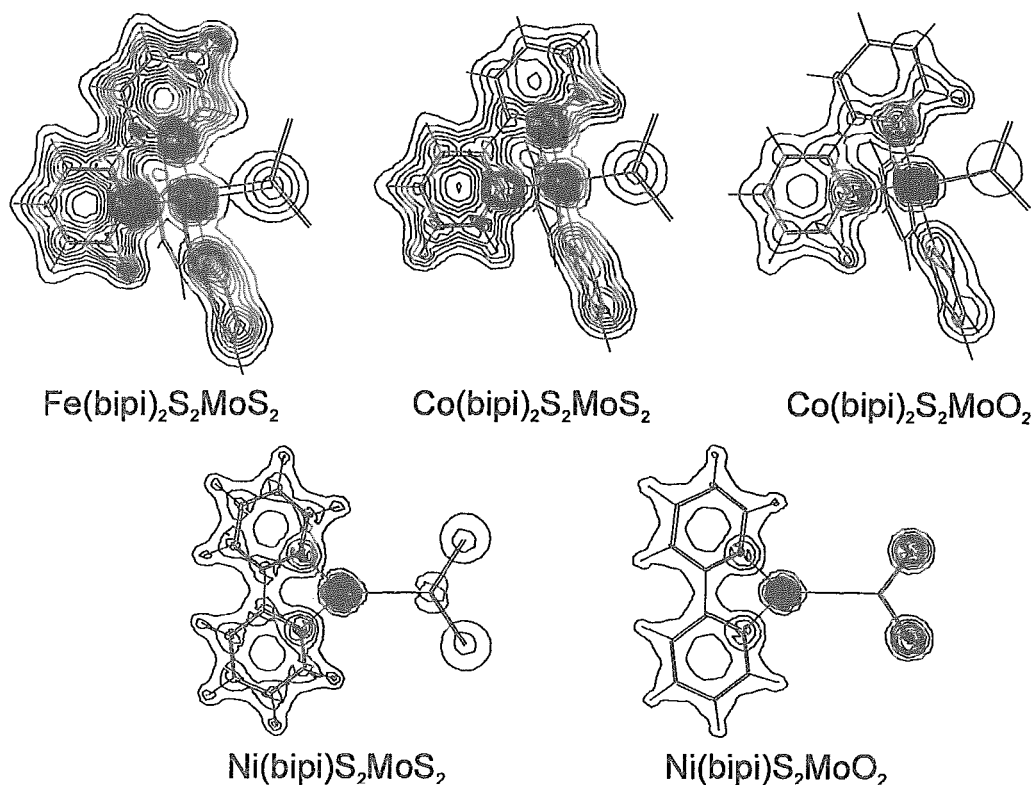


Figura 39. Distribución de la densidad total de carga calculada con ZINDO.

Cuando la distribución de la densidad electrónica de carga de una molécula está más homogéneamente distribuida a través de toda la molécula, la densidad electrónica se encuentra muy deslocalizada, aunque también depende del tipo de átomos de que esté formada la molécula. Para el caso de los complejos aquí estudiados, se encuentra que la distribución de carga está repartida sobre toda la molécula y cuando se trata de los compuestos con ditiomolibdato la carga se localiza más sobre algunos átomos, en particular la carga disminuye notablemente sobre el molibdeno y sobre las bipyridinas. Este resultado es de esperarse, ya que el oxígeno es el átomo más electronegativo y atrae en mayor medida la carga, por lo que la densidad de carga en los átomos vecinos a los oxígenos debe de disminuir.

Se ha recurrido a varios modelos teóricos para poder explicar la reactividad química de una molécula. En la gran mayoría de éstos, los factores más comúnmente empleados para explicar reactividad involucran a los orbitales frontera de la molécula. Estos orbitales son los que más fácilmente interaccionarán con otra especie química. Si la interacción es vía la aceptación de un par electrónico, el orbital que más fácilmente va a aceptar este par

es el más bajo en energía que esté desocupado, es decir el LUMO, siempre y cuando este orbital tenga la simetría adecuada para que pueda ocurrir la interacción. De forma análoga, en una interacción a través de la donación de electrones, el orbital HOMO será el que interactúe con una especie aceptora.

La definición de ácidos y bases, duros y blandos de Pearson<sup>193</sup>, relaciona tendencias empíricas de reactividad química. En términos generales Pearson clasificó a los ácidos y a las bases en dos grupos, duros y blandos, encontrando que las especies químicas tienden a reaccionar con especies similares, es decir, duros con duros y blandos con blandos. Con el fin de cuantificar estas tendencias, Parr y Pearson<sup>194</sup> definen la dureza absoluta en función de la energía de los orbitales moleculares frontera, como la mitad de la diferencia en energía entre el orbital HOMO y el LUMO.

Compuesto	LUMO	HOMO	Dureza
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	2.3884	-8.0427	5.2155
[Ni(bipi)S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	3.1125	-8.2849	5.6987
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	4.07169	-6.6491	5.3604
[Co(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	4.2512	-6.6892	5.4702
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	2.7880	-6.3273	4.5576
[Ru(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> ]	3.229	-5.9784	4.6037
[Fe(bipi) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> ]	2.8399	-6.4689	4.6544

**Tabla 17. Energías (eV) de los orbitales moleculares frontera y dureza.**

Los resultados de las energías de los orbitales frontera y la dureza de los compuestos calculados con el método semiempírico ZINDO se encuentran informados en la tabla 17. Se observa que las especies con ditiomolibdatos son las más duras, los compuestos de níquel y los de cobalto no difieren mucho en dureza, el compuesto [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>] es el que presenta mayor dureza. Esto indica que este compuesto reaccionará preferentemente con bases muy duras y que los compuestos de rutenio lo harán con las más blandas.

Al analizar la forma de los orbitales moleculares frontera de todos los compuestos estudiados, se encuentra que todos los complejos presentan orbitales de composición similar, a excepción del complejo [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>], ya que en este compuesto el orbital

LUMO se encuentra localizado prácticamente sobre el molibdeno, mientras que en el resto de los compuestos este orbital está muy deslocalizado entre los dos centros metálicos, figura 40.

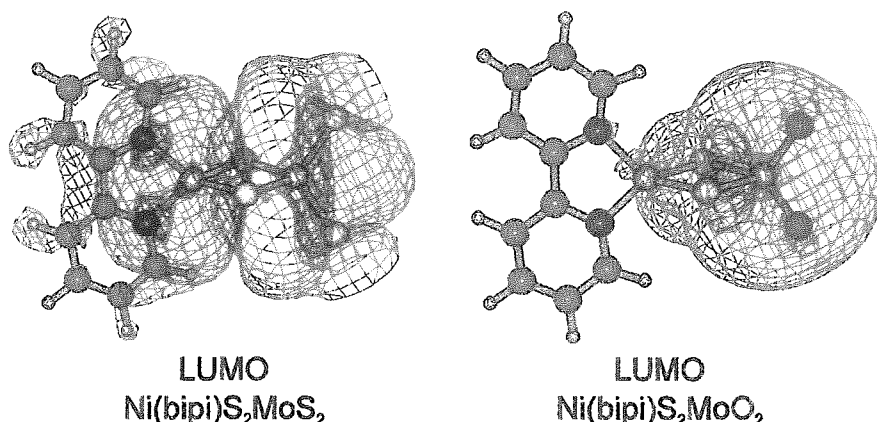


Figura 40. Orbital LUMO de los compuestos [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] y [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>].

Esto sugiere que el complejo de níquel con ditiomolibdato mostrará una reactividad diferente en las reacciones donde el compuesto pueda actuar como un ácido de Lewis. En este compuesto, el orbital molecular correspondiente en simetría al LUMO de su análogo con tetratiomolibdato [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>], también está presente en la molécula, sólo que no corresponde al orbital LUMO, éste se encuentra tres orbitales más altos en energía y la diferencia entre este orbital y el LUMO de este compuesto es 2.61 eV; este valor corresponde aproximadamente a 60 kcal/mol. Si se considera que el orbital LUMO del complejo [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub>] tiene las características adecuadas para aceptar a una especie que done un par de electrones, la reactividad de este complejo para ese tipo de reacciones debe de ser mayor que la del complejo [Ni(bipi)S<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>], figura 41.

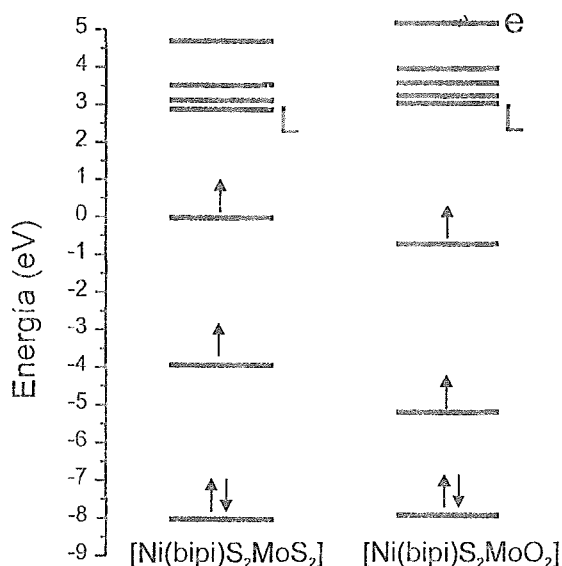


Figura 41. Niveles de energía de los orbitales moleculares de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ . Donde "L" representa el orbital LUMO y "e" el orbital molecular equivalente al LUMO del compuesto  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ .

LUMO de los compuestos de cobalto y rutenio, figura 42 y 43, se observa que el orbital LUMO para los compuestos con tetratiomolibdato y ditiomolibdato son prácticamente iguales y las diferencias en energía entre estos orbitales no es muy grande. Por este motivo se esperaba que estos complejos mostraran una reactividad como ácidos de Lewis parecida entre sí. Algo similar también se espera para el complejo  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

Esta tendencia se observa claramente en las reacciones de hidratación catalítica, los compuestos con ditiometalatos y níquel muestran una actividad catalítica menor. Esto se puede correlacionar con la menor capacidad aceptora de pares de electrones de estos compuestos, así que moléculas donadoras como el agua, acetonitrilo y acetamida interaccionarán peor con los anteriores que con los complejos de níquel y tetratiometalato.

Si se comparan los orbitales

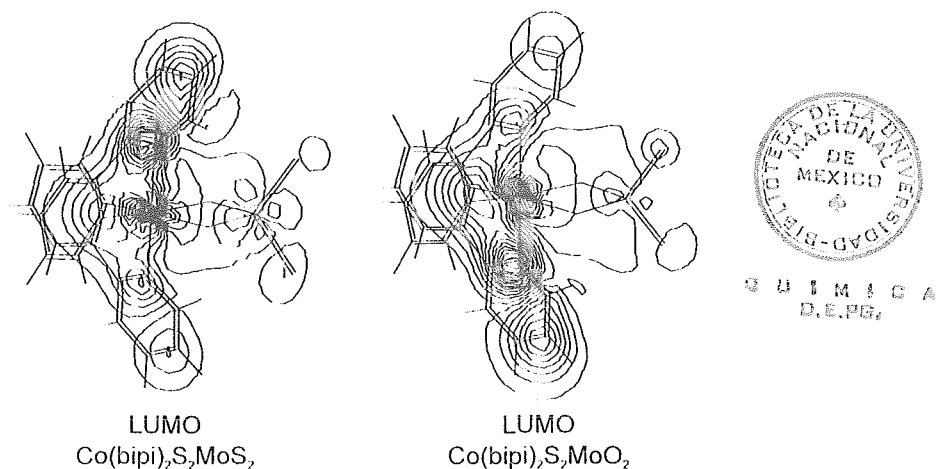


Figura 42. Orbital molecular LUMO de los compuestos  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ .

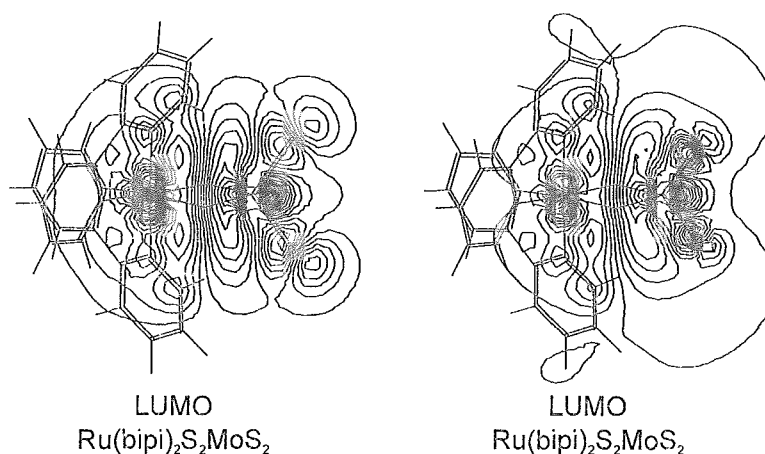


Figura 43. Orbital LUMO de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ , cálculos hechos con ZINDO.

Como se observa en las figuras 40, 42 y 43, los orbitales LUMO ahí descritos son orbitales de no enlace, esto implica que tienen un correspondiente orbital de enlace con dos electrones, lo que a su vez quiere decir que hay una gran deslocalización electrónica en los compuestos estudiados, además del hecho de que la mayor parte de los orbitales moleculares ocupados de estos compuestos tienen contribuciones importantes de cada elemento. Anteriormente se utilizó el argumento de la densidad de carga para explicar esto, pero en la composición de los orbitales moleculares también es muy clara esta característica, casi todos los orbitales atómicos contribuyen de forma importante a los orbitales moleculares, esto quiere decir que existe una probabilidad muy similar de encontrar al electrón en cualquier parte de la molécula.

En la discusión de los resultados experimentales, así como en la de las cargas parciales de los átomos para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , se sugiere la posibilidad de una transferencia de carga del hierro II al molibdeno VI para dar un sistema de hierro III y molibdeno V, contrastando con el resto de los complejos bimetalicos que tienen un metal en estado de oxidación II y el molibdeno del tiometalato en estado de oxidación VI. Para corroborar lo anterior, se analizaron las gráficas de densidad total de espín calculadas también con el método ZINDO, sólo que esta vez se utilizó la aproximación de Hartree-Fock no restringido (UHF).



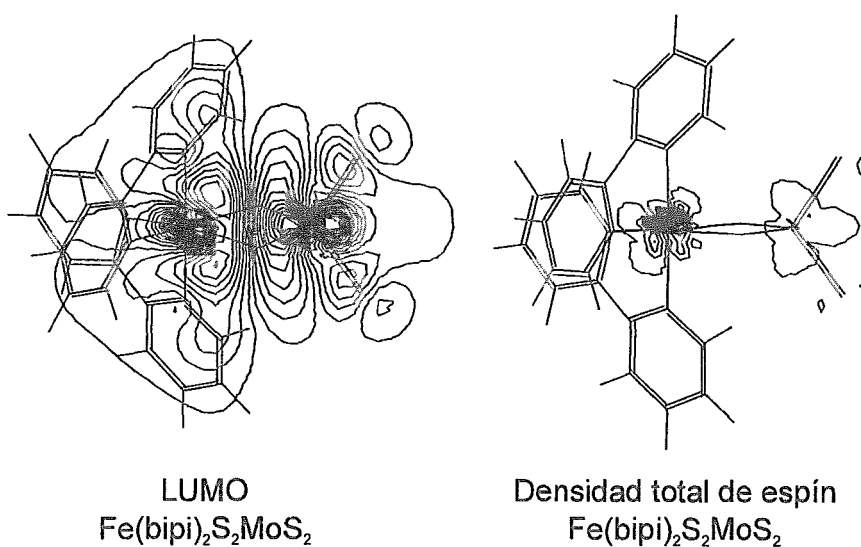


Figura 44. Orbital LUMO y densidad total de espín del compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ .

Con la aproximación UHF se obtienen, en términos generales, mejores resultados en las propiedades relacionadas con el espín, ya que en esta aproximación se acomoda a cada electrón en un orbital ( $\alpha$  ó  $\beta$ ), permitiendo así más libertad para la configuración de espín. Se encontró que en los compuestos de níquel y cobalto la densidad de espín está completamente localizada sobre el níquel o el cobalto, según sea el caso, mientras que en el complejo  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ , la densidad total de espín se localiza principalmente sobre el hierro y también hay probabilidad sobre el molibdeno, aunque esta es menor, figura 44, esto coincide con las propuestas antes mencionadas de un sistema de hierro (III) y molibdeno (V).

## 9 - Conclusiones

Se prepararon y caracterizaron varios complejos nuevos con tiometalatos coordinados. Se encontró que todos presentan estado de oxidación II para el metal central y VI para el molibdeno o tungsteno, a excepción del complejo  $[\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  que muestra un estado de oxidación de III para el hierro y de V para el molibdeno.

Se evaluaron las propiedades catalíticas de los compuestos sintetizados en la reacción de hidratación de acetonitrilo, resultando todos los complejos preparados y sus precursores de síntesis buenos catalizadores para la reacción antes mencionada.

Este trabajo presenta el primer informe de la actividad catalítica de este tipo de compuestos, sobre la reacción de hidratación de nitrilos. También es primer informe de actividad catalítica de las especies tiometalato por sí mismas.

Los compuestos con menor actividad catalítica son los de níquel, aunque estos son los que muestran una mayor selectividad con respecto a la hidratación de acetamida. La actividad catalítica de los complejos preparados es mayor que la de sus precursores de síntesis y la selectividad de las reacciones de hidratación depende del tiometalato que esté coordinado formando el complejo bimetálico, ya que los tiometalatos por sí mismos no muestran una actividad y selectividad grandes en comparación con los compuestos bimetálicos.

Algunas propiedades físicas como la susceptibilidad magnética y la actividad catalítica de los compuestos estudiados pueden ser atribuidas a la deslocalización electrónica y a las diferencias entre los orbitales moleculares frontera. Se encuentra que el ion ditiometalato coordinado sobre el níquel modifica sustancialmente la forma de los orbitales moleculares frontera en comparación con sus análogos con tetratiometalato.

Los compuestos aquí estudiados pueden considerarse como análogos funcionales de la nitrilo hidratasa.

---

Los cálculos semiempíricos sugieren que las diferencias de actividad de los compuestos estudiados como catalizadores, puede atribuirse a sus propiedades electrónicas, en especial a la deslocalización electrónica y a las diferencias de energía de los orbitales moleculares frontera.

## 10 - Parte experimental

### 10.1 Materiales

#### 10.1.1 - Equipos

Los análisis elementales se llevaron a cabo en un equipo Fisons EA 1108. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en pastillas de KBr para la región del IR. Mediano y en polietileno en lejano, en un equipo Niclolet 720. Los espectros electrónicos se colectaron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8452A. Los espectros de epr se obtuvieron en un espectrómetro Bruker ESP 300E. La identificación de los productos de la reacción de hidratación de acetonitrilo fue realizada en un cromatógrafo de gases HP-5890 con columna capilar de 25 metros bonded poly (5% diphenyl /95% dimethyl siloxane) con detector de masas HP-5971. Posteriormente los productos de la reacción de hidratación de acetonitrilo fueron cuantificados en un cromatógrafo de gases HP-5890 serie II con detector de ionización de flama y una columna capilar (HP-1) de metil silicona de 0.32 mm de diametro y un espesor de capa de 0.52  $\mu\text{m}$  con una longitud de 50 m.

La conductividad eléctrica en disolución se hizo en un conductímetro YSI modelo 32.

La susceptibilidad magnética se determinó en una balanza de Guy marca Johnson Marrhey y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en un equipo SQUID.

La catálisis de hidratación se realizó en un reactor tipo batch marca Parr modelo Minireactor 4561 con un controlador 4842.

#### 10.1.2 - Sustancias

Todas las sustancias utilizadas fueron grado R.A.. Los cloruros de Rutenio, Cobalto, Níquel, el oxalato ferroso, 2,2'-bipiridina y heptamolibdato de amonio fueron marca ALDRICH. El tetratiomolibdato y tetratitungstato de amonio empleados fueron adquiridos de STREM. Los disolventes empleados se compraron a la empresa Mallinckrodt. El ácido sulfhídrico empleado es marca G industries.

## 10.2 - Síntesis de catalizadores

La síntesis de los compuestos  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ , se realizó siguiendo el método propuesto por Tanaka K.<sup>46</sup>, Los compuestos  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{WS}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoS}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WS}_2]$ , se sintetizaron siguiendo esta misma metodología, aunque el tiempo de reacción fue de 30 min. en vez de 18 hrs. En todos los casos antes mencionados, se pusieron en 50 mL de una disolución etanol/agua 4:1, 2 mmol del tetratiometalato de amonio y 2 mmol de la sal  $[\text{M}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2]$ , donde M= Ni ó Co. La disolución se agitó a temperatura ambiente. El producto obtenido se lavó con una disolución de etanol/agua y posteriormente se adicionó acetona y se dejó secar.

Para el caso del compuesto  $\text{Fe}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoS}_2$  se modificó el procedimiento propuesto por Potvin C.<sup>47, 48</sup> para compuestos similares. Se hicieron reaccionar 2 mmol de  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL. de acetonitrilo y se adicionaron 4 mmol de 2, 2'-bipiridina. Se dejó agitando durante 1hr. a 65 °C y se dejó enfriar la disolución. Posteriormente a esta disolución se agregaron 2 mmol de tetratiomolibdato de amonio y se agitó a temperatura ambiente por 4 hrs. Se filtra el precipitado, se lava abundantemente con una mezcla etanol-agua 1:1 y finalmente con acetona.

Los complejos  $[\text{Co}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{S}_2\text{MoO}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{MoO}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{bipi})\text{S}_2\text{WO}_2]$ , se prepararon de forma totalmente análoga a los correspondientes complejos que no tienen oxígeno, únicamente se sustituyó el tetratiometalato por el ditiometalato adecuado. Se tuvo la precaución de utilizar los tiometalatos recién preparados ya que estos descomponen con el tiempo.

Los compuestos  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_2\text{O}_2$  se prepararon de acuerdo al método propuesto por J.W. McDonald<sup>43</sup>.

Se intentó sin éxito obtener los monocristales de los complejos sintetizados, por varios métodos de cristalización. Por esta razón no se informan las estructuras de los complejos aquí preparados.

### 10.3 - Reacciones de hidratación de acetonitrilo.

Las reacciones de hidratación de acetonitrilo se realizaron en un reactor tipo batch de 300 mL, con una presión inicial de aire de 5.6 atm, la temperatura y la agitación se mantuvieron constantes durante la reacción. Los productos fueron identificados en un cromatógrafo de gases con detector de espectroscopía de masas y la cuantificación se hizo para todas las reacciones en un cromatógrafo de gases con columna capilar. Las muestras a diferentes tiempos se obtuvieron de forma líquida, se condensó la muestra mediante un refrigerante adaptado al reactor.

Las condiciones del cromatógrafo de gases en la cuantificación de los productos de reacción fueron las siguientes: Temperatura del horno= 120 °C, Temperatura del inyector= 200 °C, Temperatura del detector de ionización de flama= 250 °C., flujo de N<sub>2</sub> en la columna=2.5 mL/min. La integración de los picos se hizo mediante un integrador HP 3396 serie II de forma normal y el tiempo de duración para cada análisis fue de 20 min. El tiempo de retención para el acetonitrilo fue de 3.3 min, la acetamida mostró un tiempo de 4.45 y el ácido acético de 3.85 min.

La cuantificación se realizó empleando una curva de calibrado para cada producto y reactivo.

La concentración del catalizador para la mayoría de las reacciones fue de 10<sup>-4</sup> M. El medio de reacción consistió en general de acetonitrilo al 95% vol. y 5% en vol. de agua, salvo en los casos que se cambió la concentración de agua y del catalizador.

El análisis cinético de los datos obtenidos se hizo utilizando el programa Origin v 4.0 de Microcalc Inc.

Los cálculos teóricos se hicieron empleando el paquete HYPERCHEM v 4.5 de Hypercube Inc. Todos los cálculos fueron hechos en una computadora PC pentium 100 MHz.

### 10.3 - Reacciones de hidratación de acetonitrilo.

Las reacciones de hidratación de acetonitrilo se realizaron en un reactor tipo batch de 300 mL, con una presión inicial de aire de 5.6 atm, la temperatura y la agitación se mantuvieron constantes durante la reacción. Los productos fueron identificados en un cromatógrafo de gases con detector de espectroscopía de masas y la cuantificación se hizo para todas las reacciones en un cromatógrafo de gases con columna capilar. Las muestras a diferentes tiempos se obtuvieron de forma líquida, se condensó la muestra mediante un refrigerante adaptado al reactor.

Las condiciones del cromatógrafo de gases en la cuantificación de los productos de reacción fueron las siguientes: Temperatura del horno= 120 °C, Temperatura del inyector= 200 °C, Temperatura del detector de ionización de flama= 250 °C., flujo de N<sub>2</sub> en la columna=2.5 mL/min. La integración de los picos se hizo mediante un integrador HP 3396 serie II de forma normal y el tiempo de duración para cada análisis fue de 20 min. El tiempo de retención para el acetonitrilo fue de 3.3 min, la acetamida mostró un tiempo de 4.45 y el ácido acético de 3.85 min.

La cuantificación se realizó empleando una curva de calibrado para cada producto y reactivo.

La concentración del catalizador para la mayoría de las reacciones fue de 10<sup>-4</sup> M. El medio de reacción consistió en general de acetonitrilo al 95% vol. y 5% en vol. de agua, salvo en los casos que se cambió la concentración de agua y del catalizador.

El análisis cinético de los datos obtenidos se hizo utilizando el programa Origin v 4.0 de Microcalc Inc.

Los cálculos teóricos se hicieron empleando el paquete HYPERCHEM v 4.5 de Hypercube Inc. Todos los cálculos fueron hechos en una computadora PC pentium 100 MHz.

## 11 - Anexo

### 11.1 - Determinación de la estructura del compuesto $[\text{Fe}(\text{bipi})_3][\text{PF}_6]_2$

#### Datos del cristal

Fórmula Empírica	$\text{C}_{30} \text{H}_{24} \text{F}_{12} \text{Fe} \text{N}_6 \text{P}_2$
Color,	Agujas rojas,
Tamaño del Cristal	$0.90 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$P \bar{3}c1$
Celda unitaria	$a = 10.620 (4) \quad b = 15.525 (8) \text{ \AA}$
Volumen	1613.8 (16)
Z	2
Peso fórmula	814.34
Densidad (calc.)	$1.676 \text{ g.cm}^{-3}$
Coefficiente de absorción	$0.67 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	820

#### Colección de datos

Difractometro	Siemens P4/PC
Radiación	$\text{Mo-K}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Temperatura	295 K
Intervalo $2\theta$	$4 - 40^\circ$
Tipo de barrido	$\theta - 2\theta$
Velocidad de barrido	Velocidad Variable, 2 to $60^\circ \text{ mn}^{-1}$ in $\omega$
Intervalo de barrido ( $\omega$ )	$1.18^\circ$ + separación entre el $K\alpha 1$ y la posición $K\alpha 2$
Reflexiones estándar	3 medidas cada 97 reflexiones: $2 \ 0 \ 2, 3 \ 0 \ 4, 3 \ 1 \ 3$
Corrección de estándar	min: 0.94, max: 1.008
Intervalo de índices	$-1 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 1, -1 \leq l \leq 15$
Reflexiones colectadas	1306
Reflexiones Independientes)	507 ( $R_{\text{int}} = 16.75 \%$ )
Reflexiones Observadas	396 ( $F > 4 \sigma(F)$ )

#### Solución y refinamiento

Sistema usado	SHELXTL
Estadística de Wilson	$\langle  E^2 - 1  \rangle = 1.088$
Solución	Métodos directos y deferencias de Fourier
Método de Refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa
Cantidad minimizada	$\Sigma [w (F_o - F_c)^2]$
Corrección por extinción	$\chi = 0.0000 (2)$ donde $F^* = F [1 + 0.002 \chi F^2 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Átomos de hidrógeno	Modelo rígido, Isotrópico fijo U



Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 (F) + 0.0001 F^2$
Final $R$ índices (obs.)	$R = 4.86 \%$ , $wR = 5.37 \%$
Final $R$ índices (data)	$R = 9.41 \%$ , $wR = 28.22 \%$
Bondad del ajuste	2.43
Media mayor $\Delta/\sigma$	0.036, 0.001
Relación parámetros datos	5.0 / 1

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}$$

$$(b) \quad R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR = \frac{\sum \sqrt{w} |F_o - F_c|}{\sum \sqrt{w} |F_o|}$$

$$(c) \quad S = \sqrt{\frac{\sum w |F_o - F_c|^2}{m - n}} \quad \text{donde } m \text{ es el número de reflexiones observadas y } n \text{ es el número de parámetros refinados}$$

### Coordenadas atómicas y coeficientes térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

Átomo	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U(eq)$
Fe(1)	0.0000	0.0000	0.2500	38(1)
N(1)	0.1813(5)	0.0994(5)	0.1869(3)	45(2)
C(1)	0.2152(6)	0.0499(6)	0.1207(4)	56(3)
C(2)	0.3403(7)	0.1312(7)	0.0777(4)	66(4)
C(3)	0.4348(7)	0.2689(8)	0.1037(5)	68(4)
C(4)	0.4061(7)	0.3210(6)	0.1715(4)	62(4)
C(5)	0.2790(6)	0.2354(6)	0.2129(3)	43(3)
P(1)	0.3333	0.6667	0.1268(2)	70(1)
F(1)	0.3535(7)	0.5575(7)	0.0720(4)	157(4)
F(2)	0.2234(5)	0.5396(5)	0.1794(4)	130(3)

Equivalente isotrópico  $U$  definida como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

**Longitudes de enlace**

Fe(1)-N(1)	1.969 (4)	Fe(1)-N(1a)	1.969 (6)
Fe(1)-N(1b)	1.969 (4)	Fe(1)-N(1c)	1.969 (4)
Fe(1)-N(1d)	1.969 (6)	Fe(1)-N(1e)	1.969 (4)
N(1)-C(1)	1.339 (9)	N(1)-C(5)	1.359 (6)
C(1)-C(2)	1.367 (8)	C(2)-C(3)	1.366 (9)
C(3)-C(4)	1.350 (11)	C(4)-C(5)	1.374 (8)
C(5)-C(5a)	1.466 (12)		
P(1)-F(1)	1.568 (8)	P(1)-F(2)	1.538 (5)
P(1)-F(1a)	1.568 (6)	P(1)-F(1b)	1.568 (6)
P(1)-F(2a)	1.538 (6)	P(1)-F(2b)	1.538 (5)

**Ángulos de enlace (°)**

N(1)-Fe(1)-N(1a)	94.5(2)	N(1)-Fe(1)-N(1b)	94.5(2)
N(1A)-Fe(1)-N(1b)	94.5(2)	N(1)-Fe(1)-N(1c)	81.6(3)
N(1A)-Fe(1)-N(1c)	89.6(3)	N(1B)-Fe(1)-N(1c)	174.6(2)
N(1)-Fe(1)-N(1d)	89.6(3)	N(1A)-Fe(1)-N(1d)	174.6(2)
N(1B)-Fe(1)-N(1d)	81.6(2)	N(1C)-Fe(1)-N(1d)	94.5(2)
N(1)-Fe(1)-N(1e)	174.6(2)	N(1A)-Fe(1)-N(1e)	81.6(2)
N(1B)-Fe(1)-N(1e)	89.6(3)	N(1C)-Fe(1)-N(1e)	94.5(2)
N(1D)-Fe(1)-N(1e)	94.5(2)		
Fe(1)-N(1)-C(1)	127.2(3)	Fe(1)-N(1)-C(5)	115.1(4)
C(1)-N(1)-C(5)	117.6(4)		
N(1)-C(1)-C(2)	123.0(5)	C(1)-C(2)-C(3)	118.3(7)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(6)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(5)
N(1)-C(5)-C(4)	121.4(6)	N(1)-C(5)-C(5a)	114.0(3)
C(4)-C(5)-C(5a)	124.6(4)		
F(1)-P(1)-F(2)	90.1(3)	F(1)-P(1)-F(1a)	90.0(3)
F(2)-P(1)-F(1a)	178.7(4)	F(1)-P(1)-F(1b)	90.0(3)
F(2)-P(1)-F(1b)	88.7(3)	F(1A)-P(1)-F(1b)	90.0(4)
F(1)-P(1)-F(2a)	88.7(4)	F(2)-P(1)-F(2a)	91.2(3)
F(1A)-P(1)-F(2a)	90.1(3)	F(1B)-P(1)-F(2a)	178.7(3)
F(1)-P(1)-F(2b)	178.7(3)	F(2)-P(1)-F(2b)	91.2(4)
F(1A)-P(1)-F(2b)	88.7(4)	F(1B)-P(1)-F(2b)	90.1(2)
F(2A)-P(1)-F(2b)	91.2(3)		

**Coeficientes de desplazamiento anisotropico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

Átomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Fe(1)	38(1)	38(1)	38(1)	19(1)	0	0
N(1)	47(3)	48(3)	42(3)	26(3)	2(2)	0(3)
C(1)	54(4)	55(4)	54(5)	24(4)	8(4)	-3(4)
C(2)	59(4)	76(5)	67(5)	37(4)	10(4)	-6(4)
C(3)	46(4)	76(5)	74(5)	25(4)	20(4)	12(4)
C(4)	50(4)	57(4)	72(5)	23(4)	9(4)	-4(4)
C(5)	39(3)	47(4)	44(4)	23(3)	0(3)	3(3)
P(1)	82(2)	82(2)	46(2)	41(1)	0	0
F(1)	203(6)	173(5)	119(5)	112(5)	-25(4)	-78(4)
F(2)	118(4)	112(4)	131(5)	35(3)	10(3)	50(3)

El desplazamiento anisotrópico toma la forma:  $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

**Coordenadas de los átomos H y los coeficientes de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

Átomo	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
H(1a)	0.1495	-0.0481	0.1038	80
H(2a)	0.3602	0.0941	0.0293	80
H(3a)	0.5223	0.3292	0.0739	80
H(4a)	0.4738	0.4160	0.1918	80

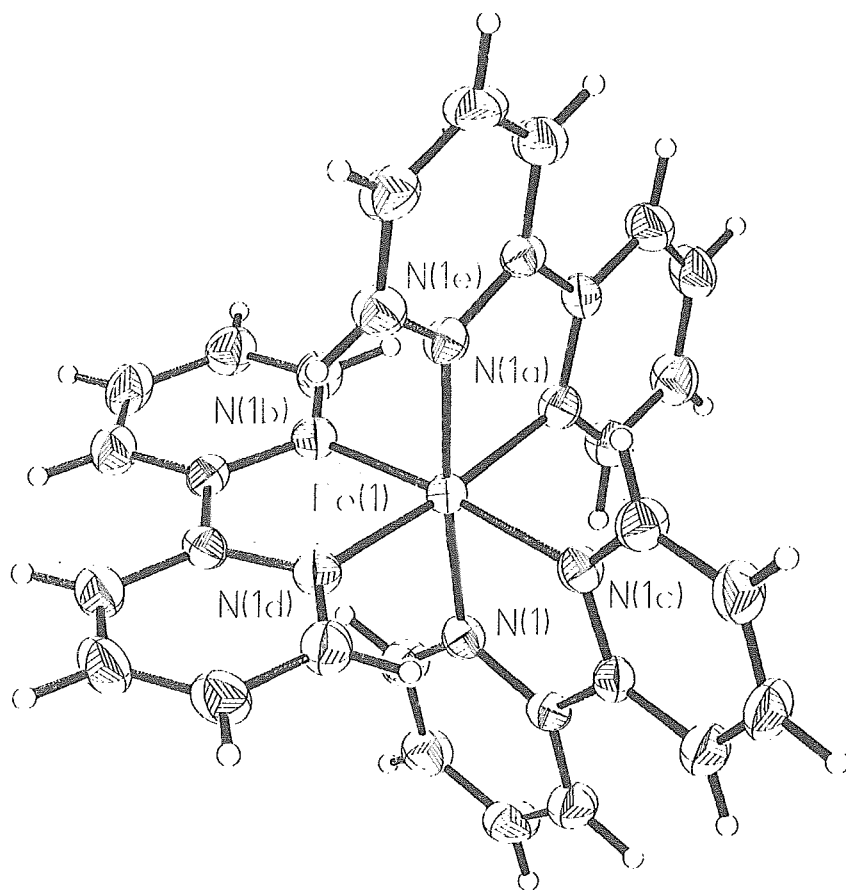


Figura 45. Estructura del complejo  $(\text{Fe}(\text{bipy})_3)(\text{PF}_6)_2$

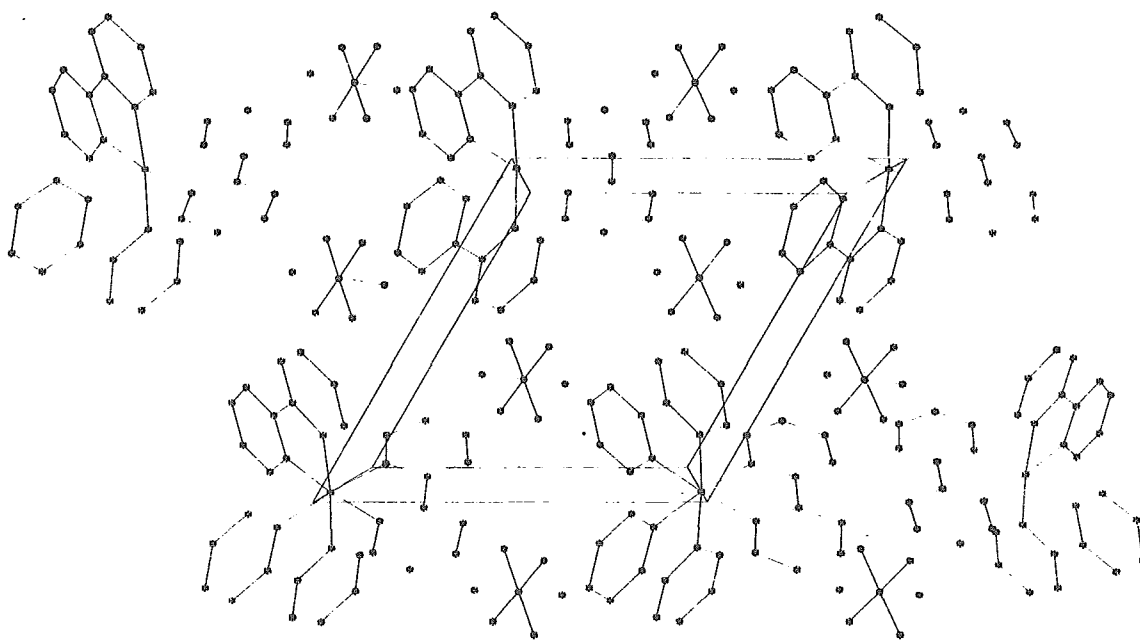


Figura 46. Ceda unitaria del complejo  $(\text{Fe}(\text{bipi})_3)(\text{PF}_6)_2$

## 11.2 - Determinación de la estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{bipi})_3][\text{PF}_6]_2$

### Datos del cristal

Fórmula empírica	$\text{C}_{90} \text{H}_{72} \text{Co}_3 \text{F}_{36} \text{N}_{18} \text{O}_3 \text{P}_6$
Calor y hábito	agujas amarillas
Tamaño del crystal	$0.11 \times 0.22 \times 0.44 \text{ mm}^3$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$Cc$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 23.062 (5) \text{ \AA}$ $b = 31.526 (5) \text{ \AA}$ $c = 19.530 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 120.83 (1)^\circ$
Volumen	$12193 (5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Peso fórmula	2500.27
Densidad (calc.)	$1.362 \text{ g.cm}^{-3}$
Coefficiente de absorción	$0.586 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	5028

### Colección de datos

Difractómetro usado	Enraf-Nonius, CAD-4
Radiación	$\text{Mo-K}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Temperature	298 K
Monocromador	Highly oriented graphite crystal
Intervalo $2\theta$	$4 - 46^\circ$
Velocidad de barrido	Variable speed, $1.8 \text{ to } 20.1^\circ \text{ mn}^{-1}$ in $\omega$
Amplitud de barrido ( $\omega$ )	$0.84 + (1.14 * \tan \theta)$
Reflexiones estandar	3 medidas cada 60 min. de radiacion de rayos-X
Correcciones del estandar	min: 0.99, max: 1.04
Intervalo de los indices	$0 \leq h \leq 25, -34 \leq k \leq 0, -21 \leq l \leq 18$
Reflexiones cõlectadas	8722
Reflexiones independientes <sup>(a)</sup>	8722
Reflexiones observadas	4256 ( $F > 4 \sigma(F)$ )
$\langle I / \sigma(I) \rangle$	8.3

### Solución y refinamiento

Sistema usado	SIR-92 y SHELXTL 5.03
Estadística de Wilson	$\langle  E^2 - 1  \rangle = 0.88$
Solución	SIR-92
Método de refinamiento	minimos cuadrados
Cantidad minimizada	$\Sigma [w (F_o - F_c)^2]$
Configuración absoluta	No se aplicó, probablemente se trate de cristales gemelos..

1/4	Errores de extinción	$x = 0.0000(2)$ where $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 xF_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]$
	Átomos de hidrógeno (b)	Modelo de Riding isotrópico fijo.
	Esquema de pesado	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.2713 P)^2]^{-1}$ where $P = (\max[F_o^2, 0] + 2 F_c^2)$
/ 3	Parámetros refinados	851
	Índices finales de R (datos obs) (a)	$R_1 = 12.12 \%$ , $wR_2 = 30.18 \%$
	Índices finales de R (todos los data) (a)	$R_1 = 18.88 \%$ , $wR_2 = 33.50 \%$
	Bondad del ajuste (a)	0.901
	Largest and mean $\Delta/\sigma$	-5.195 (Parámetros de extinción), 0.110
	Relación parámetros datos	10.2 / 1
	Diferencia de pico más grande	1.802 e.Å <sup>-3</sup>
	Diferencia de agujero más grande	- 0.809 e.Å <sup>-3</sup>

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

(b) Para átomos que no sean hidrógeno u excepto para el erogen flotante del grupo espacial Cc.

**Coordenadas atómicas (x 10<sup>4</sup>) y equivalentes isotrópicos  
Coeficientes de desplazamiento (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>)**

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co(1)	-161(1)	-646(1)	6993(2)	50(1)
N(2)	245(9)	-1047(5)	6562(10)	59(4)
C(3)	187(12)	-1014(7)	5834(14)	64(6)
C(4)	509(13)	-1328(8)	5652(16)	80(7)
C(5)	816(12)	-1645(8)	6118(14)	70(6)
C(6)	872(14)	-1664(9)	6806(17)	85(7)
C(7)	541(12)	-1358(7)	7066(14)	68(6)
C(8)	620(11)	-1339(7)	7797(13)	58(5)
C(9)	918(15)	-1636(9)	8426(16)	85(7)
C(10)	942(15)	-1573(9)	9117(18)	89(8)
C(11)	680(14)	-1231(9)	9227(17)	83(7)
C(12)	346(13)	-944(8)	8603(15)	74(7)
N(13)	313(9)	-1012(6)	7911(11)	61(5)
N(14)	605(8)	-269(5)	7475(9)	47(4)
C(15)	1188(11)	-311(7)	7467(13)	60(5)
C(16)	1672(16)	42(10)	7769(18)	97(8)
C(17)	1604(13)	372(8)	8097(15)	76(6)
C(18)	986(14)	404(9)	8112(16)	83(7)
C(19)	506(11)	85(7)	7775(13)	61(6)
C(20)	-167(9)	91(6)	7737(11)	43(4)
C(21)	-377(13)	424(8)	8042(15)	77(7)

C(22)	-938(15)	400(10)	7990(17)	90(8)
C(23)	-1352(13)	58(8)	7675(14)	72(7)
C(24)	-1103(13)	-287(9)	7398(15)	76(7)
N(25)	-495(8)	-241(5)	7449(9)	45(4)
N(26)	-636(9)	-330(6)	5983(11)	62(5)
C(27)	-425(12)	30(7)	5809(14)	66(6)
C(28)	-845(13)	221(9)	5059(15)	78(7)
C(29)	-1400(16)	51(10)	4608(19)	95(9)
C(30)	-1677(15)	-313(9)	4734(17)	86(7)
C(31)	-1273(11)	-509(7)	5435(13)	58(5)
C(32)	-1401(11)	-886(7)	5745(13)	61(5)
C(33)	-2023(14)	-1124(8)	5320(16)	78(7)
C(34)	-2137(15)	-1450(9)	5598(17)	84(8)
C(35)	-1660(13)	-1602(9)	6411(16)	78(7)
C(36)	-1042(13)	-1341(8)	6808(15)	73(6)
N(37)	-955(9)	-1009(5)	6492(10)	57(4)
Co(38)	-306(1)	-4499(1)	7283(2)	51(1)
N(39)	516(8)	-4816(5)	7665(10)	51(4)
C(40)	790(12)	-5096(7)	8280(14)	66(6)
C(41)	1313(15)	-5378(10)	8410(18)	92(8)
C(42)	1623(15)	-5348(9)	8032(16)	84(7)
C(43)	1366(13)	-5047(8)	7391(15)	76(7)
C(44)	787(11)	-4796(7)	7204(13)	62(5)
C(45)	456(10)	-4499(6)	6534(11)	47(5)
C(46)	660(16)	-4400(9)	5989(17)	91(8)
C(47)	310(15)	-4121(9)	5445(18)	91(8)
C(48)	-186(12)	-3895(7)	5423(14)	67(6)
C(49)	-382(13)	-4006(7)	5988(14)	67(6)
N(50)	-60(8)	-4295(5)	6518(9)	48(4)
N(51)	-1136(8)	-4176(5)	6839(10)	54(4)
C(52)	-1174(14)	-3791(8)	7095(16)	78(7)
C(53)	-1817(13)	-3570(9)	6745(15)	77(7)
C(54)	-2371(16)	-3807(9)	6136(18)	93(8)
C(55)	-2294(13)	-4155(8)	5902(16)	75(6)
C(56)	-1658(12)	-4372(7)	6264(13)	63(6)
C(57)	-1563(11)	-4779(7)	6031(13)	56(5)
C(58)	-2017(15)	-5034(9)	5409(16)	82(7)
C(59)	-1753(15)	-5406(9)	5340(17)	86(8)
C(60)	-1159(13)	-5558(8)	5718(14)	73(6)
C(61)	-691(12)	-5299(7)	6337(14)	65(6)
N(62)	-888(9)	-4900(6)	6477(11)	62(5)
N(63)	-526(10)	-4707(6)	8063(11)	68(5)
C(64)	-878(12)	-5054(7)	8018(14)	65(6)
C(65)	-1022(13)	-5158(8)	8619(14)	71(6)
C(66)	-776(13)	-4926(8)	9229(15)	75(7)
C(67)	-404(14)	-4580(8)	9337(16)	80(7)
C(68)	-246(12)	-4474(7)	8720(14)	63(6)
C(69)	179(12)	-4133(7)	8783(14)	62(5)
C(70)	459(16)	-3846(9)	9352(18)	92(8)
C(71)	854(16)	-3519(11)	9323(20)	105(9)
C(72)	955(14)	-3516(9)	8727(16)	84(7)



C(73)	608(12)	-3796(7)	8081(14)	65(6)
N(74)	211(8)	-4088(5)	8112(10)	53(4)
Co(75)	2841(1)	-2644(1)	5992(2)	50(1)
N(76)	3026(9)	-3260(6)	5975(10)	59(4)
C(77)	2625(11)	-3571(7)	5957(13)	63(6)
C(78)	2796(15)	-3993(9)	5918(17)	80(7)
C(79)	3372(14)	-4068(9)	5951(16)	86(7)
C(80)	3773(14)	-3749(8)	5960(15)	78(7)
C(81)	3622(11)	-3309(7)	6006(13)	58(5)
C(82)	3989(11)	-2961(7)	6067(13)	59(5)
C(83)	4590(15)	-2971(9)	6068(17)	91(8)
C(84)	4918(18)	-2581(10)	6167(20)	104(9)
C(85)	4667(15)	-2247(10)	6220(17)	87(8)
C(86)	4051(12)	-2246(8)	6185(14)	69(6)
N(87)	3736(8)	-2597(5)	6099(9)	51(4)
N(88)	2376(8)	-2674(5)	4825(9)	52(4)
C(89)	2665(14)	-2630(8)	4419(15)	76(7)
C(90)	2284(14)	-2654(8)	3546(16)	80(7)
C(91)	1585(16)	-2751(9)	3231(19)	93(8)
C(92)	1331(14)	-2774(8)	3666(15)	74(7)
C(93)	1723(11)	-2757(7)	4514(13)	55(5)
C(94)	1453(10)	-2785(6)	5013(12)	52(5)
C(95)	809(12)	-2831(7)	4789(15)	65(6)
C(96)	690(15)	-2862(9)	5423(16)	90(8)
C(97)	1100(13)	-2833(8)	6180(16)	77(6)
C(98)	1786(12)	-2753(7)	6383(15)	67(6)
N(99)	1966(10)	-2734(6)	5847(11)	66(5)
N(100)	2689(7)	-2053(5)	6028(9)	44(4)
C(101)	2389(11)	-1779(7)	5407(14)	64(6)
C(102)	2247(11)	-1349(7)	5510(13)	63(6)
C(103)	2424(13)	-1236(9)	6232(15)	78(7)
C(104)	2740(13)	-1458(8)	6856(16)	78(7)
C(105)	2843(10)	-1893(6)	6721(12)	52(5)
C(106)	3219(11)	-2223(7)	7408(13)	63(6)
C(107)	3461(11)	-2126(7)	8207(13)	64(6)
C(108)	3765(15)	-2473(10)	8777(18)	92(8)
C(109)	3796(15)	-2846(10)	8484(18)	93(8)
C(110)	3579(11)	-2899(7)	7670(13)	62(6)
N(111)	3281(9)	-2601(5)	7110(10)	53(4)
P(112)	428(3)	-1662(2)	3467(4)	74(2)
F(113)	198(11)	-1421(7)	2675(10)	131(7)
F(114)	609(14)	-1899(5)	4236(11)	141(8)
F(115)	815(8)	-1236(5)	3962(10)	109(5)
F(116)	20(8)	-2074(5)	2980(11)	107(5)
F(117)	-225(11)	-1480(6)	3423(15)	140(8)
F(118)	1107(9)	-1825(6)	3550(14)	128(7)
P(119)	1147(4)	43(3)	10311(5)	90(2)
F(120)	1904(12)	41(9)	10957(14)	171(10)
F(121)	408(10)	-10(16)	9654(15)	247(20)
F(122)	1144(22)	-365(9)	10681(18)	250(21)
F(123)	1171(28)	462(8)	9977(17)	283(27)

F(124)	1324(11)	-222(8)	9783(14)	162(10)
F(125)	1022(25)	300(13)	10873(19)	283(25)
P(126)	-3122(3)	-207(2)	5546(4)	76(2)
F(127)	-2516(11)	-23(8)	5493(15)	155(9)
F(128)	-3736(10)	-363(7)	5578(13)	135(7)
F(129)	-3346(10)	-451(6)	4770(9)	113(6)
F(130)	-2895(8)	67(6)	6356(10)	104(5)
F(131)	-2653(12)	-588(7)	6073(13)	142(8)
F(132)	-3558(13)	183(7)	5084(12)	148(9)
P(133)	-2289(3)	-3957(2)	3876(4)	73(2)
F(134)	-1627(8)	-3806(6)	3844(10)	108(5)
F(135)	-2927(8)	-4117(7)	3881(11)	116(6)
F(136)	-2534(12)	-4160(7)	3056(13)	142(8)
F(137)	-1987(11)	-3737(7)	4700(10)	133(7)
F(138)	-2657(10)	-3556(6)	3424(13)	128(6)
F(139)	-1920(12)	-4370(6)	4283(15)	144(8)
P(140)	-192(4)	-3707(2)	2969(6)	90(2)
F(141)	532(11)	-3652(8)	3751(13)	159(9)
F(142)	-854(12)	-3701(12)	2137(24)	259(23)
F(143)	-229(14)	-3231(7)	2891(16)	165(10)
F(144)	-88(17)	-4185(7)	3051(31)	280(24)
F(145)	-580(21)	-3728(13)	3376(27)	281(25)
F(146)	199(18)	-3721(14)	2569(21)	246(19)
P(147)	2352(5)	-3831(3)	7892(4)	91(2)
F(148)	2330(17)	-3438(9)	8293(23)	235(17)
F(149)	2407(23)	-4221(10)	7489(30)	278(23)
F(150)	1638(16)	-3764(12)	7213(14)	256(21)
F(151)	3059(12)	-3895(9)	8655(17)	173(10)
F(152)	2030(12)	-4070(10)	8319(15)	167(10)
F(153)	2664(27)	-3574(15)	7517(21)	316(31)
O(154)	9494(7)	2644(4)	1552(8)	59(3)
O(155)	8292(7)	3558(5)	3920(8)	62(4)
O(156)	8438(8)	1306(5)	3639(9)	65(4)

Equivalentes isotrópicos  $U$  definidos como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$

#### Longitudes de enlace (Å)

Co(1)-N(13)	1.93(2)	Co(1)-N(14)	1.93(2)
Co(1)-N(25)	1.93(2)	Co(1)-N(37)	1.95(2)
Co(1)-N(26)	1.97(2)	Co(1)-N(2)	2.00(2)
N(2)-C(7)	1.31(3)	N(2)-C(3)	1.36(3)
C(3)-C(4)	1.39(3)	C(4)-C(5)	1.29(3)
C(5)-C(6)	1.28(3)	C(6)-C(7)	1.47(4)
C(7)-C(8)	1.35(3)	C(8)-N(13)	1.33(3)
C(8)-C(9)	1.41(3)	C(9)-C(10)	1.34(4)
C(10)-C(11)	1.31(4)	C(11)-C(12)	1.39(4)
C(12)-N(13)	1.33(3)	N(14)-C(19)	1.34(3)
N(14)-C(15)	1.36(3)	C(15)-C(16)	1.47(4)

C(16)-C(17)	1.27(4)	C(17)-C(18)	1.44(4)
C(18)-C(19)	1.39(3)	C(19)-C(20)	1.51(3)
C(20)-N(25)	1.25(2)	C(20)-C(21)	1.41(3)
C(21)-C(22)	1.25(4)	C(22)-C(23)	1.36(4)
C(23)-C(24)	1.46(3)	C(24)-N(25)	1.36(3)
N(26)-C(27)	1.34(3)	N(26)-C(31)	1.42(3)
C(27)-C(28)	1.41(3)	C(28)-C(29)	1.24(4)
C(29)-C(30)	1.40(4)	C(30)-C(31)	1.35(3)
C(31)-C(32)	1.43(3)	C(32)-N(37)	1.34(3)
C(32)-C(33)	1.45(3)	C(33)-C(34)	1.25(3)
C(34)-C(35)	1.47(4)	C(35)-C(36)	1.48(3)
C(36)-N(37)	1.28(3)		
Co(38)-N(39)	1.92(2)	Co(38)-N(62)	1.93(2)
Co(38)-N(51)	1.94(2)	Co(38)-N(74)	1.94(2)
Co(38)-N(63)	1.95(2)	Co(38)-N(50)	1.96(2)
N(39)-C(44)	1.33(3)	N(39)-C(40)	1.36(3)
C(40)-C(41)	1.42(4)	C(41)-C(42)	1.27(4)
C(42)-C(43)	1.43(4)	C(43)-C(44)	1.43(3)
C(44)-C(45)	1.47(3)	C(45)-N(50)	1.34(2)
C(45)-C(46)	1.40(3)	C(46)-C(47)	1.29(4)
C(47)-C(48)	1.33(4)	C(48)-C(49)	1.43(3)
C(49)-N(50)	1.29(3)	N(51)-C(56)	1.31(3)
N(51)-C(52)	1.34(3)	C(52)-C(53)	1.45(4)
C(53)-C(54)	1.43(4)	C(54)-C(55)	1.24(4)
C(55)-C(56)	1.44(3)	C(56)-C(57)	1.42(3)
C(57)-C(58)	1.38(3)	C(57)-N(62)	1.39(3)
C(58)-C(59)	1.36(4)	C(59)-C(60)	1.27(3)
C(60)-C(61)	1.40(3)	C(61)-N(62)	1.41(3)
N(63)-C(68)	1.33(3)	N(63)-C(64)	1.34(3)
C(64)-C(65)	1.41(3)	C(65)-C(66)	1.26(3)
C(66)-C(67)	1.34(3)	C(67)-C(68)	1.46(3)
C(68)-C(69)	1.42(3)	C(69)-C(70)	1.32(4)
C(69)-N(74)	1.36(3)	C(70)-C(71)	1.40(4)
C(71)-C(72)	1.30(4)	C(72)-C(73)	1.41(3)
C(73)-N(74)	1.32(3)		
Co(75)-N(111)	1.88(2)	Co(75)-N(100)	1.90(2)
Co(75)-N(99)	1.91(2)	Co(75)-N(88)	1.96(2)
Co(75)-N(87)	1.97(2)	Co(75)-N(76)	1.99(2)
N(76)-C(77)	1.34(3)	N(76)-C(81)	1.35(3)
C(77)-C(78)	1.40(3)	C(78)-C(79)	1.32(4)
C(79)-C(80)	1.36(4)	C(80)-C(81)	1.45(3)
C(81)-C(82)	1.35(3)	C(82)-N(87)	1.31(3)
C(82)-C(83)	1.39(4)	C(83)-C(84)	1.40(4)
C(84)-C(85)	1.23(4)	C(85)-C(86)	1.39(4)
C(86)-N(87)	1.29(3)	N(88)-C(89)	1.28(3)
N(88)-C(93)	1.33(3)	C(89)-C(90)	1.47(4)
C(90)-C(91)	1.43(4)	C(91)-C(92)	1.26(4)
C(92)-C(93)	1.43(3)	C(93)-C(94)	1.40(3)
C(94)-C(95)	1.32(3)	C(94)-N(99)	1.45(3)
C(95)-C(96)	1.40(3)	C(96)-C(97)	1.29(3)
C(97)-C(98)	1.44(3)	C(98)-N(99)	1.31(3)

N(100)-C(105)	1.31(2)	N(100)-C(101)	1.36(3)
C(101)-C(102)	1.43(3)	C(102)-C(103)	1.30(3)
C(103)-C(104)	1.26(3)	C(104)-C(105)	1.44(3)
C(105)-C(106)	1.56(3)	C(106)-N(111)	1.36(3)
C(106)-C(107)	1.39(3)	C(107)-C(108)	1.46(4)
C(108)-C(109)	1.33(4)	C(109)-C(110)	1.41(3)
C(110)-N(111)	1.33(3)		
P(112)-F(114)	1.53(2)	P(112)-F(113)	1.55(2)
P(112)-F(117)	1.57(2)	P(112)-F(118)	1.58(2)
P(112)-F(116)	1.60(2)	P(112)-F(115)	1.63(2)
P(119)-F(123)	1.49(2)	P(119)-F(122)	1.48(2)
P(119)-F(125)	1.51(2)	P(119)-F(121)	1.53(3)
P(119)-F(120)	1.54(2)	P(119)-F(124)	1.54(2)
P(126)-F(128)	1.53(2)	P(126)-F(129)	1.53(2)
P(126)-F(132)	1.55(2)	P(126)-F(127)	1.56(2)
P(126)-F(131)	1.59(2)	P(126)-F(130)	1.63(2)
P(133)-F(138)	1.53(2)	P(133)-F(136)	1.54(2)
P(133)-F(139)	1.53(2)	P(133)-F(137)	1.55(2)
P(133)-F(135)	1.56(2)	P(133)-F(134)	1.63(2)
P(140)-F(146)	1.47(2)	P(140)-F(145)	1.47(2)
P(140)-F(143)	1.51(2)	P(140)-F(144)	1.52(2)
P(140)-F(142)	1.56(3)	P(140)-F(141)	1.59(2)
P(147)-F(148)	1.48(2)	P(147)-F(153)	1.50(3)
P(147)-F(149)	1.50(2)	P(147)-F(150)	1.51(3)
P(147)-F(151)	1.56(2)	P(147)-F(152)	1.56(2)

### Ángulos de enlace (°)

N(13)-Co(1)-N(14)	88.5(7)	N(13)-Co(1)-N(25)	97.8(7)
N(14)-Co(1)-N(25)	81.4(6)	N(13)-Co(1)-N(37)	93.1(7)
N(14)-Co(1)-N(37)	178.0(7)	N(25)-Co(1)-N(37)	97.2(7)
N(13)-Co(1)-N(26)	173.1(8)	N(14)-Co(1)-N(26)	94.5(7)
N(25)-Co(1)-N(26)	88.8(7)	N(37)-Co(1)-N(26)	84.1(7)
N(13)-Co(1)-N(2)	81.2(7)	N(14)-Co(1)-N(2)	94.9(7)
N(25)-Co(1)-N(2)	176.2(7)	N(37)-Co(1)-N(2)	86.5(7)
N(26)-Co(1)-N(2)	92.3(7)		
C(7)-N(2)-C(3)	125(2)	C(7)-N(2)-Co(1)	110(2)
C(3)-N(2)-Co(1)	125(2)		
N(2)-C(3)-C(4)	116(2)	C(5)-C(4)-C(3)	123(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120(3)	C(5)-C(6)-C(7)	123(3)
N(2)-C(7)-C(8)	120(2)	N(2)-C(7)-C(6)	113(2)
C(8)-C(7)-C(6)	126(2)	C(7)-C(8)-N(13)	115(2)
C(7)-C(8)-C(9)	130(2)	N(13)-C(8)-C(9)	116(2)
C(10)-C(9)-C(8)	122(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119(3)	N(13)-C(12)-C(11)	120(2)
C(12)-N(13)-C(8)	122(2)	C(12)-N(13)-Co(1)	124(2)
C(8)-N(13)-Co(1)	114(2)	C(19)-N(14)-C(15)	119(2)
C(19)-N(14)-Co(1)	114.2(14)	C(15)-N(14)-Co(1)	126.9(14)
N(14)-C(15)-C(16)	118(2)	C(17)-C(16)-C(15)	124(3)

C(16)-C(17)-C(18)	116(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120(3)
N(14)-C(19)-C(18)	123(2)	N(14)-C(19)-C(20)	113(2)
C(18)-C(19)-C(20)	124(2)	N(25)-C(20)-C(21)	124(2)
N(25)-C(20)-C(19)	112(2)	C(21)-C(20)-C(19)	124(2)
C(22)-C(21)-C(20)	119(3)	C(21)-C(22)-C(23)	123(3)
C(22)-C(23)-C(24)	116(3)	N(25)-C(24)-C(23)	119(2)
C(20)-N(25)-C(24)	119(2)	C(20)-N(25)-Co(1)	118.0(13)
C(24)-N(25)-Co(1)	123(2)	C(27)-N(26)-C(31)	121(2)
C(27)-N(26)-Co(1)	126(2)	C(31)-N(26)-Co(1)	112.6(14)
N(26)-C(27)-C(28)	119(2)	C(29)-C(28)-C(27)	118(3)
C(28)-C(29)-C(30)	129(3)	C(31)-C(30)-C(29)	115(3)
C(30)-C(31)-N(26)	120(2)	C(30)-C(31)-C(32)	129(2)
N(26)-C(31)-C(32)	112(2)	N(37)-C(32)-C(31)	119(2)
N(37)-C(32)-C(33)	117(2)	C(31)-C(32)-C(33)	123(2)
C(34)-C(33)-C(32)	123(3)	C(33)-C(34)-C(35)	122(3)
C(34)-C(35)-C(36)	112(2)	N(37)-C(36)-C(35)	123(2)
C(36)-N(37)-C(32)	123(2)	C(36)-N(37)-Co(1)	125(2)
C(32)-N(37)-Co(1)	112.1(14)		
N(39)-Co(38)-N(62)	96.5(7)	N(39)-Co(38)-N(51)	176.6(7)
N(62)-Co(38)-N(51)	82.1(7)	N(39)-Co(38)-N(74)	87.8(7)
N(62)-Co(38)-N(74)	174.6(7)	N(51)-Co(38)-N(74)	93.8(7)
N(39)-Co(38)-N(63)	97.0(7)	N(62)-Co(38)-N(63)	93.7(8)
N(51)-Co(38)-N(63)	86.2(8)	N(74)-Co(38)-N(63)	82.4(8)
N(39)-Co(38)-N(50)	81.5(7)	N(62)-Co(38)-N(50)	86.9(7)
N(51)-Co(38)-N(50)	95.3(7)	N(74)-Co(38)-N(50)	97.1(7)
N(63)-Co(38)-N(50)	178.5(7)		
C(44)-N(39)-C(40)	118(2)	C(44)-N(39)-Co(38)	115.1(14)
C(40)-N(39)-Co(38)	126.8(14)		
N(39)-C(40)-C(41)	122(2)	C(42)-C(41)-C(40)	122(3)
C(41)-C(42)-C(43)	117(3)	C(42)-C(43)-C(44)	120(2)
N(39)-C(44)-C(43)	120(2)	N(39)-C(44)-C(45)	115(2)
C(43)-C(44)-C(45)	125(2)	N(50)-C(45)-C(46)	121(2)
N(50)-C(45)-C(44)	112(2)	C(46)-C(45)-C(44)	127(2)
C(47)-C(46)-C(45)	118(3)	C(46)-C(47)-C(48)	124(3)
C(47)-C(48)-C(49)	117(2)	N(50)-C(49)-C(48)	121(2)
C(49)-N(50)-C(45)	120(2)	C(49)-N(50)-Co(38)	125(2)
C(45)-N(50)-Co(38)	115.2(12)	C(56)-N(51)-C(52)	123(2)
C(56)-N(51)-Co(38)	113.6(14)	C(52)-N(51)-Co(38)	123(2)
N(51)-C(52)-C(53)	121(2)	C(54)-C(53)-C(52)	114(2)
C(55)-C(54)-C(53)	122(3)	C(54)-C(55)-C(56)	123(3)
N(51)-C(56)-C(57)	119(2)	N(51)-C(56)-C(55)	117(2)
C(57)-C(56)-C(55)	124(2)	C(58)-C(57)-N(62)	120(2)
C(58)-C(57)-C(56)	130(2)	N(62)-C(57)-C(56)	111(2)
C(59)-C(58)-C(57)	114(3)	C(60)-C(59)-C(58)	132(3)
C(59)-C(60)-C(61)	114(3)	C(60)-C(61)-N(62)	120(2)
C(57)-N(62)-C(61)	119(2)	C(57)-N(62)-Co(38)	114.9(14)
C(61)-N(62)-Co(38)	126(2)	C(68)-N(63)-C(64)	120(2)
C(68)-N(63)-Co(38)	112(2)	C(64)-N(63)-Co(38)	128(2)
N(63)-C(64)-C(65)	122(2)	C(66)-C(65)-C(64)	118(3)
C(65)-C(66)-C(67)	124(3)	C(66)-C(67)-C(68)	118(3)
N(63)-C(68)-C(69)	119(2)	N(63)-C(68)-C(67)	118(2)

C(69)-C(68)-C(67)	124(2)	C(70)-C(69)-N(74)	120(2)
C(70)-C(69)-C(68)	128(2)	N(74)-C(69)-C(68)	112(2)
C(69)-C(70)-C(71)	121(3)	C(72)-C(71)-C(70)	118(3)
C(71)-C(72)-C(73)	121(3)	N(74)-C(73)-C(72)	119(2)
C(73)-N(74)-C(69)	120(2)	C(73)-N(74)-Co(38)	125(2)
C(69)-N(74)-Co(38)	115.0(14)		
N(111)-Co(75)-N(100)	83.4(7)	N(111)-Co(75)-N(99)	94.7(8)
N(100)-Co(75)-N(99)	87.1(7)	N(111)-Co(75)-N(88)	178.5(7)
N(100)-Co(75)-N(88)	95.1(7)	N(99)-Co(75)-N(88)	85.1(8)
N(111)-Co(75)-N(87)	87.7(7)	N(100)-Co(75)-N(87)	97.2(7)
N(99)-Co(75)-N(87)	175.3(8)	N(88)-Co(75)-N(87)	92.7(7)
N(111)-Co(75)-N(76)	95.6(7)	N(100)-Co(75)-N(76)	178.5(8)
N(99)-Co(75)-N(76)	94.1(8)	N(88)-Co(75)-N(76)	85.9(7)
N(87)-Co(75)-N(76)	81.6(7)		
C(77)-N(76)-C(81)	126(2)	C(77)-N(76)-Co(75)	125(2)
C(81)-N(76)-Co(75)	109.4(14)		
N(76)-C(77)-C(78)	119(2)	C(79)-C(78)-C(77)	118(3)
C(78)-C(79)-C(80)	122(3)	C(79)-C(80)-C(81)	122(3)
N(76)-C(81)-C(82)	119(2)	N(76)-C(81)-C(80)	112(2)
C(82)-C(81)-C(80)	129(2)	N(87)-C(82)-C(81)	116(2)
N(87)-C(82)-C(83)	120(2)	C(81)-C(82)-C(83)	124(2)
C(84)-C(83)-C(82)	117(3)	C(85)-C(84)-C(83)	121(4)
C(84)-C(85)-C(86)	121(3)	N(87)-C(86)-C(85)	120(2)
C(86)-N(87)-C(82)	122(2)	C(86)-N(87)-Co(75)	125(2)
C(82)-N(87)-Co(75)	113.5(14)	C(89)-N(88)-C(93)	125(2)
C(89)-N(88)-Co(75)	125(2)	C(93)-N(88)-Co(75)	110.9(13)
N(88)-C(89)-C(90)	122(2)	C(91)-C(90)-C(89)	112(3)
C(92)-C(91)-C(90)	122(3)	C(91)-C(92)-C(93)	123(3)
N(88)-C(93)-C(94)	120(2)	N(88)-C(93)-C(92)	116(2)
C(94)-C(93)-C(92)	124(2)	C(95)-C(94)-C(93)	127(2)
C(95)-C(94)-N(99)	121(2)	C(93)-C(94)-N(99)	112(2)
C(94)-C(95)-C(96)	114(2)	C(97)-C(96)-C(95)	131(3)
C(96)-C(97)-C(98)	113(3)	N(99)-C(98)-C(97)	123(2)
C(98)-N(99)-C(94)	119(2)	C(98)-N(99)-Co(75)	129(2)
C(94)-N(99)-Co(75)	112.0(13)	C(105)-N(100)-C(101)	115(2)
C(105)-N(100)-Co(75)	117.1(13)	C(101)-N(100)-Co(75)	127.5(13)
N(100)-C(101)-C(102)	122(2)	C(103)-C(102)-C(101)	117(2)
C(104)-C(103)-C(102)	127(3)	C(103)-C(104)-C(105)	115(2)
N(100)-C(105)-C(104)	125(2)	N(100)-C(105)-C(106)	112(2)
C(104)-C(105)-C(106)	123(2)	N(111)-C(106)-C(107)	127(2)
N(111)-C(106)-C(105)	110(2)	C(107)-C(106)-C(105)	123(2)
C(106)-C(107)-C(108)	117(2)	C(109)-C(108)-C(107)	117(3)
C(108)-C(109)-C(110)	122(3)	N(111)-C(110)-C(109)	125(2)
C(110)-N(111)-C(106)	113(2)	C(110)-N(111)-Co(75)	130(2)
C(106)-N(111)-Co(75)	116.5(14)		
F(114)-P(112)-F(113)	177(2)	F(114)-P(112)-F(117)	90.3(14)
F(113)-P(112)-F(117)	86.5(13)	F(114)-P(112)-F(118)	89.0(14)
F(113)-P(112)-F(118)	94.3(12)	F(117)-P(112)-F(118)	176.7(12)
F(114)-P(112)-F(116)	88.2(11)	F(113)-P(112)-F(116)	90.5(11)
F(117)-P(112)-F(116)	90.6(10)	F(118)-P(112)-F(116)	92.6(10)

F(114)-P(112)-F(115)	91.6(10)	F(113)-P(112)-F(115)	89.5(10)
F(117)-P(112)-F(115)	87.1(10)	F(118)-P(112)-F(115)	89.7(11)
F(116)-P(112)-F(115)	177.7(10)		
F(123)-P(119)-F(122)	177(2)	F(123)-P(119)-F(125)	85(2)
F(122)-P(119)-F(125)	94(2)	F(123)-P(119)-F(121)	90(2)
F(122)-P(119)-F(121)	92(2)	F(125)-P(119)-F(121)	97(2)
F(123)-P(119)-F(120)	95(2)	F(122)-P(119)-F(120)	83(2)
F(125)-P(119)-F(120)	88(2)	F(121)-P(119)-F(120)	173(2)
F(123)-P(119)-F(124)	96(2)	F(122)-P(119)-F(124)	86(2)
F(125)-P(119)-F(124)	176(2)	F(121)-P(119)-F(124)	87(2)
F(120)-P(119)-F(124)	88.1(13)		
F(128)-P(126)-F(129)	91.6(12)	F(128)-P(126)-F(132)	86.7(13)
F(129)-P(126)-F(132)	91.9(11)	F(128)-P(126)-F(127)	177(2)
F(129)-P(126)-F(127)	88.9(11)	F(132)-P(126)-F(127)	90(2)
F(128)-P(126)-F(131)	93.9(13)	F(129)-P(126)-F(131)	91.8(11)
F(132)-P(126)-F(131)	176.2(13)	F(127)-P(126)-F(131)	89(2)
F(128)-P(126)-F(130)	88.6(10)	F(129)-P(126)-F(130)	178.2(11)
F(132)-P(126)-F(130)	86.3(11)	F(127)-P(126)-F(130)	90.8(11)
F(131)-P(126)-F(130)	90.0(11)		
F(138)-P(133)-F(136)	86.7(13)	F(138)-P(133)-F(139)	176.5(13)
F(136)-P(133)-F(139)	89.9(14)	F(138)-P(133)-F(137)	92.9(13)
F(136)-P(133)-F(137)	174.9(12)	F(139)-P(133)-F(137)	90.4(14)
F(138)-P(133)-F(135)	91.4(12)	F(136)-P(133)-F(135)	91.6(11)
F(139)-P(133)-F(135)	89.8(11)	F(137)-P(133)-F(135)	93.5(11)
F(138)-P(133)-F(134)	89.5(10)	F(136)-P(133)-F(134)	86.2(10)
F(139)-P(133)-F(134)	89.3(10)	F(137)-P(133)-F(134)	88.7(11)
F(135)-P(133)-F(134)	177.6(11)		
F(146)-P(140)-F(145)	176(3)	F(146)-P(140)-F(143)	90(2)
F(145)-P(140)-F(143)	95(2)	F(146)-P(140)-F(144)	86(2)
F(145)-P(140)-F(144)	90(2)	F(143)-P(140)-F(144)	174(2)
F(146)-P(140)-F(142)	89(2)	F(145)-P(140)-F(142)	91(2)
F(143)-P(140)-F(142)	85(2)	F(144)-P(140)-F(142)	98(2)
F(146)-P(140)-F(141)	83(2)	F(145)-P(140)-F(141)	97(2)
F(143)-P(140)-F(141)	88.0(13)	F(144)-P(140)-F(141)	89(2)
F(142)-P(140)-F(141)	170(2)		
F(148)-P(147)-F(153)	88(3)	F(148)-P(147)-F(149)	177(2)
F(153)-P(147)-F(149)	90(3)	F(148)-P(147)-F(150)	92(2)
F(153)-P(147)-F(150)	94(2)	F(149)-P(147)-F(150)	90(3)
F(148)-P(147)-F(151)	85(2)	F(153)-P(147)-F(151)	90(2)
F(149)-P(147)-F(151)	94(3)	F(150)-P(147)-F(151)	174(2)
F(148)-P(147)-F(152)	88(2)	F(153)-P(147)-F(152)	176(2)
F(149)-P(147)-F(152)	94(2)	F(150)-P(147)-F(152)	86(2)
F(151)-P(147)-F(152)	88.8(14)		

**Coefficientes de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

Átomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	47(2)	48(2)	52(2)	-1(1)	23(1)	1(1)
Co(38)	44(2)	55(2)	52(2)	-2(1)	24(1)	-2(1)

Co(75)	45(2)	48(2)	52(2)	-1(1)	22(1)	1(1)
P(112)	72(4)	53(3)	78(4)	2(3)	25(4)	7(3)
F(113)	145(17)	157(17)	73(11)	-1(11)	43(11)	2(14)
F(114)	239(25)	69(10)	97(12)	17(9)	73(14)	5(12)
F(115)	96(11)	74(10)	101(12)	12(9)	11(9)	-4(8)
F(116)	87(11)	91(11)	124(13)	-12(10)	41(10)	-2(9)
F(117)	130(16)	95(13)	232(24)	-15(14)	118(18)	-14(12)
F(118)	89(12)	100(12)	174(19)	2(12)	52(13)	31(10)
P(119)	87(5)	106(6)	93(5)	10(5)	56(5)	29(4)
F(120)	119(16)	250(28)	140(17)	-78(18)	63(14)	-78(18)
F(121)	75(13)	517(65)	125(18)	45(26)	34(13)	85(24)
F(122)	343(50)	149(22)	164(23)	82(20)	62(28)	-61(27)
F(123)	588(80)	101(17)	153(21)	29(15)	183(35)	-32(28)
F(124)	123(16)	169(20)	149(19)	-71(16)	37(14)	23(15)
F(125)	437(59)	324(43)	182(26)	72(28)	227(36)	226(44)
P(126)	62(4)	87(5)	81(4)	-13(4)	37(3)	7(3)
F(127)	142(17)	198(21)	195(21)	-73(18)	138(18)	-60(16)
F(128)	99(13)	146(16)	155(17)	-24(14)	62(13)	-39(12)
F(129)	122(14)	115(13)	71(9)	-20(9)	27(10)	18(11)
F(130)	86(11)	145(14)	93(11)	-31(10)	55(9)	2(10)
F(131)	148(17)	132(15)	134(16)	34(12)	64(14)	83(14)
F(132)	225(24)	129(16)	108(14)	38(12)	99(16)	73(16)
P(133)	68(4)	89(5)	67(4)	15(4)	39(3)	-2(4)
F(134)	80(10)	126(13)	110(12)	24(10)	44(9)	-24(10)
F(135)	86(11)	154(16)	118(13)	1(12)	60(10)	-21(11)
F(136)	164(19)	153(17)	150(17)	-56(14)	110(16)	-71(15)
F(137)	155(16)	161(18)	78(10)	-24(11)	57(11)	-29(14)
F(138)	116(14)	113(14)	149(16)	36(12)	63(13)	31(12)
F(139)	163(19)	123(14)	206(21)	89(15)	137(18)	48(13)
P(140)	85(5)	63(4)	126(6)	-16(4)	58(5)	-13(4)
F(141)	124(16)	162(20)	107(15)	-16(13)	-1(13)	27(14)
F(142)	78(14)	249(35)	288(40)	-138(31)	-22(20)	11(18)
F(143)	159(21)	108(15)	150(20)	30(14)	21(16)	5(15)
F(144)	194(28)	70(14)	545(68)	-43(25)	168(37)	19(16)
F(145)	319(43)	348(48)	378(49)	187(42)	324(44)	152(38)
F(146)	214(30)	407(55)	234(31)	68(33)	199(29)	55(32)
P(147)	112(6)	97(5)	65(4)	6(4)	46(5)	-18(5)
F(148)	218(30)	154(22)	313(38)	-147(26)	121(29)	-9(21)
F(149)	374(50)	178(26)	464(59)	-199(35)	345(51)	-106(30)
F(150)	191(28)	278(36)	110(16)	79(19)	-59(18)	-96(27)
F(151)	113(17)	194(23)	183(23)	72(19)	54(17)	28(16)
F(152)	124(17)	252(29)	161(20)	38(20)	99(16)	7(18)
F(153)	432(65)	313(48)	182(28)	26(30)	143(36)	-224(50)

Los coeficientes del desplazamiento anisotrópico toman la forma:  $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

Coordenadas de los átomos de H ( $\times 10^4$ ) y coeficientes de desplazamiento isotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
H(3A)	-53(12)	-795(7)	5482(14)	77



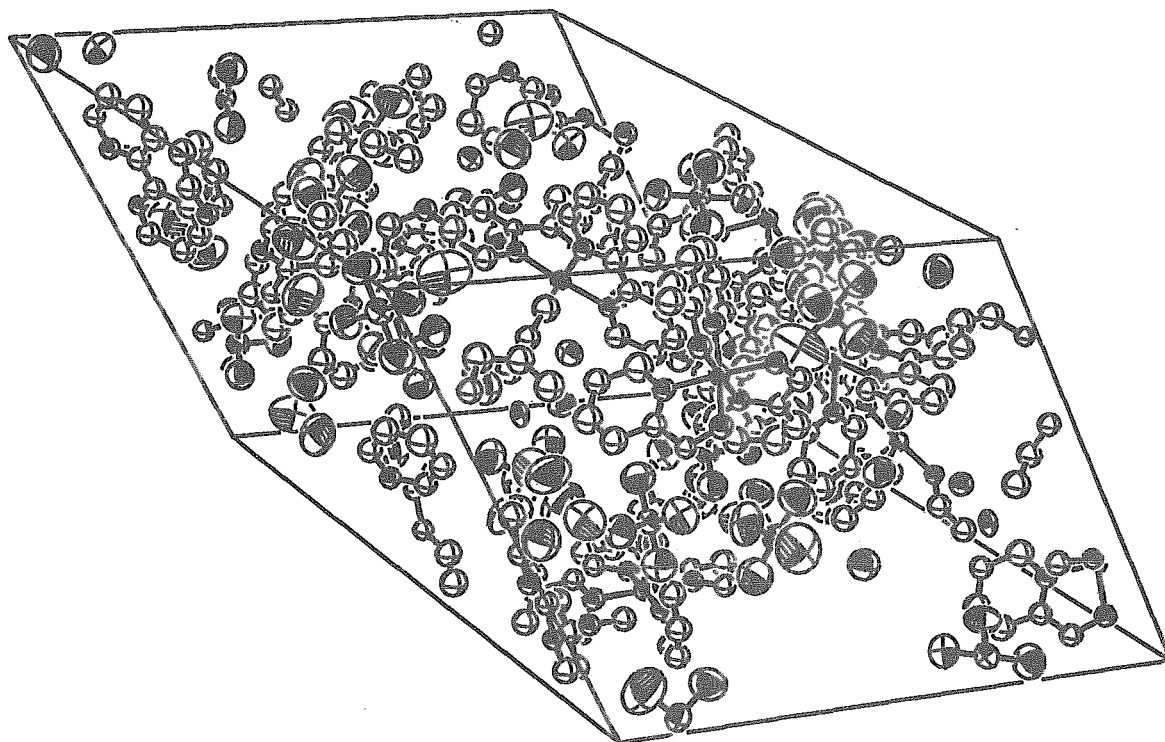
H(4A)	504(13)	-1308(8)	5174(16)	96
H(5A)	996(12)	-1859(8)	5955(14)	84
H(6A)	1131(14)	-1880(9)	7154(17)	102
H(9A)	1103(15)	-1883(9)	8358(16)	102
H(10A)	1146(15)	-1773(9)	9522(18)	107
H(11A)	717(14)	-1180(9)	9717(17)	99
H(12A)	146(13)	-704(8)	8670(15)	88
H(15A)	1279(11)	-556(7)	7275(13)	73
H(16A)	2051(16)	23(10)	7718(18)	116
H(17A)	1934(13)	582(8)	8315(15)	91
H(18A)	910(14)	638(9)	8346(16)	100
H(21A)	-101(13)	659(8)	8279(15)	92
H(22A)	-1080(15)	625(10)	8175(17)	108
H(23A)	-1769(13)	46(8)	7639(14)	87
H(24A)	-1355(13)	-533(9)	7191(15)	92
H(27A)	-12(12)	151(7)	6175(14)	80
H(28A)	-711(13)	464(9)	4907(15)	93
H(29A)	-1668(16)	185(10)	4120(19)	114
H(30A)	-2106(15)	-412(9)	4364(17)	103
H(33A)	-2354(14)	-1030(8)	4817(16)	93
H(34A)	-2534(15)	-1601(9)	5282(17)	101
H(35A)	-1739(13)	-1834(9)	6646(16)	93
H(36A)	-698(13)	-1422(8)	7313(15)	88
H(40A)	627(12)	-5102(7)	8628(14)	79
H(41A)	1434(15)	-5593(10)	8786(18)	111
H(42A)	2000(15)	-5514(9)	8163(16)	101
H(43A)	1577(13)	-5015(8)	7097(15)	91
H(46A)	1033(16)	-4530(9)	6017(17)	109
H(47A)	412(15)	-4075(9)	5048(18)	110
H(48A)	-396(12)	-3676(7)	5059(14)	81
H(49A)	-746(13)	-3869(7)	5973(14)	81
H(52A)	-787(14)	-3662(8)	7502(16)	94
H(53A)	-1864(13)	-3300(9)	6901(15)	92
H(54A)	-2804(16)	-3694(9)	5908(18)	111
H(55A)	-2667(13)	-4282(8)	5471(16)	90
H(58A)	-2465(15)	-4957(9)	5067(16)	98
H(59A)	-2067(15)	-5583(9)	4941(17)	104
H(60A)	-1045(13)	-5818(8)	5593(14)	88
H(61A)	-247(12)	-5390(7)	6659(14)	78
H(64A)	-1032(12)	-5232(7)	7579(14)	79
H(65A)	-1291(13)	-5391(8)	8565(14)	85
H(66A)	-859(13)	-5001(8)	9632(15)	90
H(67A)	-251(14)	-4412(8)	9789(16)	96
H(70A)	391(16)	-3862(9)	9782(18)	111
H(71A)	1038(16)	-3312(11)	9716(20)	127
H(72A)	1262(14)	-3324(9)	8727(16)	101
H(73A)	658(12)	-3776(7)	7639(14)	78
H(77A)	2237(11)	-3509(7)	5971(13)	75
H(78A)	2511(15)	-4215(9)	5869(17)	96
H(79A)	3508(14)	-4347(9)	5969(16)	103
H(80A)	4154(14)	-3816(8)	5936(15)	94

H(4A)	504(13)	-1308(8)	5174(16)	96
H(5A)	996(12)	-1859(8)	5955(14)	84
H(6A)	1131(14)	-1880(9)	7154(17)	102
H(9A)	1103(15)	-1883(9)	8358(16)	102
H(10A)	1146(15)	-1773(9)	9522(18)	107
H(11A)	717(14)	-1180(9)	9717(17)	99
H(12A)	146(13)	-704(8)	8670(15)	88
H(15A)	1279(11)	-556(7)	7275(13)	73
H(16A)	2051(16)	23(10)	7718(18)	116
H(17A)	1934(13)	582(8)	8315(15)	91
H(18A)	910(14)	638(9)	8346(16)	100
H(21A)	-101(13)	659(8)	8279(15)	92
H(22A)	-1080(15)	625(10)	8175(17)	108
H(23A)	-1769(13)	46(8)	7639(14)	87
H(24A)	-1355(13)	-533(9)	7191(15)	92
H(27A)	-12(12)	151(7)	6175(14)	80
H(28A)	-711(13)	464(9)	4907(15)	93
H(29A)	-1668(16)	185(10)	4120(19)	114
H(30A)	-2106(15)	-412(9)	4364(17)	103
H(33A)	-2354(14)	-1030(8)	4817(16)	93
H(34A)	-2534(15)	-1601(9)	5282(17)	101
H(35A)	-1739(13)	-1834(9)	6646(16)	93
H(36A)	-698(13)	-1422(8)	7313(15)	88
H(40A)	627(12)	-5102(7)	8628(14)	79
H(41A)	1434(15)	-5593(10)	8786(18)	111
H(42A)	2000(15)	-5514(9)	8163(16)	101
H(43A)	1577(13)	-5015(8)	7097(15)	91
H(46A)	1033(16)	-4530(9)	6017(17)	109
H(47A)	412(15)	-4075(9)	5048(18)	110
H(48A)	-396(12)	-3676(7)	5059(14)	81
H(49A)	-746(13)	-3869(7)	5973(14)	81
H(52A)	-787(14)	-3662(8)	7502(16)	94
H(53A)	-1864(13)	-3300(9)	6901(15)	92
H(54A)	-2804(16)	-3694(9)	5908(18)	111
H(55A)	-2667(13)	-4282(8)	5471(16)	90
H(58A)	-2465(15)	-4957(9)	5067(16)	98
H(59A)	-2067(15)	-5583(9)	4941(17)	104
H(60A)	-1045(13)	-5818(8)	5593(14)	88
H(61A)	-247(12)	-5390(7)	6659(14)	78
H(64A)	-1032(12)	-5232(7)	7579(14)	79
H(65A)	-1291(13)	-5391(8)	8565(14)	85
H(66A)	-859(13)	-5001(8)	9632(15)	90
H(67A)	-251(14)	-4412(8)	9789(16)	96
H(70A)	391(16)	-3862(9)	9782(18)	111
H(71A)	1038(16)	-3312(11)	9716(20)	127
H(72A)	1262(14)	-3324(9)	8727(16)	101
H(73A)	658(12)	-3776(7)	7639(14)	78
H(77A)	2237(11)	-3509(7)	5971(13)	75
H(78A)	2511(15)	-4215(9)	5869(17)	96
H(79A)	3508(14)	-4347(9)	5969(16)	103
H(80A)	4154(14)	-3816(8)	5936(15)	94

---

H(83A)	4768(15)	-3223(9)	6006(17)	110
H(84A)	5332(18)	-2575(10)	6194(20)	125
H(85A)	4893(15)	-1993(10)	6284(17)	105
H(86A)	3866(12)	-1992(8)	6223(14)	83
H(89A)	3128(14)	-2582(8)	4683(15)	91
H(90A)	2475(14)	-2611(8)	3231(16)	96
H(91A)	1310(16)	-2800(9)	2687(19)	112
H(92A)	865(14)	-2803(8)	3422(15)	89
H(95A)	465(12)	-2843(7)	4257(15)	78
H(96A)	243(15)	-2912(9)	5271(16)	108
H(97A)	968(13)	-2860(8)	6555(16)	92
H(98A)	2114(12)	-2712(7)	6916(15)	80
H(10B)	2273(11)	-1873(7)	4900(14)	77
H(10C)	2040(11)	-1161(7)	5084(13)	75
H(10D)	2304(13)	-963(9)	6295(15)	94
H(10E)	2895(13)	-1349(8)	7363(16)	94
H(10F)	3429(11)	-1853(7)	8368(13)	77
H(10G)	3930(15)	-2434(10)	9318(18)	110
H(10H)	3965(15)	-3079(10)	8824(18)	111
H(11B)	3649(11)	-3162(7)	7511(13)	74

Los datos obtenidos de la difracción fueron muy pocos para poder calcular la anisotropía sobre todos los átomos, por lo que solo se calculó sobre los aniones y átomos de cobalto. También por esta razón los índices finales sobre los datos observados no son muy buenos, además de la posibilidad de que el cristal del cual se obtuvieron las reflexiones se tratara de una macla compuesta por tres cristales, ya que en la estructura obtenida se observan tres cationes y seis aniones por celda unitaria, a diferencia del complejo de hierro en el que sólo se encuentran un catión y dos aniones. En el refinamiento en shelxl se empleó la opción de "twin", que trata a los datos experimentales como obtenidos de cristales gemelos, esta opción bajó solo un poco los índices finales.



**Figura 47. Estructura de la celda unitaria del complejo  $[\text{Co}(\text{bipi})_3](\text{PF}_6)_2$ .**

Debido a que la celda unitaria del complejo  $[\text{Co}(\text{bipi})_3](\text{PF}_6)_2$  es difícil de visualizar, figura 47. Se muestra en la figura 48, la estructura de los tres cationes que componen al complejo.

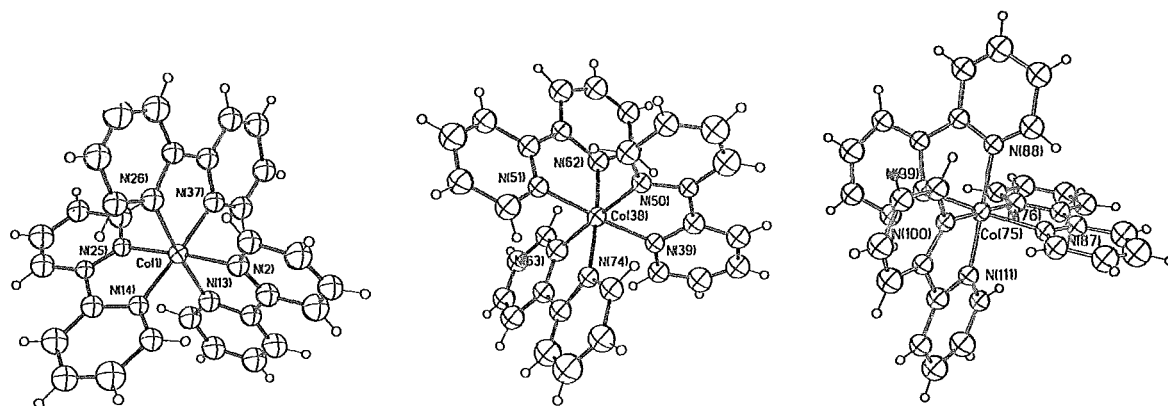


Figura 48. Estructura de los tres cationes que se encuentran al resolver la estructura del complejo  $[\text{Co}(\text{bipi})_3](\text{PF}_6)_2$

## 12 - Bibliografia

- 1 Müller A., Diemann E., Jostes R. and Bögge, *Angew. Chem. Ind Engl.*, **20**, (1981), 934-955.
- 2 Müller A., *Polyhedron*, **5**, (1986), 323-40.
- 3.- Müller A. and Diemann E., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Chap. 16.1, Pergamon Press, United Kingdom, (1987).
- 4.- Müller A. and Krebs B., *Sulfur, in Studies in Inorganic Chemistry 5*, Elsevier, Netherlands, (1984).
- 5.- Müller A. and Diemann E., *Coord. Chem. Rev.*, **10**, (1973), 71.
- 6.- Aymonino P.J., Ranade A.C. and Müller A., *Zeit Anorg. Allgem. Chem.*, (1969), 295.
- 7.- Müller A., Glemser O., Hofmeister H. and Diemann E., *Zeit Anorg. Allgem. Chem.*, (1969), 75.
- 8.- Müller A., Diemann E. und Baran E.J., *Zeit Anorg. Allgem. Chem.*, (1970), 87.
- 9.- Müller A., Diemann E. und Krishna Rao V.V., *Chem. Ber.*, **103**, (1971), 2961.
- 10.- Müller A., Diemann E. und Rande A.C., *Zeit Anorg. Allgem. Chem.*, (1970), 258.
- 11.- Lapasset P.J., Chezeau n. N. et Belougne P., *Acta Cryst.*, **B32**, (1976), 3087.
- 12.- Müller A., Diemann E. and Prasad T.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, (1973), 1985.
- 13.- Demuynck J., Kaufmann G. et Brunette J.P., *Bull. Soc. Chim. France*, [12], (1969), 4275.
- 14.- Müller A., Krebs B., Kebabcioglu R., Stockburger M. und Glemser O., *Spectr. Acta*, **24A**, (1968), 1831.
- 15.- Leroy Maurice J.F. et Kaufmann G., *Bull. Soc. Chim. France*, [9], (1968), 3586.
- 16.- McDonald J.W., Friesen G.D., Rosenhein L.D. and Newton W., *Inorg. Chimica Acta*, **72**, (1983), 205.
- 17.- Sonny C. Lee, Jiguo Li, Mitchell J.C. and Holm R.H., *Inorg. Chem.*, **31**, (1992), 4333.
- 18.- Müller A., Diemann E., Jostes R. and Bögge H., *Angew. Chem. Int Ed.*, **20**, 934-955, (1981).
- 19.- Siedlr A.R. and Negas T., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **37** (1975), 2024.
- 20.- Chandrasekaran S. and Dhar P. *J. Org. Chem.*, **54**, (1989), 2998.
- 21.- Averill B.A., Silvis H.C. and Tieckelmann R.H., *Inorg. Chim. Acta*, **36**, (1979), L423.
- 22.- Callahan K.P. and Pliero P.A., *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, (1979), 13.
- 23.- McDonald J.W., Friesen G.D. and Newton W.E., *Inorg. Chim. Acta*, **46**, (1980), L79.
- 24.- Callahan K.P. and Pliero P.A., *Inorg. Chem.*, **19**, (1980), 2619.
- 25.- Averill B.A., Silvis H.C., Tieckelmann R.H., Kent T.A., Huynh B.H., Waszczak J.V. and Boon-Keng T., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, (1980), 5550.
- 26.- Bögge h., Shimanski U. and Müller A., *Inorg. Chim. Acta.*, **45**, (1980), L249.
- 27.- Coucouvanis D., Shimhon E.D., Stremple P. and Baenziger N.C., *Inorg. Chim. Acta.*, **53**, (1981), L135.
- 28.- Dahlstrom P.L., Kumar S. and Zubieta J., *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, (1981), 411.
- 29.- Stremple P., Baenzinger N.C. and Coucouvanis D. *J. Am. Chem Soc.*, **103**, (1981), 4601.
- 30.- Toohey M.J., Scattergood C.D. and Garner D., *Inorg. Chim. Acta.*, **129**, (1987), L19.
- 31.- Müller A., Bögge H. Shimanski U., Penk M., et al, *Monat. Chem.*, **120**, (1989), 367.
- 32.- Srinivasan B.R. and Bharadwaj P.K., *Inorg. Chim. Acta.*, **178**, (1990), 165.
- 33.- Bencini A., Cecconi F., Ghilardi C.A., Midollini S., Nuzzi F. and Orlandini A. *Inorg. Chem.*, **31**, (1992), 5339.
- 34.- Sheng Tianlu, Shaowu Du and Xintao Wu., *Polyhedron*, **12**, (1993), 111.
- 35.- Pruss E.A., Snyder B.S. and Stacy A.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **32**, (1993), 256.
- 36.- Königrr- Ahlborn E., Müller A., Cromier A.D., Brown J.D. and Nakamoto K., *Inorg. Chem.*, **14**, (1975), 2009.
- 37.- Ewdd A.G., O'Connor M.J., Snow M.R., et al, *Inorg. Chim. Acta.*, **54**, (1981), L131.
- 38.- Wie-Hin Pan, Harmer M.A., Halbert T.A. and Stiefel E.I., *J. Am. Chem Soc.*, **106**, (1984), 459.
- 39.- Wie-Hin Pan, Harmer M.A., Halbert T.A., Coyle C.L., Cohen S.A. and Stiefel E.I., *Polyhedron*, **5**, (1986), 341.
- 40.- Siedle A.R., Hubbard C.R., Mighell A.D., Doherty R.M. and Stewart J.M., *Inorg. Chim. Acta.*, **38**, (1980), 197.
- 41.- Coucouvanis D., Simhon E.D., Swenson D. and Baenzinger N.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979), 361.
- 42.- Averill B.A., and Tieckelmann R.H., *Inorg. Chim. Acta.*, **46**, (1980), L35.

- 43.- McDonald J.W., Botao Zhuang and Newton W.E., *Inorg. Chim. Acta.*, **77**, (1983), L221.
- 44.- Broomhead J.A., Dilworth J.R., Hutchinson J. and Zubieta J., *Cryst. Struct. Commun.*, **11**, (1982), 1701.
- 45.- Garner D., Acott S.R., and Nicholson J.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983), 713.
- 46.- Tanaka T., Tanaka K. and Morimoto M., *Inorg. Chim. Acta.*, **56**, (1981), L61.
- 47.- Potvin C., Manoli Jean-Marie, Sécheresse F. and Marzak S., *Inorg. Chim. Acta.*, **134**, (1987), 9.
- 48.- Potvin C., Manoli Jean-Marie and Sécheresse F., *Inorg. Chim. Acta.*, **168**, (1990), 137.
- 49.- Sarkar S. and Srinivasan B.R., *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 3898.
- 50.- Stiefel E.I., Greaney M.a., Coyle C.L., Harmer M.A. and Jordan A., *Inorg. Chem.*, **28**, (1989), 912.
- 51.- Rauchfuss T.B., and Howard K.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, (1986), 297.
- 52.- Siedle A.R., and Gleason W.B., *Inorg. Chem.*, **25**, (1986), 4054.
- 53.- McDonald J.W. and Rosenhein L.D., *Inorg. Chem.*, **26**, (1988), 3414.
- 54.- Rosenhein L.D. and McDonald J.W., *Inorg. Chem.*, **26**, (1987), 3414.
- 55.- Rauchfuss T.B., Wilson S.R. and Howard K.E., *Inorg. Chem.*, **27**, (1988), 3561.
- 56.- Rauchfuss T.B., Wilson S.R. and Howard K.E., *Inorg. Chem.*, **27**, (1988), 1710.
- 57.- Mizobe Y., Hosomizu M., Kawabata Jun-ichi, and Hidai M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991), 1226.
- 58.- Kato Masao, Kawano M., Taniguchi H., Funaki M. and Moriyama H., *Inorg. Chem.*, **31**, (1991), 26.
- 59.- Schafer R., Kaim W. and Fiedler J., *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 3199.
- 60.- Sharpley P.A., Gebeyehu Z., Zhang N. and Wilson S.R., *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 5646.
- 61.- Sharpley P.A. and Zhang N., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 7866.
- 62.- Sánchez G., Momblona F., García G., López G., Pinilla E. and Monge A., *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, (1994), 2271.
- 63.- Boorman P.M., Meiping Wang, Parvez M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995), 999.
- 64.- Ogo S., Sizuji T. and Isobe K., *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 1304.
- 65.- Ruiz J., Rodríguez V., López G., Chaloner P.A. and Hitchcock P.B., *J. Organom. Chem.*, **493**, (1995), 77.
- 66.- Rauchfuss T.B., Wilson S.R. and Howard K.E., *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 4385.
- 67.- Coucouvanis D., Toupadakis A. and Hadjikyriacou A., *Inorg. Chem.*, **27**, (1988), 3273.
- 68.- Bhattacharyya R., Chakrabarty P.K., Ghosh P.N., Mukherjee A.K., Podder D. and Mukherjee M., *Inorg. Chem.*, **30**, (1991), 3948.
- 69.- Coucouvanis D., Toupadakis A., Lane J.D., Koo S.M., Kim C.G. and Hadjikyriacou A., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, (1991), 5271.
- 70.- Coucouvanis D. and Sang-Mann Koo, *Inorg. Chem.*, **28**, (1989), 5.
- 71.- Coucouvanis D., Toupadakis a., Sang-Mann Koo and Hadjikyriacou a., *Polyhedron.*, **8**, (1989), 1705.
- 72.- Shibahara Takashi, *Coord. Chem Revs.*, **123**, (1993), 73.
- 73.- Xinquan Xin, Morris N., Jameson G.B. and Pope M.T., *Inorg. Chem.*, **24**, (1985), 3485.
- 74.- Müller A., Rittener W., Neumann A. und Sharma R.C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, (1981), 69.
- 75.- Müller A., Königer E., Krickemeyer E. and Jostes R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **483**, (1981), 69.
- 76.- Anglin R.J., Kurtz D.M.Jr., Kim S. and Jacobson R.A., *Inorg. Chem.*, **26**, (1987), 1470.
- 77.- Zanello P., *Coord. Chem. Rev.*, **87**, (1988), 1.
- 78.- Spiro T.G., *Molybdenum Enzymes*, John Wiley & Sons, (1985), USA.
- 79.- Burgmayer S.J.N. and Stiefel E.I., *J. Chem. Ed.*, **62**, (1985), 943.
- 80.- Rajagopalan K.V., *Advances in enzymology*, De, Meistner, **64**, (1991), John Wiley & Sons, USA.
- 81.- Spence J.T., *Coord. Chem Rev.*, **48**, (1983), 59.
- 82.- Singh R., Spence J.T., Graham G.N. and Cramer S.P., *Inorg. Chem.*, **28**, (1989), 9.
- 83.- Xiao Z., Young C.G., Enemark J.H. and Wedd A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 9194.
- 84.- Stiefel E.I., Coucouvanis D. and Newton W.E., *ACS Symposium Series*, **535**, (1993).
- 85.- Subramanian P., Burgmayer S., Szalai V., Richards S. and Spiro T. G., *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 3849.

- 86.- Moloy K.G., *Inorg. Chem.*, **27**, (1988), 677.
- 87.- Collison D., Garner C.D. and Joule J.A., *Chem. Soc. Rev.*, (1996), 25.
- 88.- Holm R.H., *Coord. Chem. Rev.*, **100**, (1990), 183.
- 89.- Holm R.H., *Chem. Rev.*, **87**, (1987), 1401.
- 90.- Reynolds J.G., *Chemistry & Industry*, **19**, (1991), 570.
- 91.- Somorjai G.A., Prins R. and De Beer V.H.J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, (1989), 1.
- 92.- Breyse M., Guillard C., Eltzner W., Lacroix M. and Vrinat M., *Polyhedron*, **5**, (1986), 203.
- 93.- Breyse M., Guillard C., Boutarfa N., Lacroix M. and Vrinat M., *J. Catal.*, **120**, (1989), 473.
- 94.- Breyse M., Guillard C., Boutarfa N., Lacroix M. and Vrinat M., *J. Catal.*, **135**, (1992), 304.
- 95.- Müller A., *Polyherdon*, **5**, (1986), 323.
- 96.- Rakowski DuBois M., *Chem. Rev.*, **89**, (1989), 1.
- 97.- J. Gracia Mora, Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, México D.F., (1993).
- 98.- Zanello P., *Coord. Chem. Rev.*, **83**, (1988), 199.
- 99.- Ken-Ichi Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, (1964), 1280-2.
- 100.- Ken-Ichi Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, (1964), 1325-9.
- 101.- Haberman C.E. and Tefertiller *US-Patent* 3,767,706, (1973).
- 102.- Goetz R.W. and Mader I.L. *US-Patent* 3,670,021, (1972).
- 103.- Fujio Matsuda, *Chemtech*, (1977), 306-8.
- 104.- Sugiyama K., Miura H., Sekiwa H., Nakano Y. and Matsuda T., *Bull. Cem. Soc. Jpn.*, **59**, (1986), 2983.
- 105.- Breslow R., Fairweather R. and Keana J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, (1967), 2135.
- 106.- Breslow R., *Bioinorganic Chemistry*, *ACS*, **100**, (1971), 21.
- 107.- Breslow R., and Schmir M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 4960.
- 108.- Yoshida T., Matsuda T., Okano T. and Otsuka S., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, (1979), 2027.
- 109.- Bennett M.A., Robertson G.B., Whimp P.O. and Yoshida T., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 3797.
- 110.- Bennett M.A., and Howard J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, (1972), 8246.
- 111.- Bennett M.A., Robertson G.B., Whimp P.O. and Yoshida T., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973), 3030.
- 112.- Pinnell D., Wright G.B. and Jordan R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, (1972), 6104.
- 113.- Buckingham D.A., Keene F.R. and Sargeson A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973), 5649.
- 114.- Barnard P.F.B., *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), 2140.
- 115.- Zanella A.E. and Ford P.C., *Inorg. Chem.*, **14**, (1975), 42.
- 116.- Clark C.R. and Hay R.W., *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 2148.
- 117.- Jung Hee Kim, Britten J. and Chin J., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 3618.
- 118.- Biao Wu, Zhang W., Huang X., Xintao Wu and Yu S., *Polyhedron*, **16**, (1997), 801.
- 119.- Buckingham D.A., Keene F.R. and Sargeson A.M., *Inorg. Chem.*, **16**, (1977), 1910.
- 120.- Jensen C.M. and Trogler W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, (1986), 723.
- 121.- Louey M., McKenzie C.J. and Robson R., *Inorg. Chim. Acta*, **111**, (1986), 107.
- 122.- Maresca L., Natile G., Intini F.P., Gasparrini F., Tiripicchio A. and Tiripicchio-Camellini M., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, (1986), 1180.
- 123.- McKenzie C.J. and Robson R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988), 112.
- 124.- Fanizzi F.P., Intini F.P. and Natalie G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989), 947.
- 125.- Rochon F.D., Kong P.C. and Melanson R., *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 2708.
- 126.- Michelin R.A., Bertani R., Mozzon M., Bombieri G., Benetollo F. and Angelici R.J., *Organometallics*, **10**, (1991), 1751.
- 127.- Michelin R.A., Bertani R., Mozzon M., Bombieri G., Benetollo F. and Angelici R.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993), 959.
- 128.- Cini R., Fanizzi F.P., Intini F.P., Maresca L. and Natlie G., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 5123.



- 129.- Lippert B., Erxleben A., and Mitikainen I., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994), 3667.
- 130.- Kukushkin Y.N. and Larinova Y.E., *Russ. J. Gen. Chem.*, **64**, (1994), 1261.
- 131.- Taube H, Diamond S.E. and Grant B., *Tetrahedron Lett.*, **46**, (1974), 4025.
- 132.- Villain G., Kalck Ph. and Gaset A., *Tetrahedron Lett.*, **21**, (1980), 2901.
- 133.- Kaminskaia N.V. and Kostic N.C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996), 3677.
- 134.- Nagasawa T., Ryuno K. and Yamada H. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **139**, (1986), 1305.
- 135.- Nagasawa T., Namba H., Ryuno K., Takeuchi K. and Yamada H. *Eur. J. Biochem.*, **162**, (1987), 691.
- 136.- Yukio Sugiura, June Kuwahara, Nagasawa T. and Yamada H., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, (1987), 5848.
- 137.- Yukio Sugiura, June Kuwahara, Nagasawa T. and Yamada H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **154**, (1988), 522.
- 138.- Ikehata O., Nishiyama M., Horinouchi S. and Beppu T., *Eur. J. Biochem.* **181**, (1989), 563.
- 139.- Nagasawa T., Mauger J. and Yamada H. *Eur. J. Biochem.*, **194**, (1990), 765.
- 140.- Nagasawa T., Mauger J. and Yamada H. *Arch. Microbiol.*, **155**, (1990), 1.
- 141.- Nagamune T., Honda J., Kobayashi Y., Sasabe H., Endo Y., Ambe F., Teratani Y. and Hirata A., *Hyperfine Interactions*, **71**, (1992), 1271.
- 142.- Haiyong Jin, Ivan M. Turner, Nelson M.J., Gurbiel R.J., Doan P.E. and Hoffman B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 5290.
- 143.- Scarrow R.C., Brennan B.A., Cummings J.G., Jin H., Duong D.J., Kindt J.T. and Nelson M.J., *Biochem.* **25**, (1996), 10078.
- 144.- Odaka M., Noguchi T., Nagashima S., Yohda M., Yabiki S., Moshino M., Inoue Y. and Endo I., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **221**, (1996), 146.
- 145.- Jun Honda, Kandori H., Nagamune T., Shichida Y., Sasabe H. and I. Endo, *Biochem.*, **33**, (1994), 3577.
- 146.- Jun Honda, Nagaemune T., Teratani Y., Hirata A., Sasabe H. and Endo Y., *Annals New York Academy of Sciences*, **673**, (1992), 29.
- 147.- Kobayashi M., Nishiyama M., Nagasawa T., Horinouchi S., Beppu T. and Yamada H., *Biophysica et Biochimica Acta*, **1129**, (1991), 23.
- 148.- Nagasawa T., Takeuchi K. and Yamada H., *Eur. J. Biochem.*, **196**, (1991), 581.
- 149.- Nagasawa T., Takeuchi K., Nardi-Dei V., Mihara Y. and Yamada H., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **34**, (1991), 783.
- 150.- Ramakrishna C. and Desai J.D., *Biotechnology Letters*, **14**, (1992), 827.
- 151.- Watanabe Y., Satoh Y. and Enomoto K., *Agric. Biol. Chem.*, **51**, (1987), 3193.
- 152.- Nagasawa T., Caluwadewa Deepal M., Mauger J. and Yamada H., *Appl. Environmental Microbiol.*, **54**, (1988), 1766.
- 153.- Nagasawa T. and Yamada H., *TIBTECH*, **7**, (1989), 153.
- 154.- Nagasawa T., Mauger J. and Yamada H., *Tetrahedron*, **45**, (1989), 1347.
- 155.- Mayaux J.F., Cerbelaud E., Soubrier F., Faucher D. and Pétré D., *Journal of Bacteriology*, **172**, (1990), 6764.
- 156.- Gilligan T., Yamada H. and Nagasawa T., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **39**, (1993), 720.
- 157.- Meth-Cohn O. and Mei-Xiang W., *Tetrahedron Lett.*, **36**, (1995), 9561.
- 158.- Ju Sik Hwang and Ho Nam Chang, *Biotechnology and Bioengineering*, **34**, (1989), 380.
- 159.- Nagasawa T. and Yamada H. *Pure and Appl. Chem.*, **62**, (1990), 1441.
- 160.- Ramakrishna C. and Desai J.D., *Biotechnology Letters*, **15**, (1993), 267.
- 161.- Yamada H., Shimizu H. and Nagasawa T., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **40**, (1993), 189.
- 162.- Wieghardt K., Beissel T., Bürger K.S. and Voigt G., *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 124.
- 163.- Sakaurai H., Tsuchiya K. and Migita K. *Inorg. Chem.*, **27**, (1988), 3879.
- 164.- Carrano C.J., Carrano M.W., Sharma K., Backes G. and Sanders-Loher J., *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 1865.
- 165.- Kovacs J.A., Shorner S.C. and Barnhart D. *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 4517.
- 166.- Harmer M.A. and Sykes J., *Inorg. Chem.*, **19**, (1980), 2881.

- 
- 167 .- Leroy M.J.F. et Gérard Kaufmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [9], (1968), 3586.
- 168 .- Müller A., Krebs B., Kebabcioğlu R., Stockburger M. und Glemser O., *Spectrochimica Acta*, 34A, (1968), 1831.
- 169 .- Witten D.G., Sprintschnik H.W. and Kirsh P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, (1977), 4947.
- 170 .- Angelici R.J., *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., University Science Books, USA.
- 171 .- Nakamishi K. and Solomon P.H., *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2nd Ed., Holden-Day Inc., USA. (1977)
- 172 .- Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., John Wiley & Sons, USA, (1986)
- 173 .- Stiefel E.I. and Bernholc I., *Inorg. Chem.*, 24, (1985), 1323.
- 174 .- Jiayi L., Chunwan L., Jianmin H., Zhida C. and Zhenyang L., *Int. J. Quant. Chem.*, 29, (1986), 701.
- 175 .- Coucouvanis D., *Acc. Chem. Res.*, 14, (1981), 201.
- 176 .- Root M.J., Sullivan B.P., Meyer T.J. and Deutsch E. *Inorg. Chem.*, 24, (1985), 2731.
- 177 .- Müller A., Baran E.J. and Carter R.O., *Structure and Bonding*. Springer-Verlag, Berlin, 26, (1976).
- 178 .- Doadrio-Villarejo A.L., Calabuig M.T., Ragel C.V. and Villarejo-López A., *Transition Met. Chem.*, 16, (1991), 508.
- 179 .- Lewis J. and Wilkins R.J., *Modern Coordination Chemistry*, USA, (1960), Chap. 6.
- 180 .- Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, USA, (1993)
- 181 .- Simopoulos A., Papaefthymiou V., Kostikas V., Petrouleas., Coucouvanis D., Simhon E.D., and Stremple P., *Chem. Phys Lett.*, 81, (1981), 261.
- 182 .- Weltner W.Jr., *Magnetic Atoms and Molecules*, Dover Pub., USA, (1983).
- 183 .- Cirigo L.C., *Tesis de Licenciatura en Química*, UNAM, México D.F., (1991).
- 184 .- Abragam A. and Bleaney B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Pub., USA, (1970).
- 185 .- Day M.C. and Selbin J., *Theoretical Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Co., (1969).
- 186 .- McMillan J., *Paramagnetismo Electrónico*, OEA, USA, (1975).
- 187 .- Beynon J.H., Saunders R.A. and Williams A.E., *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1986).
- 188 .- Kostic N.M. and Kaminskaia N.V., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996), 3677.
- 189 .- Steinfeld J.In, Francisco J.S. and Hase W.L., *Chemical kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, USA, (1989)
- 190 .- Connors K. A., *Chemical Kinetic*, VCH Pub. (1990), USA.
- 191 .- Braterman P.S., *Reactions of Coordinated Ligands*, Plenum Press, 2, (1988).
- 192.- Ruiz R.L. *Polyhedron*, en prensa.
- 193.- Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, (1963), 3533.
- 194.- Parr R.G. and Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 7512.
- 195.- Anderson W.P., Edwards W.D. and Zerner M.C., *Inorg Chem.*, 25, (1986), 2728.
- 196.- Lewis N.A. and Wei Pan., *Inorg Chem.*, 34, (1995), 2244.
- 197.- Yusuke I., *Catal. Today.*, 33, (1997), 371.
- 198.- Allinger N.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, (1977), 8127.
- 199.- Parkins A.W., *Platinum Metal Rev.*, 40, (1996), 169.