



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESTUDIO ESTRUCTURAL, MAGNETICO, CINETICO Y
ELECTROQUIMICO DE LOS COMPUESTOS DE METALES DE
TRANSICIÓN CON UN MACROCICLO DEL TIPO TETRA-AZA

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. EN C. JAYANTHI NARAYANAN

MEXICO, D. F.

OCTUBRE DEL 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO:

Presidente:	Dra. Norah Barba Behrens	FQ, UNAM
Vocal:	Dr. Armando Cabrera Ortiz	IQ, UNAM
Secretario:	Dr. Juan Padilla Noriega	UAM-Iztapalapa
Primer Suplente:	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez	FQ, UNAM
Segundo Suplente:	Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo	IQ, UNAM

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 212
Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DE TEMA:

Dra. Martha Elena Sosa Torres

SUSTENTANTE:

M. en C. Jayanthi Narayanan

México D. F., octubre del 2008

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por su nobleza.

A la Facultad de Química por su hospitalidad desde 1998.

A la comunidad científica y académica de la universidad.

A DGEP por el apoyo económico para realización de este trabajo.

A DGAPA (Proyecto: IN117200) por el apoyo económico para realización de este trabajo.

A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por el invariable apoyo y la dirección del presente trabajo.

A la Dra. Norah Barba Behrens por las invaluable observaciones del presente trabajo.

A la Dra. Silvia E. Castillo Blum por las invaluable observaciones.

Al Dr. José Norberto Farfán García por las invaluable observaciones.

Al Dr. Armando Cabrera Ortiz por sus invaluable observaciones.

Al Dr. Plinio Sosa Fernández por sus invaluable observaciones.

Al Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo por sus invaluable observaciones.

Al Dr. Herbert Höpfl por sus invaluable observaciones.

Al Dr. Rafael Moreno Esparza por el apoyo a través de la USAI.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde-Saldivar por su apoyo en parte de electroquímica.

Al M. en C. Carlos Pérez Pliego del Castillo por su apoyo en una parte de la lenguaje española.

A mis compañeros del laboratorio 212: Alejandro Solano-Peralta, Juan Pablo Saucedo-Vázquez, María de Jesús Monroy Martínez, Saúl Gómez Manzo, Blanca E. Núñez Arvizu.

A la gran cantidad de personas que ayudaron a la realización de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mi mamá por brindarme su apoyo

A mis hijos Karthic y Shreeka por la paciencia

A mi esposo Pandiyan por su amor y su apoyo

CAPÍTULO I

1.0. ANTECEDENTES	1
1.1. Ligantes macrocíclicos del tipo tetraaza	1
1.1.1. Sustitución macrocíclica y estabilidad de complejos macrocíclicos	1
1.1.2. Macrociclo <i>tmpc</i> y sus compuestos de coordinación	5
1.2. Química de coordinación del cobalto(II)	6
1.2.1. Propiedad magnética del cobalto(II), d^7 alto espín	6
1.2.1.1. Comportamiento magnético	6
1.2.1.2. Interacción intermolecular	8
1.2.1.3. Momento magnético efectivo	10
1.2.1.4. Compuestos de coordinación del cobalto(II), d^7 alto espín	12
1.2.2. Propiedad electroquímica de los compuestos de cobalto(II)	20
1.3. Química de coordinación del cromo(III)	30
1.3.1. Cinética de los compuestos de cromo(III)	31
1.3.1.1. Cinética de la sustitución octaédrica	31
1.3.1.2. Mecanismo de sustitución en compuestos octaédricos	32
1.3.1.3. Hidrólisis de los compuestos de cromo(III)	38
1.3.1.4. Hidrólisis de los sistemas de cromo(III) influenciadas por ácidos	39
1.3.1.5. Hidrólisis de los sistemas de cromo(III) influenciadas por base	42
1.3.1.6. Mecanismo disociativo	43
1.3.2. Propiedad electroquímica de los compuestos de cromo(III)	46

CAPÍTULO II

2.0 OBJETIVOS	53
2.1. Objetivo general	53
2.2. Objetivos particulares	53

CAPÍTULO III

3.0 PARTE EXPERIMENTAL	55
3.1. Reactivos empleados	55
3.1.1. Sólidos	55
3.1.2. Líquidos	56
3.2. Técnicas empleados	57
3.2.1. Análisis elemental	57
3.2.2. Espectros de masas	58

3.2.3. Espectros de absorción de infrarrojo (cercano)	58
3.2.4. Espectros de absorción de infrarrojo (lejano)	58
3.2.5. Espectros de absorción electrónica	58
3.2.6. Espectros de absorción de reflectancia difusa	58
3.2.7. Resonancia magnética nuclear	59
3.2.8. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	59
3.2.9. Difracción de rayos-x	59
3.2.10. Susceptibilidad magnética	60
3.2.11. Mediciones electroquímicas	61
3.3. Síntesis del macrociclo <i>tmpc</i>	61
3.3.1. Síntesis del ligante <i>tmpc</i>	61
3.3.2. Difracción de rayos-X del <i>tmpc</i>	62
3.4. Síntesis de los compuestos binucleares de cobalto(II) con <i>tmpc</i>	63
3.4.1. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	63
3.4.1.1. Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	63
3.4.1.2. Difracción de rayos-X del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	63
3.4.2. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	64
3.4.2.1. Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	64
3.4.3. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	65
3.4.3.1. Síntesis del compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	65
3.4.3.2. Difracción de rayos-X del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	65
3.5. Síntesis de los compuestos del cromo(III) con <i>tmpc</i>	66
3.5.1. <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$	66
3.5.1.1. Síntesis del compuestos <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$	66
3.5.1.2. Difracción de rayos-X del <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$	66
3.5.2. <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	67
3.5.2.1. Síntesis del compuesto <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	67
3.6. Mediciones Cinéticas	68
3.6.1. Disoluciones para la cinética	68
3.6.2. Procedimiento experimental	69

CAPITULO IV

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL LIGANTE TMPC	73
4.1. Síntesis y caracterización espectroscópicas	73
4.1.1. Síntesis	73
4.1.2. Espectroscopía de masas	73
4.1.3. Espectroscopía de IR	74
4.1.4. Espectroscopía de RMN (^1H)	74

4.1.5. Espectroscopía de RMN (^{13}C)	75
4.2. Difracción de rayos-X	76
4.2.1. Estructura molecular del <i>tmpc</i>	76

CAPITULO V

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE COBALTO(II) CON TMPC	83
5.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	83
5.1.1. Síntesis	83
5.1.2. Espectroscopía IR	84
5.1.3. Espectroscopía electrónica	87
5.2. Difracción de rayos-X	94
5.2.1. Estructura molecular del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	94
5.2.2. Estructura molecular del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	102
5.3. Comportamiento magnético	107
5.3.1. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)	107
5.3.2. Susceptibilidad magnética	109
5.3.3. Comportamiento magnético en función de la temperatura	112
5.3.4. Estudio magnético isotérmico	115
5.4. Estudio electroquímico	118
5.4.1. Electroquímica del ligante <i>tmpc</i>	119
5.4.2. Electroquímica de la sal $[(\text{Bu})_4\text{NCl}]$	121
5.4.3. Electroquímica del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	122
5.4.4. Electroquímica del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	125
5.4.5. Electroquímica del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	128

CAPITULO VI

6.0. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III) CON TMPC	131
6.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	131
6.1.1. Síntesis	131
6.1.2. Espectroscopía IR	132
6.1.3. Espectroscopía electrónica	136
6.1.4. Susceptibilidad magnética	139
6.2. Difracción de rayos-X	141
6.2.1. Estructura molecular del <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$	141

6.3. Mediciones cinéticas del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂][PF ₆] ₂	146
6.3.1. Acuación del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂] ²⁺	148
6.3.1.1. Evaluación de los parámetros ΔH* y ΔS*	151
6.3.2. Hidrólisis básica de <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂] ²⁺	152
6.3.2.1. Influencia de pH	155
6.3.2.2. Evaluación de los parámetros ΔH* y ΔS*	157
6.3.3. Mecanismo para la cinética del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂] ²⁺	159
6.3.3.1. Mecanismo para la acuación del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂] ²⁺	160
6.3.3.2. Mecanismo para la hidrólisis básica del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂] ²⁺	161
6.4. Estudio electroquímico	163
6.4.1. Electroquímica del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂][ZnCl ₄]	164
6.4.2. Electroquímica del <i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂][PF ₆] ₂	171

CAPÍTULO VII

7.0. CONCLUSIONES	175
--------------------------	------------

Abreviatura	Observación	Interpretación
CCD	Difracción de rayos-X	“Charge-Coupled Device”
μ_{ef}	Magnetismo	Momento magnético efectivo
MB	Magnetismo	Magnetón de Bohr
χ_D	Magnetismo	Susceptibilidad diamagnética molar
χ_M	Magnetismo	Susceptibilidad magnética molar
χ_{McD}	Magnetismo	Susceptibilidad magnética molar corregida por contribuciones diamagnéticas
Oe	Magnetismo	“Oersted” Unidad de campo coercitivo
θ	Magnetismo	Constante de Weiss
Δ_o	Magnetismo	Desdoblamiento del campo cristalino en una simetría octaédrica
h_s	Magnetismo	“High Spin”, alto <i>espín</i>
l_s	Magnetismo	“Low spin”, bajo <i>espín</i>
RPE	Espectroscopía	Resonancia Paramagnética Electrónica
Banda-X	Espectroscopía	Frecuencia de absorción, $\nu = 9.45$ GHz
Banda-Q	Espectroscopía	Frecuencia de absorción, $\nu = 34.5$ GHz
Banda-W	Espectroscopía	Frecuencia de absorción, $\nu > 90$ GHz
UV	Espectroscopía	Ultra Violeta
Vis	Espectroscopía	Visible
λ	Espectroscopía	Longitud de onda
ϵ	Espectroscopía	Coefficiente de extinción molar
RMN	Espectroscopía	Resonancia Nuclear Magnética
δ	Espectroscopía	Desplazamiento químico
ppm	Espectroscopía	Parte por millón
GHz, MHz	Espectroscopía	Giga, Mega Hertz
IR	Espectroscopía	Infrarrojo
Fc ⁺ -Fc	Electroquímica	Sistema de referencia (Ferricinio/Ferrocino) en potenciales redox
$E_{+\lambda}$	Electroquímica	Potencial de inversión (anódico)
$E_{-\lambda}$	Electroquímica	Potencial de inversión (catódico)
$E_{(i=0)}$	Electroquímica	Potencial de corriente nula
$E_{(j=0)\lambda}$	Electroquímica	Potencial de densidad de corriente nula
$E_{p1/2}$	Electroquímica	Potencial de pico media
E_{pc}	Electroquímica	Potencial de pico catódico
E_{pa}	Electroquímica	Potencial de pico anódico

ABREVIATURAS

$E_{1/2}$	Electroquímica	Potencial de medio onda
v	Electroquímica	Velocidad de barrido
ΔE	Electroquímica	Diferencia de potenciales
E°	Electroquímica	Potencial estándar
SCE	Electroquímica	Electrodo saturado cálamelo
NHE	Electroquímica	Electrodo hidrógeno normal
DMSO	Especies químicas	“Dimethylsulfoxide”, Sulfóxido de dimetilo
TMS	Especies químicas	Tetrametilsilano
Tf	Propiedad física	Temperatura de fusión
Te	Propiedad física	Temperatura de ebullición
PM	Propiedad física	Peso Molecular
ρ^{20}	Propiedad física	Densidad a 20°C
<i>ciclam</i>	Macrociclo	1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano
<i>taec</i>	Macrociclo	1,4,8,11-tetraaminoetil-1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano
<i>tmpc</i>	Macrociclo	1,4,8,11-tetrametilpiridil-1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano
MeOH	Disolvente	Metanol
MeCN	Disolvente	Acetonitrilo

INTRODUCCIÓN

En la química de coordinación, los sistemas con metales de transición y ligantes macrocíclicos del tipo tetraaza llaman mucho la atención debido a la gran versatilidad de aplicación y propiedades que presentan. La modificación de los ligantes tetraazamacrocíclicos para controlar y modificar las características redox de los centros metálicos coordinados en los compuestos de metales de transición ha sido un tema de interés continuo. Las modificaciones pueden ser introducidas alterando el tamaño del anillo macrocíclico, colocando sustituyentes en los nitrógenos donadores y/o en el marco del anillo. Entre estas dos opciones, la sustitución en el nitrógeno del átomo donador tiene el potencial para generar los mayores efectos estéricos y electrónicos debido a la cercanía del sitio de sustitución de los iones metálicos introducidos, ya que estos efectos generados por los sustituyentes pueden inhibir la coordinación de donadores adicionales en la esfera de coordinación. Por lo tanto, los efectos señalados sobre las propiedades redox de los complejos metálicos pueden reflejarse en efectos estructurales y espectroscópicos debidos a la sustitución en el nitrógeno. Los compuestos que contienen grupos piridina pentadentados en una cadena lateral son buenos ejemplos de este tipo de ligantes. Entre ellos, el ligante *tmpc* (1,4,8,11-tetrametilpiridil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)¹ está completamente sustituido por cuatro moléculas de 2-metilpiridina. Por lo tanto, el *tmpc* es un ligante potencialmente octadentado, que puede coordinarse a dos centros metálicos al mismo tiempo, produciendo compuestos binucleares.

El metal de transición más estudiado con *tmpc* es el cobre. Existen varios compuestos binucleares de Cu^{II} y Cu^I. En todos los compuestos binucleares de

¹Alcock, N. W., Balakrishnan, K. P., Moore. P. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1743, **1986**.

INTRODUCCION

cobre^{1,2}, el *tmpc* forma un puente entre los dos átomos centrales. En algunos casos, como por ejemplo para rutenio(II)³ y el renio(V)⁴ existen los compuestos mononucleares con *tmpc*. En el caso particular del metal cobalto, existen⁵ algunos compuestos binucleares de Co^{II} con puente entre los dos metales de cobalto(II). Hasta el momento no ha explorado las propiedades electroquímicas de los compuestos de Co^{II} con *tmpc*. También poco se ha hecho, debido a su complejidad, desde el punto de vista magnético, a pesar de que en general son especies estables y paramagnéticas dada su configuración d^7 de alto *espín*. Por otro lado, aunque el metal cromo tiene una gran importancia en química de coordinación, especialmente Cr^{III} debido a su inercia cinética, no se ha realizado ningún estudio sobre los compuestos de Cr^{III} con *tmpc*. Uno de los factores que ha limitado el estudio de química de coordinación del Cr^{III} con *tmpc* ha sido la dificultad para la obtención de los mismos ya que, debido a la baja reactividad del Cr^{III} su síntesis requiere de técnicas especiales.

Por estas razones es de nuestro interés el estudio de la química de coordinación de los compuestos de Co^{II} y Cr^{III} con el macrociclo 1,4,8,11-tetrametilpiridil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*tmpc*), con énfasis en los efectos del grupo piridina sobre las propiedades estructurales, espectroscópicas, magnéticas, cinéticas y electroquímicas de estos compuestos.

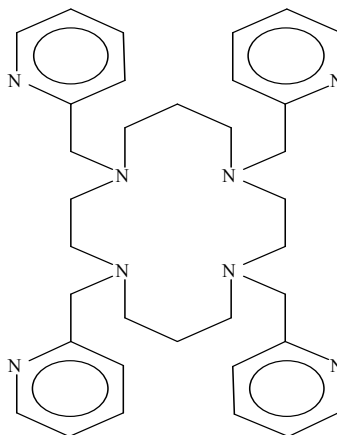
²Asato, E., Hashimoto, S., Matsumoto, N., Kida, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1741, **1990**.

³Che, C. M., Tang, W. T., Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2879, **1988**.

⁴Masood, M. A., Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.*, 33, 2488, **1994**.

⁵Vuckovic, G., Opsenica, D., Sovilj, S. P., Poleti, D., Avramov-Ivic, M. *J. Coord. Chem.*, 42, 241, **1997**.

INTRODUCCION



tmpc

1,4,8,11-(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano

Con base en todo lo anterior, en el presente trabajo se analiza la geometría y modo de coordinación del macrociclo *tmpc*. Mediante la técnica electroquímica se explica la dificultad de oxidación de los compuestos de Co^{II} con *tmpc*. El análisis de susceptibilidad magnética en función de la temperatura nos permite entender las propiedades magnéticas de los compuestos paramagnéticos de Co^{II} de alto *espín*. Por otro lado, por primera vez se sintetizaron los compuestos de Cr^{III} con *tmpc* y se estudió su caracterización espectroscópica, electroquímica así como su reactividad en disolución acuosa.

Dentro de los siete capítulos de este trabajo, en el primero se describe la manera general de comportamiento químico y físico de los compuestos de Co^{II} y Cr^{III} que se encuentra en la literatura. En el segundo y tercero, se describen los objetivos que se pretenden alcanzar y el procedimiento experimental para llevar a cabo los objetivos planteados. En el capítulo cuatro se describe los resultados obtenidos de la diversas técnicas espectroscópicas empleadas (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C y rayos-X) y el análisis e interpretación de los mismos sobre el macrociclo

INTRODUCCION

tmpc. Posteriormente, en los capítulos cinco y seis se analizan los resultados obtenidos de las técnicas de IR, UV-Vis, rayos-X y electroquímica así como de la caracterización magnética de los compuestos de Co^{II} y propiedades cinéticas de los compuestos de Cr^{III} respectivamente. Por ultimo, en el capítulo siete se describen las conclusiones obtenidas en la presente investigación.

CAPÍTULO I

1.0. ANTECEDENTES

1.1. LIGANTES MACROCÍCLICOS DEL TIPO TETRAAZA

1.1.1. Sustitución macrocíclica y estabilidad de complejos macrocíclicos

Un ligante macrocíclico se define como un compuesto cíclico con nueve o más miembros incluyendo a los heteroátomos y con tres o más átomos donadores de pares electrónicos.¹ La química de coordinación de los macrociclos del tipo tetraaza ha sido estudiada extensamente,² sin embargo los macrociclos que contienen sustituyentes con grupos donadores, siguen siendo de gran interés dadas las diversas aplicaciones y propiedades que se les han encontrado.³ Los macrociclos con brazos adicionales, mono, di, tri o tetra sustituidos resultan de especial interés debido a sus propiedades así como por su selectividad hacia ciertos iones metálicos. La selectividad de coordinación de estos ligantes hacia ciertos iones metálicos puede modificarse ajustando el tamaño del anillo, el número o el tipo de átomo que se coordina y el tipo de cadena lateral.⁴ Durante los últimos años se han estudiado varios compuestos con macrociclos sustituidos con el 2-meilpiridil, especialmente macrociclos

¹Melson, G. A. “*Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*”, Plenum press, New York, **1979**.

²Donnelley, M.A., Zimmer, M. *Inorg. Chem.*, **38**, 1650, **1999**.

³(a). Madeyski, C. M., Michael, J. P., Hancock, R. D. *Inorg.Chem.*, **23**, 1487, **1984**; (b). Hay, R.W., Pujari, M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2605, **1987**; (c). Dey, B., Coates, J. H., Duckworth, P. A., Lincoln, S. F., Wainwright, K. P. *Inorg. Chim. Acta.*, **77**, 214, **1993**; (d). Bernhardt, P. V., Lawrance, G. A. *Coord. Chem.Rev.*, **104**, 297, **1990**; (e). Wainwright, K. P. *Coord. Chem. Rev.*, **35**, 166, **1997**.

⁴(a). Wainwright, K. P. *Coord. Chem. Rev.*, **35**, 166, **1997**; (b). Meyer, M., Gindrey, D. V., Lecomte, C., Guilard, R. *Coord. Chem. Rev.*, **178**, 1313, **1998**.

trianza⁵ y tetraaza.⁶ Estos compuestos tienen propiedades y estructuras las cuales son diferentes de los macrociclos sin sustituir⁷. La sustitución en los nitrógenos implica que la simetría de los complejos baje, lo cual es importante en los sistemas biológicos. Los tetraazamacrociclos derivados de *ciclám* son una familia de ligantes que actúan como receptores de una gran variedad de cationes metálicos,⁸ que son capaces de formar complejos metálicos muy estables debido al número de átomos de nitrógeno donadores.⁹ La presencia de un gran número de grupos amino en estas moléculas podría permitir la modelación de sus propiedades de coordinación a través de la funcionalización del nitrógeno.¹⁰ Se ha demostrado que la metilación del nitrógeno produce cambios importantes en las características de la coordinación de los tetraaza macrocíclicos¹¹. En particular, la metilación de los nitrógenos secundarios lleva a un decremento de la estabilidad termodinámica de sus complejos metálicos debido a que hay una menor capacidad donadora sigma de los grupos de la amina terciaria.¹² En siguiente figura (Figura 1.1.1.1), se muestran algunos ejemplos de macrociclos con N-sustituidos.

⁵(a). Koikawa, M., Jensen, K. B., Matsushima, H., Tokii, T., Toftlund, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1085, **1998**; (b). Fallon, H., McLachlan, G. A., Moubaraki, B., Murria, K. S., O'Brien, L., Spiccia, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2765, **1997**.

⁶(a). Haradan, H., Koreda, M., Vuckovic, G., Matsumoto, N., Kida, S. *Inorg. Chem.*, 30, 1190, **1991**; (b). Bu, X. H., Cao, X. C., Zhang, W. Q., Clifford, T. *Transition Met. Chem.*, 22, 513, **1997**.

⁷Cabbines, D. K., Margerum, D. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2151, **1970**.

⁸(a). Bianchi, A., Micheloni, M., Paoletti, P. *Coord. Chem. Rev.*, 110, 1, **1997**; (b). Wainright, K. *Coord. Chem. Rev.*, 166, 35, **1997**; (c). Bencini, A., Bianchi, A., Paoletti, P., Paoli, P. *Coord. Chem. Rev.*, 120, 51, **1992**.

⁹Bencini, A., Bianchi, A., Paoletti, P., Paoli, P. *Pure and Appl. Chem.*, 65, 381, **1993**.

¹⁰(a). Hosseini, M. W., Lehn, J. M., Maggiora, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 537, **1987**; (b). Tan, L. H., Taylor, M. R., Wainright, K. P., Duckworth. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2921, **1993**.

¹¹Guldi, D., Wasgestian, F., Meyerstian, D. *Inorg. Chim. Acta.*, 194, 15, **1992**.

¹²Jubran, N., Ginzburg, G., Cohen, H., Koresh, Y., Meyerstein, D. *Inorg. Chem.*, 24, **1985**.

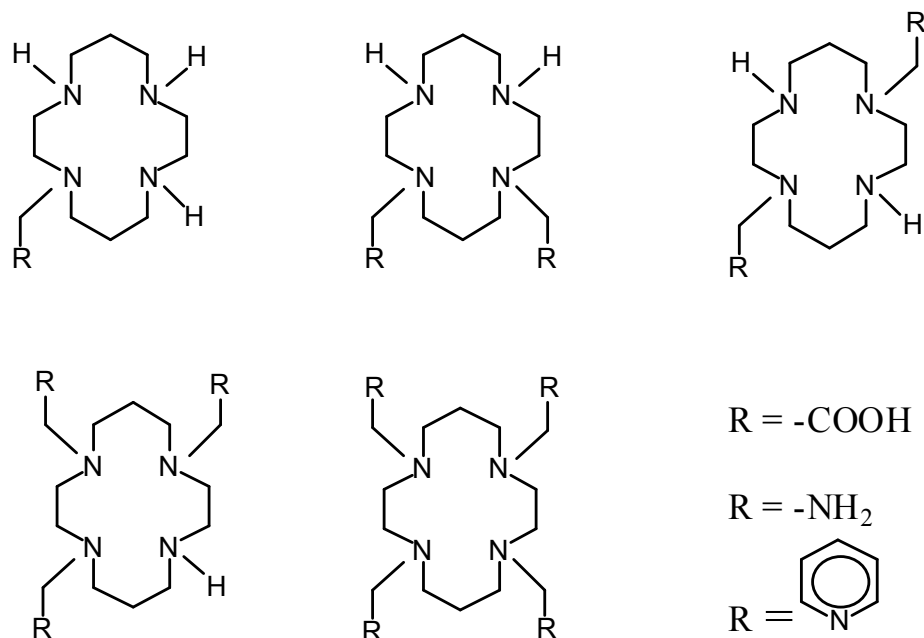


Figura 1.1.1.1. Macrociclos con N-sustituidos

Los macrociclos N-acetatos sustituidos, particularmente los tetraazamacrociclos que contienen cuatro grupos N-acetato,¹³ son otro tipo de ligantes que permiten formar complejos estables con iones metálicos grandes que pueden alcanzar el número de coordinación ocho requerido para la coordinación total de los átomos donadores del ligante. Se sabe bien que los ligantes macrocíclicos son estéricamente¹⁴ muy eficientes, que forman complejos termodinámicamente estables y cinéticamente inertes con un amplio número de iones metálicos di y trivalentes¹⁵. La forma de coordinarse

¹³(a). Cacheris, W. P., Nickle, S. K., Sherry, A. D. *Inorg. Chem.*, 26, 958, **1987**; (b). Chaudhuri, P., Wieghardt, K. *Prog. Inorg. Chem.*, 35, 329, **1986**; (c). Desreux, J. F., Loncin, M. F. *Inorg. Chem.*, 25, 69, **1986**.

¹⁴(a). Desreux, J. F., Merciny, E., Loncin, M. F. *Inorg. Chem.*, 20, 987, **1981**; (b). Loncin, M. F., Desreux, J. F., Merciny, E. *Inorg. Chem.*, 25, 2646, **1986**.

¹⁵(a). Schroder, M. *Pure and Appl. Chem.*, 60, 517, **1988**; (b). Attwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vogtle, F., Lehn, J. M. "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Pergamon Press, Oxford, Vols. 1 y 10, **1996**;

de estos complejos es la geometría *endo*-dentada¹⁶, esto quiere decir que los iones metálicos siempre se encuentran dentro de la cavidad del macrociclo. La colocación relativa especial de los cationes y de los ligantes macrocíclicos genera propiedades diferentes de los compuestos de coordinación regulares. El *efecto macrociclo* se refiere a la estabilidad especial de este tipo de complejos. El efecto macrociclo se define por los siguientes factores¹⁷:

- (i). Incremento de la inercia en medio acuoso hacia la descomposición.
- (ii). Incremento de la fuerza del campo ligante
- (iii). Aumento de varios órdenes de magnitud de la estabilidad termodinámica
- (iv). Estabilización de estados de oxidación altos de los iones metálicos

Para investigar los efectos del tamaño del anillo y la rigidez de los macrociclos sobre las propiedades cinéticas de los complejos metálicos, Brucher y Sherry¹⁸ estudiaron la cinética de formación y de disociación de los complejos de Ce^{3+} , Gd^{3+} y Er^{3+} del tetraazatetraacetato. La constante de estabilidad de los complejos aumenta cuando se incrementa el número atómico del metal, mientras que las velocidades de disociación tanto la de la espontánea como la de la catalizada, disminuyen significativamente a medida que disminuyen el radio iónico.

¹⁶Lindoy, L. F. “*The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*”, Cambridge University Press, **1989**.

¹⁷(a). Brubaker, G. R., Busch, D. H. *Inorg. Chem.*, 5, 2114, **1966**; (b). Rowley, D. A., Drago, R. S. *Inorg. Chem.*, 7, 795, **1967**.

¹⁸Brucher, E., Sherry, A. D. *Inorg. Chem.*, 29, 1555, **1990**.

1.1.2. 1,4,8,11-tetrametilpiridil-1,4,8,11-tetraazaciclotetra-decano (tmpc) y sus compuestos de coordinación

El ligante macrocíclico 1,4,8,11-tetrametilpiridil-1,4,8,11-tetraazaciclotetra-decano¹⁹ (*tmpc*) es potencialmente octadentado a través de ocho átomos de nitrógeno. Los grupos 2-metilpiridil pentadentados ocupan posiciones ecuatoriales alrededor del macrociclo con los átomos de nitrógeno donadores del grupo piridina apuntando hacia fuera de la cavidad. El *tmpc* se conoce como un ligante que puede coordinarse a dos centros metálicos, produciendo, por lo tanto, compuestos binucleares. Una de las maneras de lograr que una molécula, que se puede unir a dos metales, funcione como puente es hacerla reaccionar con un compuesto que es dimérico de origen y que contiene puentes lábiles. Se ha reportado²⁰ que la reacción entre los metales de transición y el ligante *tmpc* produce compuestos binucleares del tipo $[M_2(tmpc)X_2]^{2+}$ (M = Cu, Co, X= aminoácidos). Con estos compuestos se demuestra la facilidad del *tmpc* para actuar como una molécula binucleante hacia los iones metálicos. También en algunos casos, como por ejemplo, rutenio(II)²¹ y renio(V)²² existen los compuestos mononucleares con *tmpc*.

¹⁹Alcock, N. W., Balakrishnan, K. P., Moore, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1743, **1986**.

²⁰(a). Hirotaka, H., Masahito, K., Vuckovic, G., Matsumoto, N., Kida, S. *Inorg. Chem.*, **30**, 1190, **1991**; (b). Vuckovic, G., Opsenica, D. S., Sovilj, P., Poleti, D. *J. coord. Chem.*, **47**, 331, **1999**; (c). Miodragovic, Z. M., Vuckovic, G., Leovac, V. M., Buzash, V. M. *Synth. React. Inorg. Met-Org. chem.*, **30** (1), 57, **2000**; (d). Asato, E., Hashimoto, S., Matsumoto, N., Kida, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1741, **1990**; (e). Asato, E., Toflund, S., Kida, S., Mikuriya, M., Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta.*, **165**, 207, **1989**; (f). Vuckovic, G., Asato, E., Matsumoto, N., Kida, S. *Inorg. Chim. Acta.*, **171**, 45, **1990**.

²¹Che, C. M., Tang, W. T., Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2879, **1988**.

²²Masood, M. A., Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.*, **33**, 2488, **1994**.

1.2. QUIMICA DE COORDINACION DEL COBALTO(II)

1.2.1. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTO DE COBALTO(II)

1.2.1.1. Comportamiento magnético

Dependiendo de la atracción o la repulsión del campo magnético, Faraday encontró dos tipos de materiales magnéticos a los cuales les dio el nombre de paramagnéticos y diamagnéticos. Estas relaciones fundamentales constituyen la base para la interpretación química de las medidas de lo que se conoce como susceptibilidad magnética. La susceptibilidad magnética (χ) puede considerarse, en general, como el punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización (M) inducida por la presencia de un campo magnético externo, en otras palabras, es la intensidad de la magnetización que se induce en un material por un campo magnético aplicado (B) acorde a la ecuación 1.2.1.

$$\chi = M/B \quad (1.2.1)$$

De esta forma, la susceptibilidad magnética es independiente de B, pero varía de manera inversamente proporcional con la temperatura. Esta observación originalmente establecida de forma empírica en términos de la susceptibilidad molar es conocida como la ley de Curie:

$$\chi M = C/T \quad (1.2.2)$$

donde C es la constante de Curie y es característica de cada sustancia.

Se dice que una sustancia es *diamagnética* cuando siente un débil efecto de repulsión hacia un campo magnético externo. Este caso ocurre cuando todos los espines electrónicos están apareados y se produce un pequeño flujo magnético opuesto al campo externo B dentro de la sustancia, dando como

ANTECEDENTES

efecto neto una reducción en las líneas de fuerza del campo magnético aplicado, por esta razón la susceptibilidad magnética de sustancias diamagnéticas resultan con un signo negativo y es del orden de 1×10^{-6} unidades *cgs*. Por último, la susceptibilidad diamagnética es independiente de la temperatura y del campo magnético aplicado.

Los materiales paramagnéticos producen un flujo magnético en la misma dirección que el campo aplicado aumentando de esta forma la densidad de líneas de fuerza magnética, lo cual ocasiona que al colocar este tipo de sustancias en un campo magnético, el efecto neto sea una atracción por parte del campo magnético externo, la cual resulta entonces con un signo positivo. Estas líneas de fuerza resultantes de la atracción del material paramagnético surgen debido al campo generado por los electrones desapareados en su movimiento de *espín* lo cual da un momento magnético electrónico por átomo o molécula diferente de cero. De ahí que el paramagnetismo ocurra en materiales que tengan electrones desapareados como es el caso de la mayoría de los iones de metales de transición, lantánidos, actínidos, radicales libres así también como especies que por alguna causa atrapan electrones dentro de sí. Aunque el diamagnetismo debido a su magnitud puede ser enmascarado fácilmente por los momentos permanentes de los espines desapareados presentes en la molécula y dado que es una propiedad universal, es necesario corregir la susceptibilidad molar observada por lo que esta última es el resultado del paramagnetismo atómico (χ_{para}) y la suma de las componentes atómicas diamagnéticas.

$$\chi_M = \Sigma\chi_{\text{Para}} + \Sigma\chi_{\text{Dia}} \quad (1.2.3)$$

la corrección diamagnética fue desarrollada por Pascal,²³

²³Drago, R. S. “*Physical Methods in Chemistry*”, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 660, 1977.

$$\chi_{\text{Dia}} = \sum n_i \chi(\text{A})_i + \sum n_j \chi(\text{B})_j \quad (1.2.4)$$

donde n_i es el número de átomos del tipo i y susceptibilidad diamagnética $\chi(\text{A})_i$ en tanto $\chi(\text{B})_j$ es la susceptibilidad asociada con n_j características estructurales (dobles o triples enlaces). Estos valores de correcciones diamagnéticas para los diferentes átomos o iones han sido tabulados en tablas conocidas como tablas de Pascal.

1.2.1.2. Interacciones intermoleculares de los compuestos paramagnéticos

Existen interacciones entre centros paramagnéticos vecinos en una misma o en varias moléculas las cuales pueden aumentar o disminuir el momento magnético de la especie paramagnética. Por ejemplo, el ferromagnetismo es un fenómeno físico en el que se produce ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección y sentido. Un material ferromagnético es aquel que puede presentar ferromagnetismo. La interacción ferromagnética es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y sentido. Ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar el ferromagnetismo. La interacción ferromagnética existe hasta una temperatura llamada *temperatura de Curie* (T_C) (Figura 1.2.1.1) Después de esta temperatura la propiedad paramagnética domina en todos los materiales. En el caso contrario, el antiferromagnetismo es el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección pero en sentido inverso (por pares o una subred frente a otra). Un antiferromagneto es el material que puede presentar antiferromagnetismo. La interacción antiferromagnética es la interacción que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándolos si tienen el mismo valor

absoluto, o reduciéndolos si son distintos. Ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar el antiferromagnetismo.

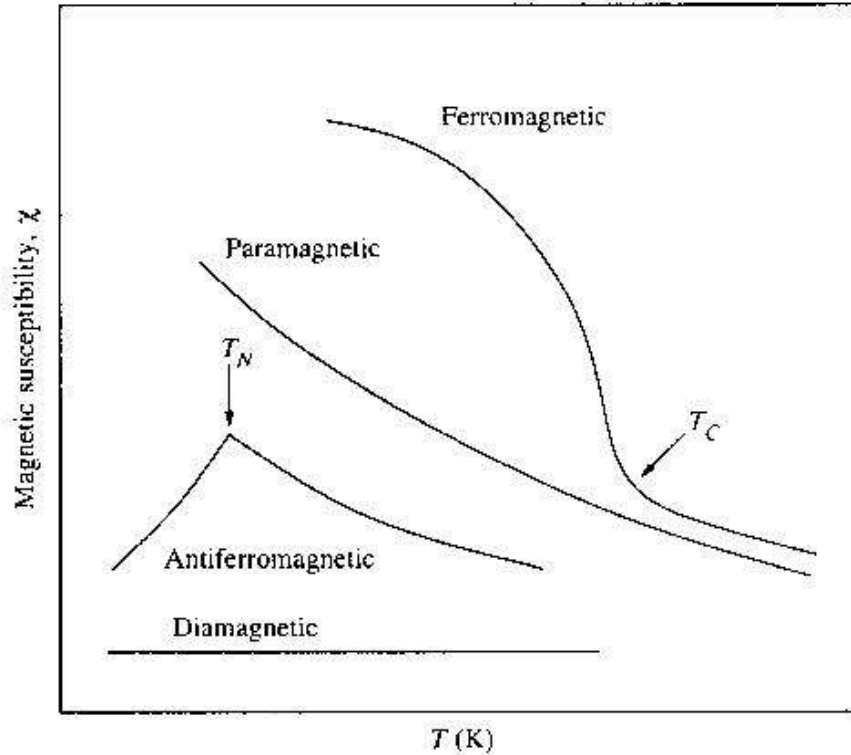


Figura 1.2.1.1. Comparación de los comportamientos ferromagnético, paramagnético, antiferromagnético y diamagnético. T_N = *Temperatura de Neel* y T_C = *Temperatura de Curie*

Como el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética se destruye a alta temperatura por efecto de la entropía. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se llama *temperatura de Neel*. Por encima de ésta, los compuestos son típicamente paramagnéticos. En ambos casos, la susceptibilidad aumenta con la temperatura hasta un punto máximo (*temperatura de Neel* (T_N) en el caso antiferromagnético o *temperatura de Curie*, (T_C) en el caso de ferromagnético). Después de este punto, la susceptibilidad disminuye con la temperatura y el factor predominante es el paramagnetismo. Debido a estas interacciones entre dos especies

paramagnéticas se modifica la magnitud de la susceptibilidad magnética de los centros paramagnéticos. Estas interacciones se llaman *efectos cooperativos*. Este fenómeno también se conoce como *intercambio magnético*. Entonces la ley de Curie se modifica para incluir interacciones moleculares débiles, eso se conoce como la ley de Curie–Weiss.

$$\chi_M = C/(T-\theta) \quad (1.2.5)$$

donde C es la constante de Curie la cual es característica para cada sustancia. En general, esta constante queda definida por la mecánica cuántica como:

$$C = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \quad (1.2.6)$$

en la cual N es el número de Avogadro, β es el magnetón de Bohr, g es conocida como constante o factor de desdoblamiento electrónico, k es la constante de Boltzmann y S es el espín electrónico total del sistema en estudio.

1.2.1.3. Momento magnético efectivo

El momento magnético de un elemento puntual es un vector que, en presencia de un campo magnético, se relaciona con el torque de alineación de ambos vectores en el punto en el que se sitúa el elemento. El vector de campo magnético a utilizarse es el B denominado como Inducción Magnética o Densidad de Flujo Magnético cuya magnitud es el Weber por metro cuadrado. El momento (dipolar) magnético de un electrón se define:

$$\mu = -g_S \mu_B S \quad (1.2.7)$$

Donde μ_B es el magnetón de Bohr, g_S es el factor giromagnética, es aproximadamente 2 y S es el *espín* electrónico total del sistema.

Así el momento magnético efectivo de una sustancia se puede escribir,

$$\mu_{ef} = 2.8284 (\chi T)^{1/2} \quad (1.2.8)$$

Donde μ_{ef} está en magnetones de Bohr, MB y T es 298 K.

Esto puede relacionarse al número cuántico de *espín y orbital* como sigue,

$$\mu_{ef} = [g^2 S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (1.2.9)$$

Así, en sistemas que obedecen la ley de Curie, un trazo de μ_{ef} en función de la temperatura da una línea recta. La presencia de interacciones magnéticas que obedecen la ley de Curie–Weiss es observada por la curvatura de la línea horizontal a bajas temperaturas.

En sistemas químicos de la primera serie de transición, el componente de momento angular frecuentemente es “*quencheado*” u ocultado parcialmente por el campo eléctrico de los ligantes ($L \approx 0$ en la ecuación 1.2.9). En el caso de compuestos de cromo(III) el valor de μ_{ef} encontrado experimentalmente está en el intervalo de 3.7 a 4.0 MB, lo cual concuerda con el valor teórico, considerando sólo el *espín* electrónico, 3.87 MB.

En el caso de especies polinucleares, con dos o más centros paramagnéticos no interactuantes, el valor del momento magnético²⁴ está dado por la suma de la susceptibilidad magnética de las especies individuales:

$$\mu_{ef} = \left[\sum_i g_i^2 \cdot S_i(S_i + 1) \right]^{1/2} \quad (1.2.10)$$

de esta forma cuando se tiene por ejemplo dos centros de Co^{II} , $S=3/2$, en la misma molécula y ellos no interactúan magnéticamente el valor de momento magnético efectivo es 5.43 MB.

²⁴Bencini, A., Gatteschi, D. “*Electrón paramagnetic resonance of exchange coupled system*”, Springer-Verlag, 1990.

1.2.1.4. Compuestos de coordinación del cobalto(II) d^7 alto *espín*

Los sistemas de Co^{II} , d^7 alto *espín*, presentan un estado de máxima multiplicidad de 3 electrones desapareados y presentan un valor de momento magnético esperado sólo por *espín* de 3.87 Magnetones de Bohr (MB) el cual es frecuentemente observado experimentalmente (3.87–5.2 MB)²⁵ Pero el valor máximo de 5.2 MB normalmente ocurre en casos de compuestos²⁶ que presentan el acoplamiento *espín-orbita*. Aquí se describen las propiedades magnéticas de algunos compuestos de Co^{II} , d^7 alto *espín*, existentes en la literatura. Los compuestos binucleares de cobalto(II)²⁷ $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{MeCO}_2)_2]\text{BPh}_4$ y $[\text{Co}_2(\text{bomp})-(\text{PhCO}_2)_2]\text{BPh}_4$ (donde $[\text{H}(\text{bomp})] = 2,6\text{-bis}[\text{bis}(2\text{-metoxietil)aminometil}]\text{-4-metilfenol}$) muestran las propiedades magnéticas para un Co^{II} d^7 de alto *espín*. La estructura cristalina del primer compuesto muestra una geometría octaédrica y los dos centros metálicos de cobalto están puenteados entre sí por el átomo de oxígeno del fenol y de dos grupos acetatos, formando un centro $\mu\text{-fenoxo-bis}(\mu\text{-acetato})\text{dicobalto(II)}$. Los valores de μ_{ef} para cada cobalto(II) de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{MeCO}_2)_2]\text{BPh}_4$ y $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{PhCO}_2)_2]\text{BPh}_4$ a temperatura ambiente son de 4.93 y 4.90 MB respectivamente. Estos valores son más altos que los valores calculados usando la ecuación 1.2.10, cuando participa sólo el *espín*, pero es muy cercano cuando se calcula usando la fórmula 1.2.9, considerando la participación de acoplamiento *espín-orbita*. El análisis de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de estos

²⁵Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. “*Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity*”, 4th edition, HarperCollins College Publishers, 465, 1993.

²⁶(a). Arnold, M., Brown, D.A., Deeg, O., Errington, W., Haase, W., Herlihy, K., Kemp, T. J., Nimir, H., Werner, R. *Inorg. Chem.*, 37, 2920, 1998; (b). Lines, M. E. *Phys. Rev.*, 131, 546, 1963; (c). Figgis, B.N., Gerloch, M., Lewis, J., Mabbs, F. E., Webb, G. A. *J.Chem. Soc., A*, 2086, 1968; (d). Sakiyama, H. *Inorg. Chim. Acta.*, 359, 2097, 2006.

compuestos se realizó en el intervalo de temperatura 1.8–300 K y sus resultados mostraron la presencia de una interacción antiferromagnética débil ($J = -0.96$ y -1.74 cm^{-1} , respectivamente) entre los dos átomos de cobalto. El comportamiento magnético de estos compuestos paramagnéticos de $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{XCO}_2)_2] \text{BPh}_4$ ($\text{X} = \text{Me}$ y Ph) se muestra en la figura 1.2.1.2a y 1.2.1.2b. La figura 1.2.1.2c muestra la estructura propuesta del ligante $[\text{H}(\text{bomp})]$ y la estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{MeCO}_2)_2] \text{BPh}_4$.

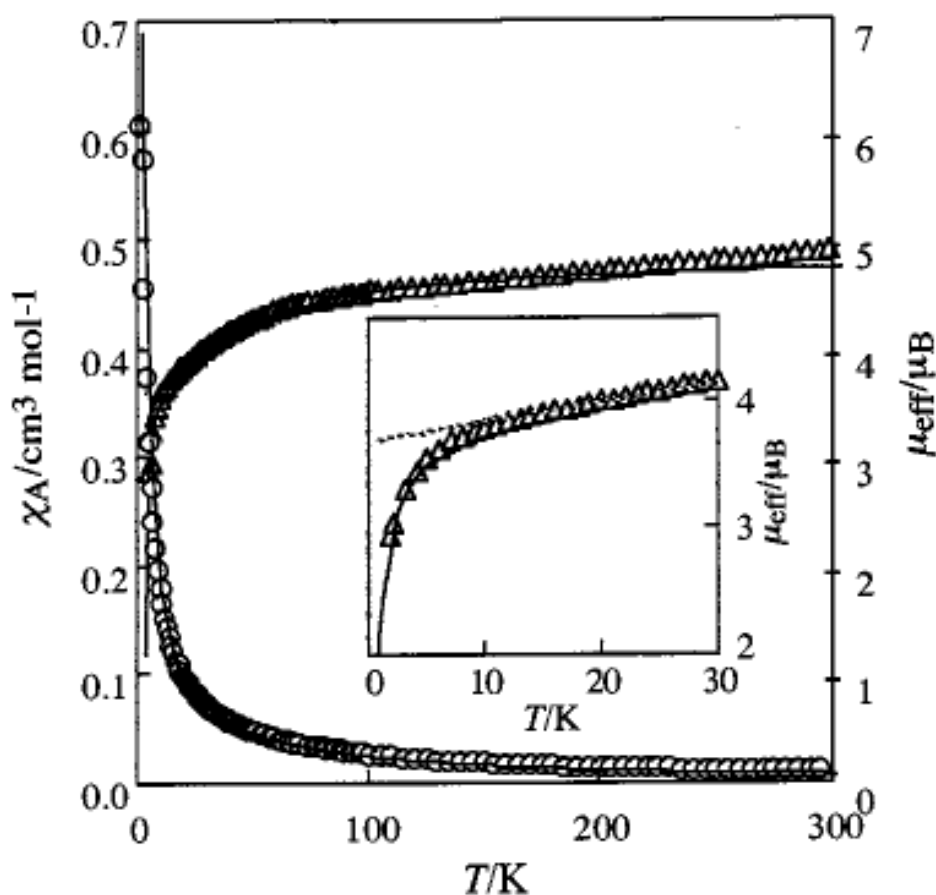


Figura 1.2.1.2a. Diagrama de $\chi_{\text{M}}T$ vs. T del $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{MeCO}_2)_2] \text{BPh}_4$

²⁷Sakiyama, H., Ito, R., Kumagai, H., Inoue, K., Sakamoto, M., Nishida, Y., Yamasaki, M. *Eur. J.*

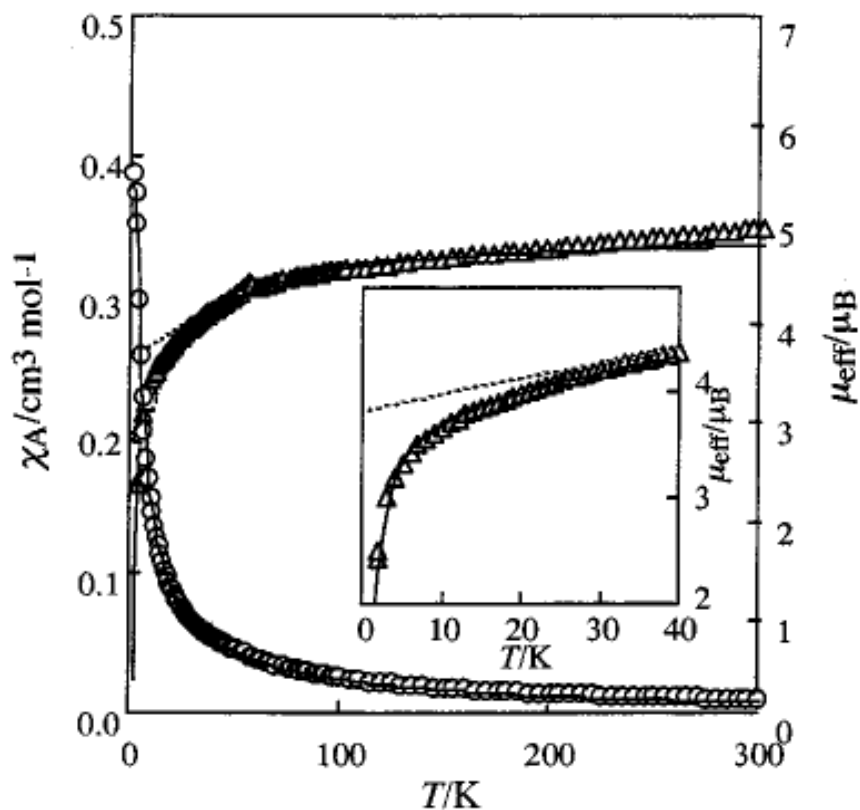


Figura 1.2.1.2b. Diagrama de $\chi_M T$ vs. T del $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{PhCO}_2)_2]\text{BPh}_4$

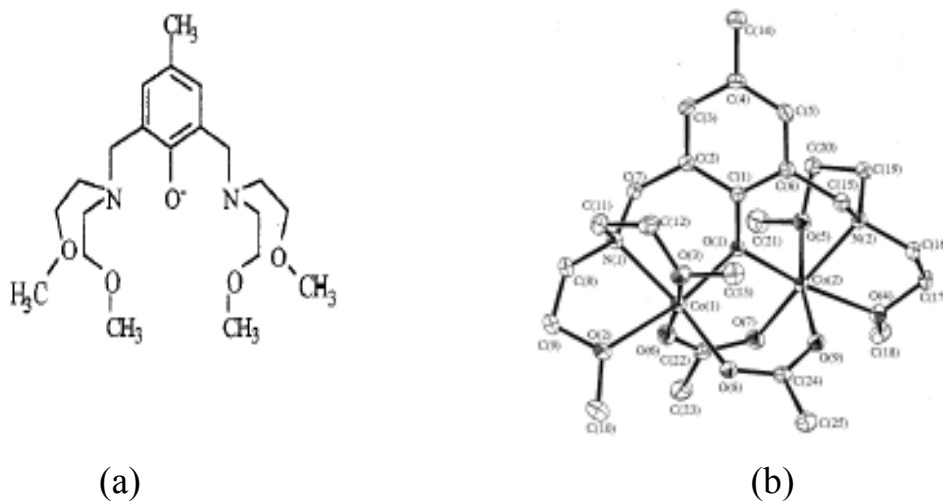


Figura 1.2.1.2c. (a) Ligante 2,6-bis[bis(2-metoxietil)aminometil]-4-metilphenol $[\text{H}(\text{bomp})]$. (b) Diagrama ORTEP del catión del $[\text{Co}_2(\text{bomp})(\text{MeCO}_2)_2]^{2+}$

ANTECEDENTES

En el caso de los compuestos pentacoordinados de cobalto(II) $[\text{Co}(\text{Salpad})_2(t\text{-MeStpy})]$ y $[\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{phn})(t\text{-MeStpy})] \cdot [1/2\text{H}_2\text{O}]$ ²⁸ $[\text{H}(\text{Salpad}) = 2\text{-}[N\text{-}(4\text{-fenilaminofenil})\text{formimidoil}]\text{fenol}$, $\text{H}_4(\text{fsa})_2\text{phn} = N,N'\text{-}o\text{-fenilin bis}(3\text{-carboxisalicilaldimina})$ y $t\text{-MeStpy} = \text{trans-1-(4-metilfenil)-2-(4-piridil)etena}]$ muestran variación en su comportamiento magnético χT , con respecto a la temperatura (T).

El comportamiento del estado de espín de cobalto(II) fue estudiado por análisis de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el intervalo de 10 a 380 K (Figuras 1.2.1.3a y 1.2.1.3b respectivamente). El compuesto $[\text{Co}(\text{Salpad})_2(t\text{-MeStps})]$ muestra un estado basal de *espín* cuadruplete, el cual se describe por el Hamiltoniano de *espín* axial con los valores de $D = 16.57 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.39$ para $\text{CoN}_2\text{O}_2\text{N}'$. El compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{phn})(t\text{-MeStpy})][1/2\text{H}_2\text{O}]$ muestra un equilibrio inducido térmico de *espín* ($S = 1/2 \rightleftharpoons S = 3/2$) a altas temperaturas.

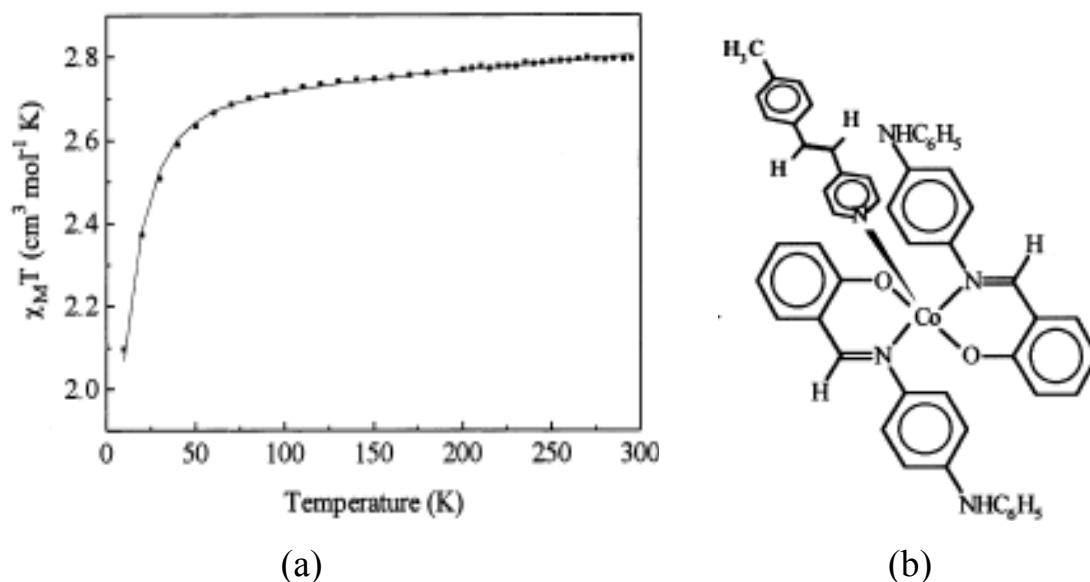


Figura 1.2.1.3a. (a) Diagrama de $\chi_M T$ vs. T para el compuesto $[\text{Co}(\text{Salpad})_2(t\text{-MeStpy})]$.
(b) Estructura propuesta del compuesto $[\text{Co}(\text{Salpad})_2(t\text{-MeStpy})]$

²⁸Tuna, F., Patron, L., Riviere, E., Boillot, M. L. *Polyhedron*, 19, 1643, 2000.

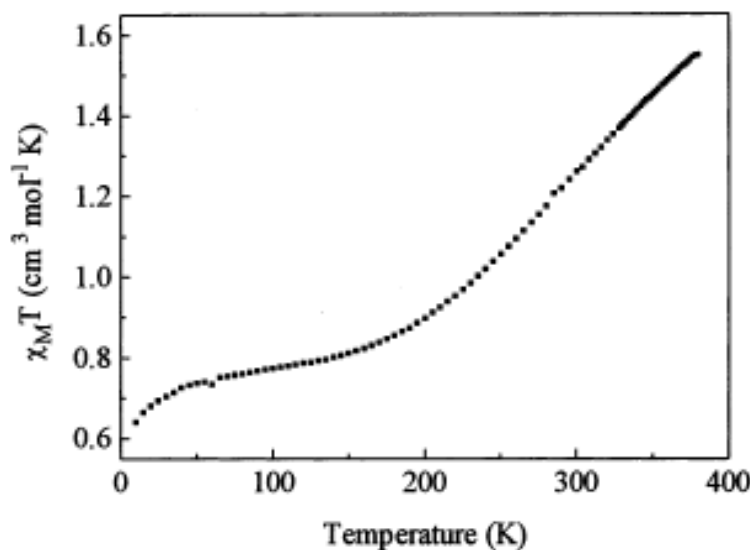


Figura 1.2.1.3b. Diagrama de $\chi_M T$ vs. T para $[\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{phn})(t\text{-MeStpy})][1/2\text{H}_2\text{O}]$

Cuando observamos el estudio magnético $\chi_M T$ vs. T (de 150 a 300 K) del compuesto $[\text{Co}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ²⁹ (Figura 1.2.1.4a) se observa un comportamiento ferromagnético con acoplamiento ($J = +0.16$ K) entre los iones vecinos del Co^{II} abajo de 10 K.

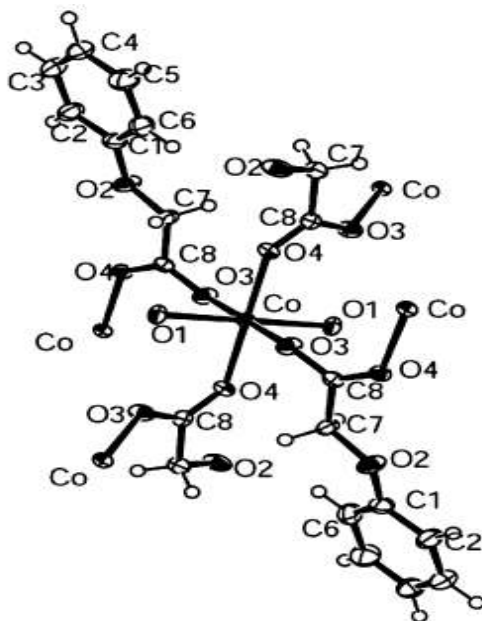


Figura 1.2.1.4a. Estructura molecular del $[\text{Co}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

²⁹Rueff, J. M., Paulsen, C., Souletie, J., Drillon, M., Pierre, R. *Solid State Sci.*, 7, 431, 2005.

También se muestra (Figura 1.2.1.4b) una histéresis en 0.09 K de campo coercitivo en 45 Oe.

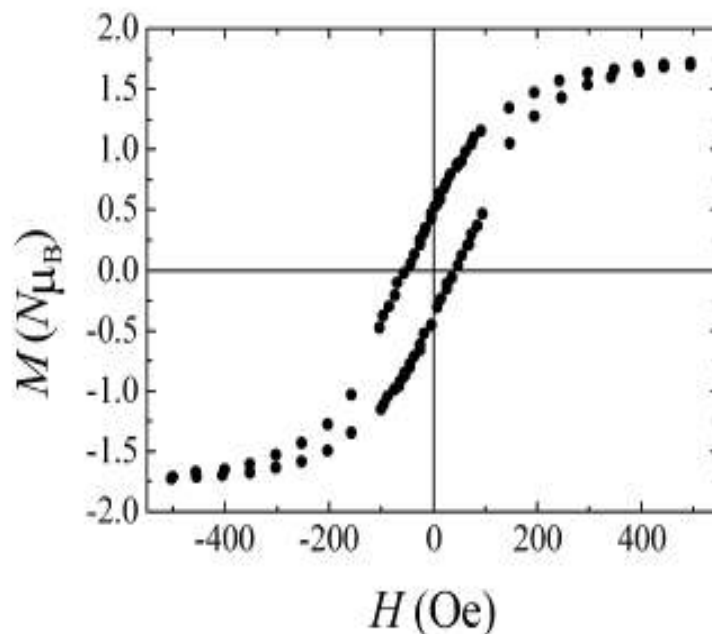


Figura 1.2.1.4b. Histéresis del $[\text{Co}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ a 0.09 K, campo coercitivo en 45 Oe.

Otro ejemplo³⁰ para conocer el comportamiento magnético de los compuestos binucleares de Co^{II} d^7 de alto *espín*, es el del análisis magnético del compuesto $[(\text{M}(\text{NCS})_4\text{-Phpy})_2(\text{l-bpyyz})_2]^+$ [*Hbpyyz* = 3,5-*bis*(2-piridil)-pirazol; 4-Phpy = 4-fenilpiridina, M = Co y Fe]. Su estructura (Figura 1.2.1.5a) muestra un centro metálico de cobalto(II) coordinado a dos *bpyyz* en la estructura dimérica. La figura (Figura 1.2.1.5b) muestra la diagrama de $\chi_M T$ vs T de los compuestos de cobalto(II) y hierro(II). El compuesto $[(\text{Co}(\text{NCS})_4\text{-Phpy})_2(\text{l-bpyyz})_2]$ muestra un valor de $\chi_M T$ ($5.4 \text{ emu K mol}^{-1}$),

³⁰Yoneda, K., Nakano, K., Fujioka, J., Yamada, K., Suzuki, T., Fuyuhiko, A., Kawata, S., Kaizaki, S. *Polyhedron*, 24, 2437, 2005.

mucho más alto para Co^{II} , del esperado por únicamente *espín*, sin embargo, este alto valor de $\chi_{\text{M}}T$ se explica con la contribución *espín-orbita* del Co^{II} d^7 .

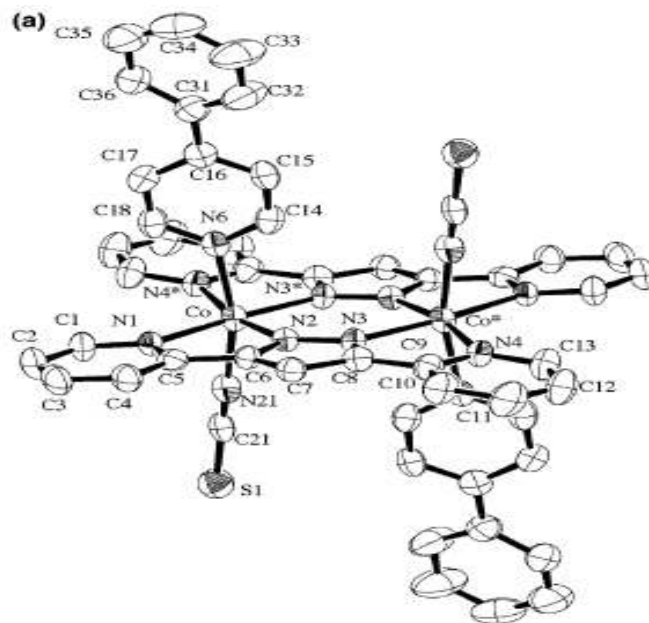


Figura 1.2.1.5a. Diagrama ORTEP para el $[(\text{Co}(\text{NCS})_4\text{-Phpy}))_2(1\text{-bpypz})_2]^+$

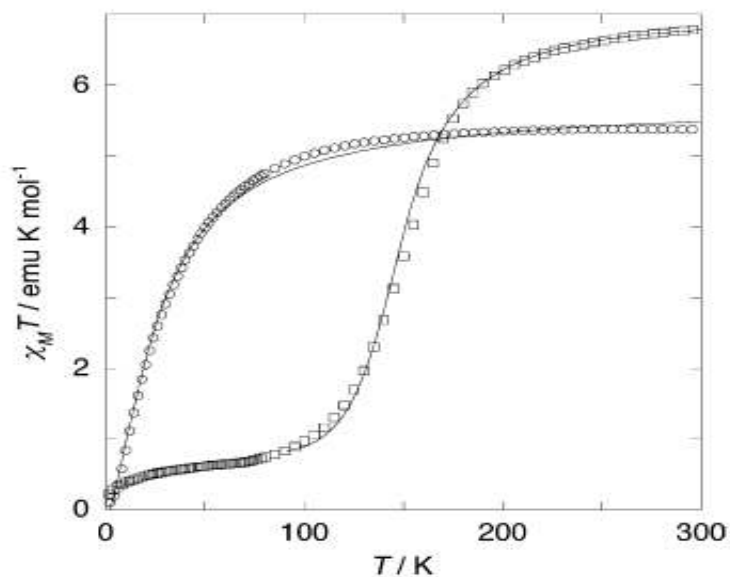


Figura 1.2.1.5b. Diagrama $\chi_{\text{M}}T$ vs T para compuesto de cobalto(II) (O) de hierro(II) (\square). Línea sólida es el ajuste con los parámetros calculados

Durante la escritura de este trabajo, Vuckovic y sus colaboradores cristalizaron un compuesto binuclear del cobalto(II) de $[\text{Co}_2(\text{Cl})_2\text{tmpc}](\text{BF}_4)_2$ ³¹. La figura 1.2.1.6a muestra la estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}_2(\text{Cl})_2\text{tmpc}](\text{BF}_4)_2$ que fue refinado con un valor de $R = 0.030$ y $R_w = 0.078$. La estructura de rayos-X muestra que el cobalto está penta coordinado con cuatro átomos de nitrógeno del macrociclo y un Cl^- . En este trabajo se hizo una comparación de las estructuras moleculares de los compuestos de cobalto(II) y cobre(II) con el mismo ligante *tmpc*.

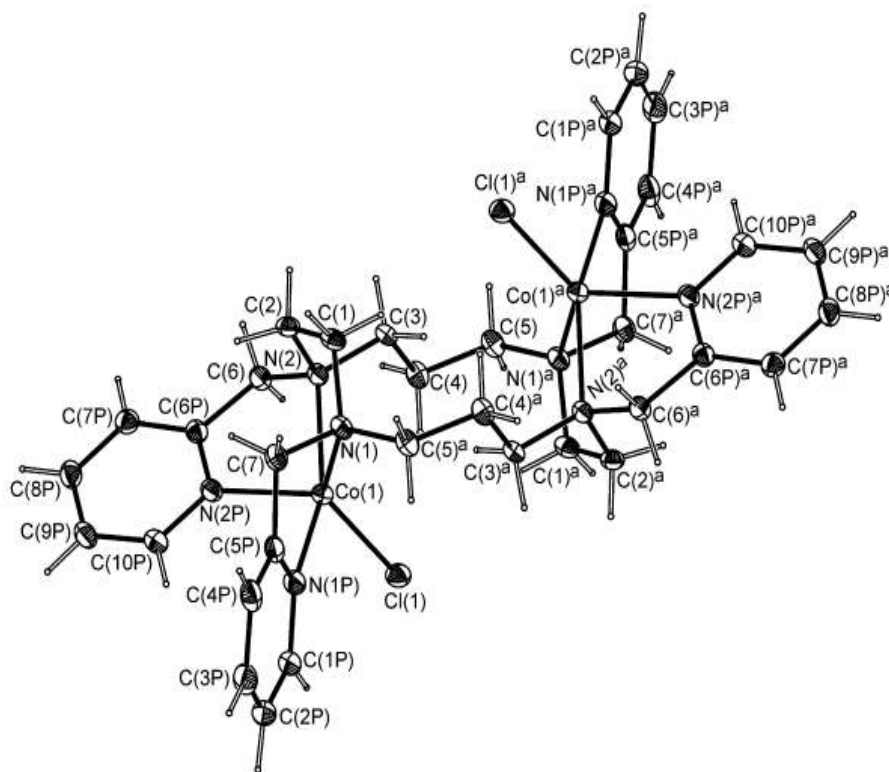


Figura 1.2.1.6a. Diagrama ORTEP del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$

³¹Vuckovic, G., Tanaskovic, S. B., Rychlewska, U., Radanovic, D. D., Mrozinski, J., Korabik, M. J. *Mol. Str.*, 827, 80, **2007**.

La figura 1.2.1.6b muestra el diagrama de $\chi_M T$ vs T de este compuesto. El valor de μ_{ef} (4.61 B.M) del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$ muestra la contribución *espín-orbita* del cobalto(II).

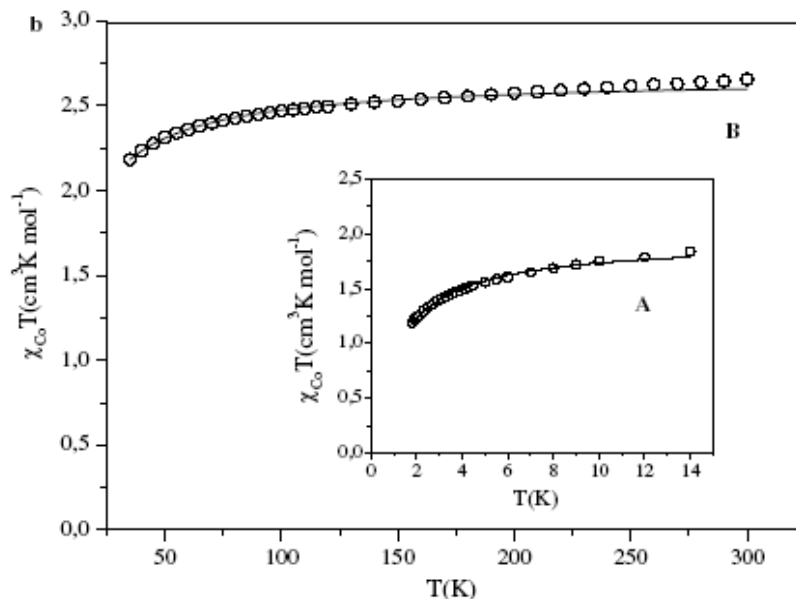


Figura 1.2.1.6b. Diagrama de χT vs T para el compuesto binuclear de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{BF}_4]_2$

1.2.2. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS COMPUESTOS DE COBALTO(II)

En esta parte se describe los estudios electroquímicos de algunos compuestos de coordinación del cobalto(II) reportados en la literatura.

En 1997, el grupo de Vuckovic sintetizó dos compuestos binucleares de cobalto(II) con los ligantes *tmpc* y α o β -aminoisobutirato (α -*aibu* y β -*aibu* respectivamente)³².

³²Vuckovic, G., Opsenica, D., Sovilj, S. P., Poleti, D., Avramov-Ivic, M. *J. Coord. Chem.*, 42, 241, 1997.

La fórmula general de estos compuestos es $[\text{Co}_2(\text{aibu})\text{tmpc}](\text{ClO}_4)_2$ y se propone la estructura molecular presentada en la figura 1.2.2.1a para estos compuestos con puente de $\mu\text{-O}, \text{O}^{2-}$ y la coordinación del ligante aminocarboxilato con Co^{II} y *tmpc*.

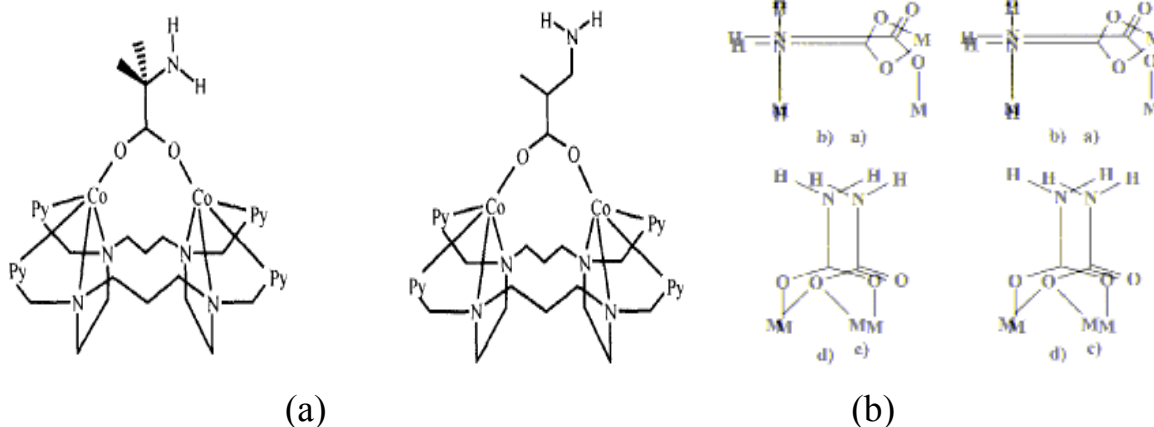


Figura 1.2.2.1a. Estructura propuesta para $[\text{Co}_2(\text{aibu})\text{tmpc}](\text{ClO}_4)_2$. (b) Modo de coordinación de los aminoácidos

Llevaron a cabo los voltamperogramas cíclicos para estos compuestos con una ventana muy corta de tamaño (Figura 1.2.2.1b) y no se muestran las señales de potencial del oxidación del cobalto(II) de este sistema de *tmpc*-cobalto(II), por lo que proponen que estos compuestos sintetizados son electroquímicamente estables, pero no se presenta ninguna evidencia.

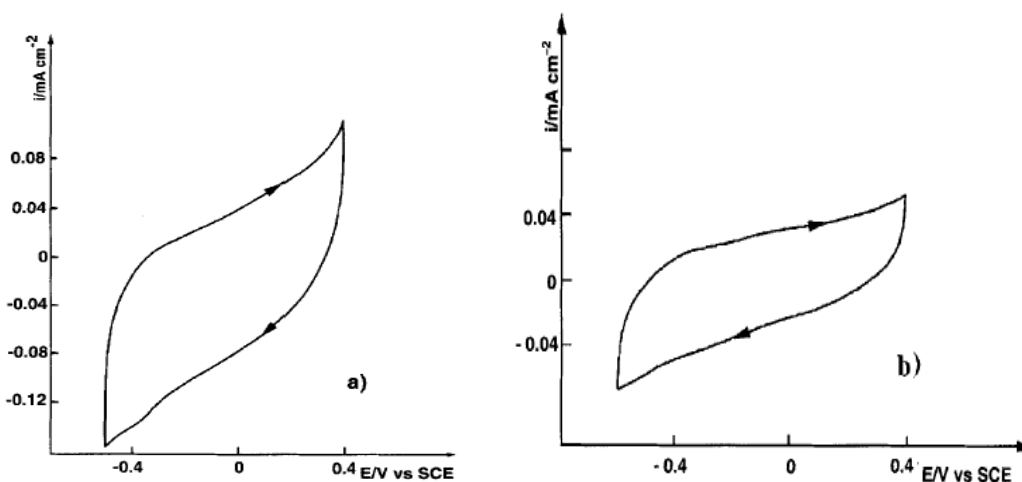


Figura 1.2.2.1b. Voltamperograma cíclico del compuesto (a) **a** y (b) **b** en $100 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ (0.1 mol dm^{-3}): CH_3CN (70:30, v/v) en electrodo GC a 100 mVs^{-1}

En 1999, Vuckovic^{18b} y su colaboradores, sintetizaron cuatro compuestos binucleares de cobalto(II) con los ligantes *tmpc* y α , β - aminocarboxilatos, la fórmula general de estos compuestos es $[\text{Co}_2(\text{Y})\text{tmpc}](\text{ClO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, donde Y = ion *glicinato*, *S-alaninato*, *S-aminobutirato*, β -aminobutirato y $z = 0, 0.5$ ó 1 . En todos los casos de estos compuestos, se proponen la estructura molecular (Figura 1.2.2.2a), con un puente $\mu\text{-O,O}'$ de los ligantes *aminocarboxilato*, entre los átomos de Co^{II} . Con el mismo procedimiento anterior, registraron los voltamperogramas cíclicos para estos compuestos los cuales se muestran en la figura 1.2.2.2b. Nuevamente, dado el tamaño corto de la ventana no observaron ninguna señal electroquímica para estos compuestos. Llegaron a la conclusión de que estos compuestos son estables hasta su reducción electroquímica, además los ligantes *glicinato* y *S-alaninato* del complejo son electroactivos, mientras que *S-aminobutirato* y β -aminobutirato del compuesto son electroinactivos.

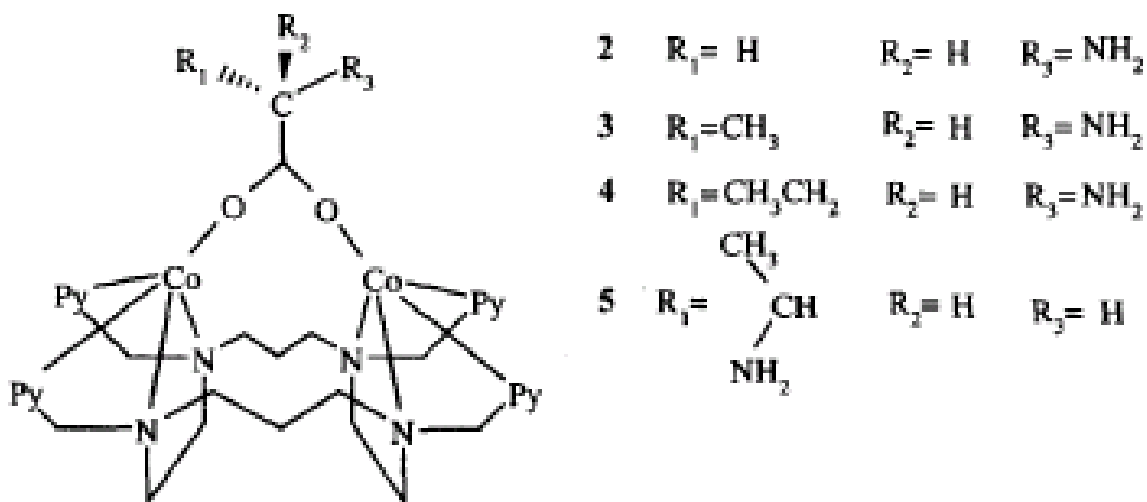


Figura 1.2.2.2a. Estructura propuesta para los compuestos de Co^{II} con *tmcp*

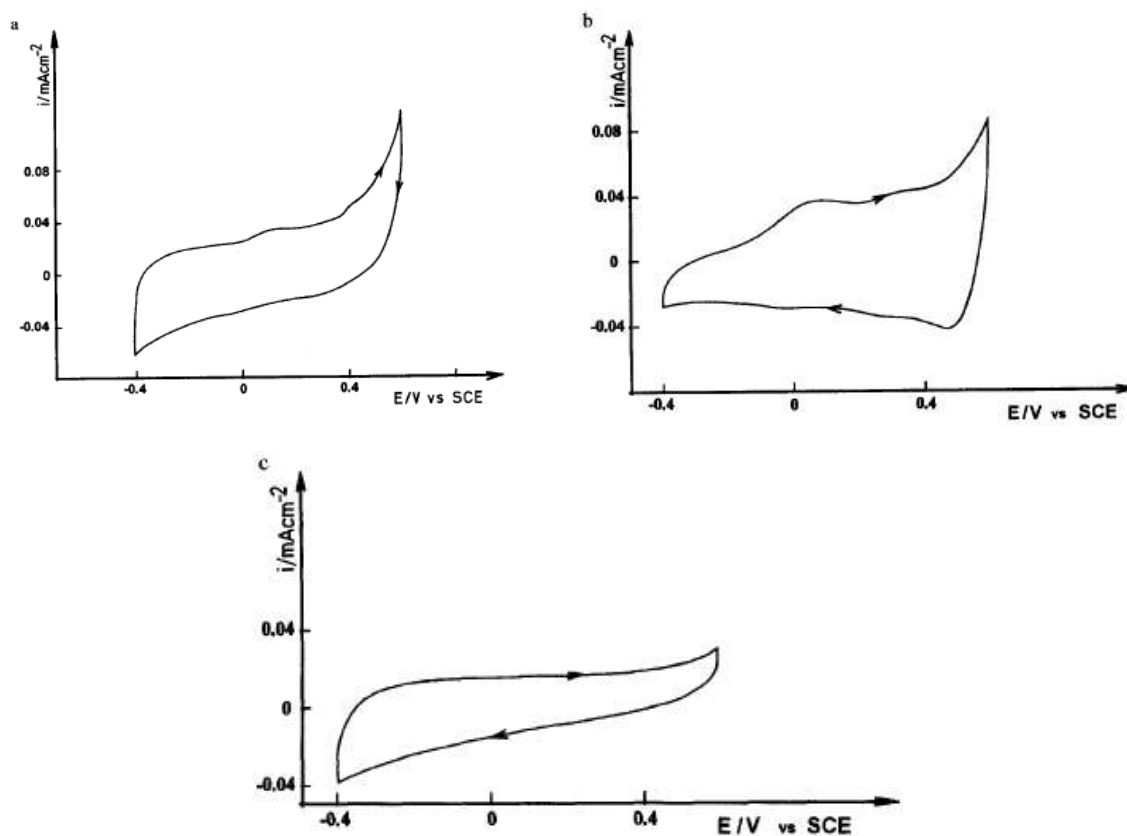


Figura 1.2.2.2b. Voltamperograma cíclico del compuesto (a) 2, (b) 3 y (c) 5 en 100 cm^3 NaOH (0.1 mol dm^{-3}): CH_3CN (70:30, v/v) en electrodo GC a 100 mVs^{-1}

En el compuesto $[\text{Co}(\text{creat})_2\text{Cl}_2]^{33}$ [*creat* = creatinina] (Figura 1.2.2.3a), investigaron el efecto del disolvente en la electroactividad del compuesto.

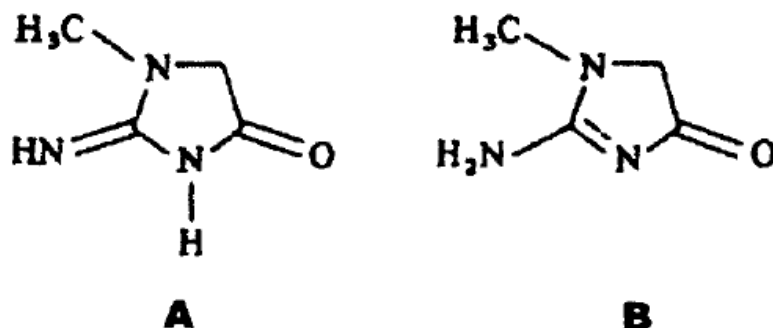


Figura 1.2.2.3a. Los dos diferentes conformeros de la creatinina

Tomaron los voltamperogramas cíclicos de los compuestos en diferentes disolventes: DMF, DMSO y el agua, en el análisis de los resultados, proponen que la electroactividad de las especies depende de la naturaleza de los disolventes. En DMF, se observa sólo un proceso de reducción de $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, sin embargo en DMSO, el comportamiento rédox del compuesto cambia con la velocidad y al mismo tiempo se observa el proceso de transferencia de dos electrones. Por otro lado, en solución acuosa el compuesto se descompone y produce el catión aquo. La figura 1.2.2.3b muestran los voltamperogramas cíclicos de los compuestos $[\text{Co}(\text{creat})_2(\text{DMF})_2]^{2+}$ en DMF y $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ en DMSO a diferentes velocidades respectivamente.

³³Parajo, B. S., Costa, N., Gonza, A. C., Lezbaro., Baran, E. J. *J. Coord. Chem.*, 55(9), 1009, **2002**

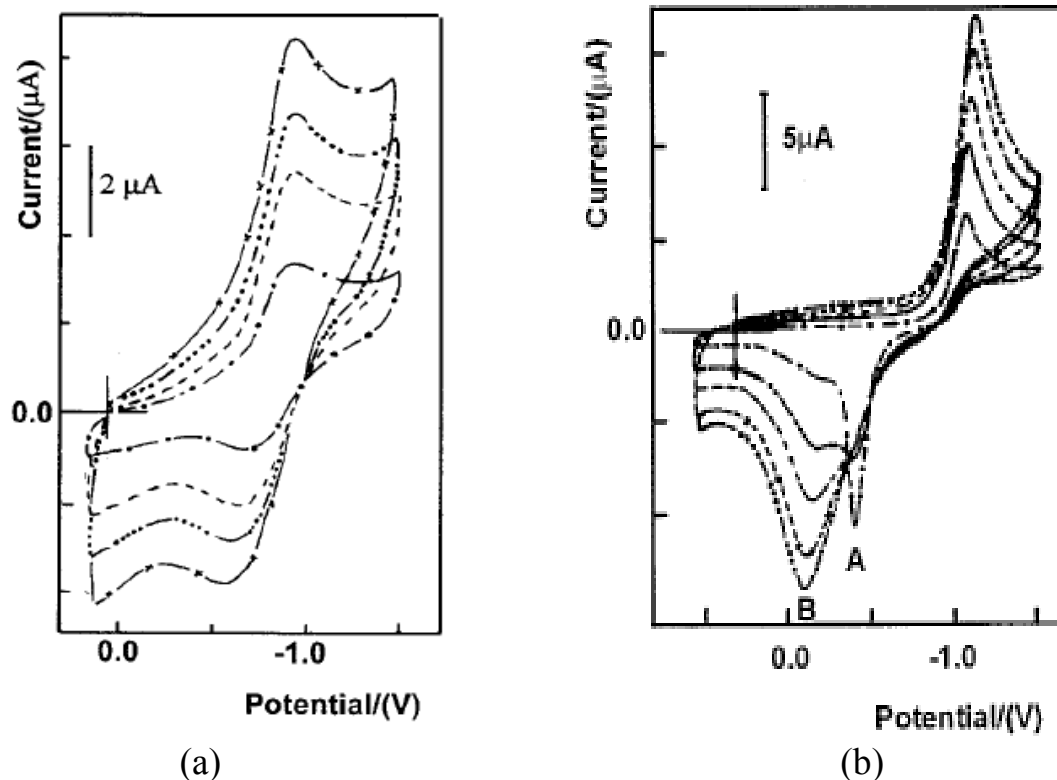


Figura 1.2.2.3b. (a) Los voltamperogramas cíclicos del $[\text{Co}(\text{creat})_2(\text{DMF})_2]^{2+}$ en DMF a diferente velocidades de (V s^{-1}): 0.1 (---); 0.3 (- · -); 0.5 (·····); 0.8 (- x-). (b) Los voltamperogramas cíclicos del $[\text{Co}(\text{creat})_2(\text{DMSO})_6]^{2+}$ en DMSO a diferente velocidades de (V s^{-1}): 0.1 (---); 0.3 (- · -); 0.5 (·····); 0.8 (- x-) y 1 (-·-·-)

Los voltamperogramas cíclicos de los compuestos $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PF}_6]_2$ ³⁴ $[\text{Co}(\text{L})(\text{P}(\text{MeO})_2)_2]$ (L = bis-6,6''-(α -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2',6'',2-tetrapiridina) (Figura 1.2.2.4) en solución acuosa de DMSO muestra una reducción reversible de cobalto(II) a -1.35 V con un electrodo de $\text{Ag}|\text{AgBF}_4$.

³⁴Marquez, V E., Anacona, J R., Barbarin, C. R. *Polyhedron*, 20, 1885, 2001.

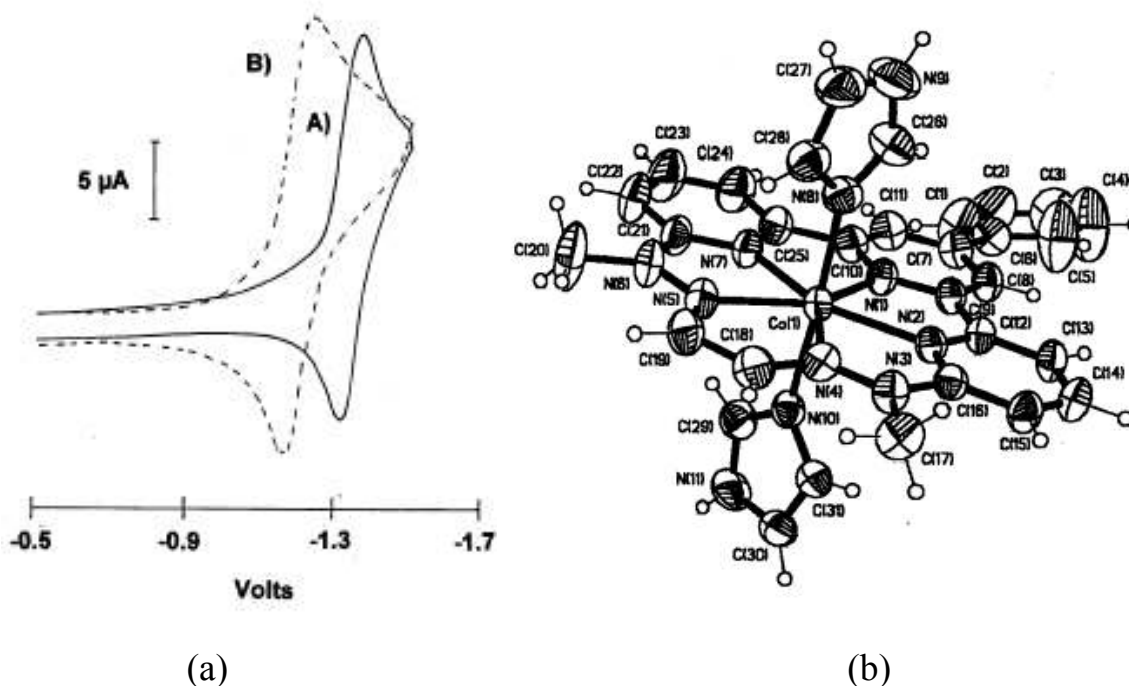


Figura 1.2.2.4. (a) Los voltamperogramas cíclicos del $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (a) y $[\text{Co}(\text{L})(\text{P}(\text{MeO})_2)_2]^{2+}$. (b) Diagrama ORTEP del $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

En el caso del compuesto de Co^{II} con el ligante benzilbistiosemicarbazona (LH_6)³⁵, el potencial estudiado fue en el intervalo de 0 a -2.5 V. Las señales de potencial se encontraron sólo en la región negativa. La voltamperometría cíclica de este compuesto de cobalto(II) se muestra en la figura 1.2.2.5 donde se observa una señal de reducción irreversible a -1.85 V y una señal catódica a -0.97 . En este caso, el estudio de la dependencia de los parámetros de las voltamperometrias en diferentes intervalos de velocidades de $25\text{--}800$ mV s^{-1} , muestra una relación lineal de i_{pc} de 61:2. El pico potencial muestra una dependencia pequeña con la velocidad. La proporción entre i_{pa} y i_{pc} es casi uno. Los resultados de este trabajo mostraron que el proceso del par redox fue un sistema *quasi* reversible controlado por la difusión. También se discuten

³⁵Cañadas, M., López-Torres, E., Martínez-Arias, A., Mendiola, M. A., Sevilla, M. T. *Polyhedron*, 19, 2059, 2000.

los valores potenciales que se desplazan con respecto de los estudios obtenidos del compuesto de cloruro de cobalto(II) en las mismas condiciones³⁶ debido al enlace que se presenta entre cobalto y cloro en este compuesto.

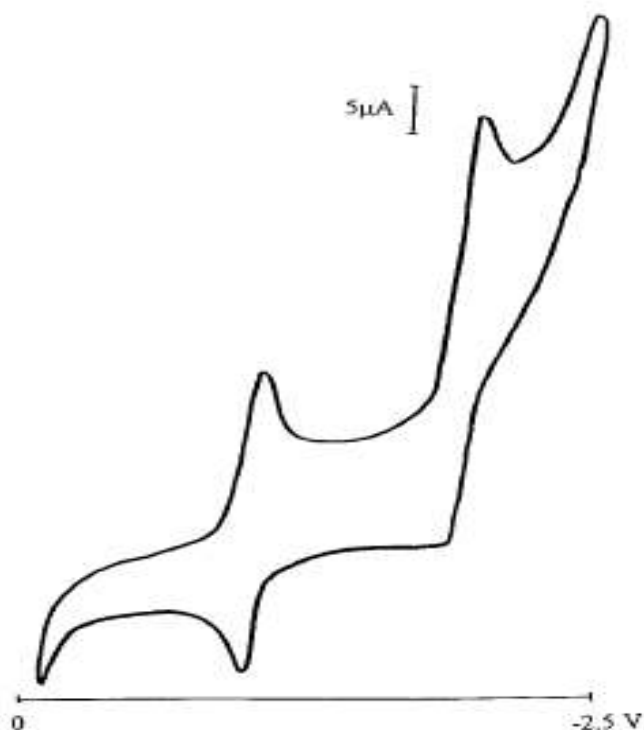


Figura 1.2.2.5. Los voltamperogramas cíclicos del compuesto de cobalto(II) con benzilbistiosemicarbazona a la velocidad = 100 ms⁻¹

Umasankar y sus colaboradores³⁷ sintetizaron varios compuestos (Figura 1.2.2.6b) de Co^{II} mononuclear *bis* quelato de [Co(RaaiR')₂(N₃)₂] (**3,4**) y binuclear mono quelato de [Co₂(RaaiR')(μ-(1)N₃)(μ-(1,1)N₃)₂] (**5, 6**) de la reacción entre [RaaiR' donde, aai = 1-alkilo-2-(arilazo)imidazoles, R = H (**a**), Me (**b**); R' = Me (1/3/5) y (2/4/6)] con Co(OAc)₂·4H₂O y NaN₃ en solución metanólica. Los rayos-X de estos compuestos muestran que el

³⁶Arquero, A., Mendiola, M. A., Souza, P., Sevilla, M. T. *Polyhedron*, 15, 1996.

³⁷Umasankar, R., Brojogopal, C., Mostafa, G., Cheng, J., Lu, T. H., Chittaranjan, S. *Polyhedron*, 22, 2587, 2003.

compuesto mono nuclear (**3b**) tiene una geometría octaédrica distorsionada y el compuesto binuclear (**5b**) es de geometría piramidal cuadrada distorsionada con puente de *azida*. Los voltamperogramas cíclicos de estos compuestos muestran (Figura 1.2.2.6a) altos valores potencial para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, hasta la reducción del ligante. Los valores de los potenciales se resumen en la tabla 1.2.1.

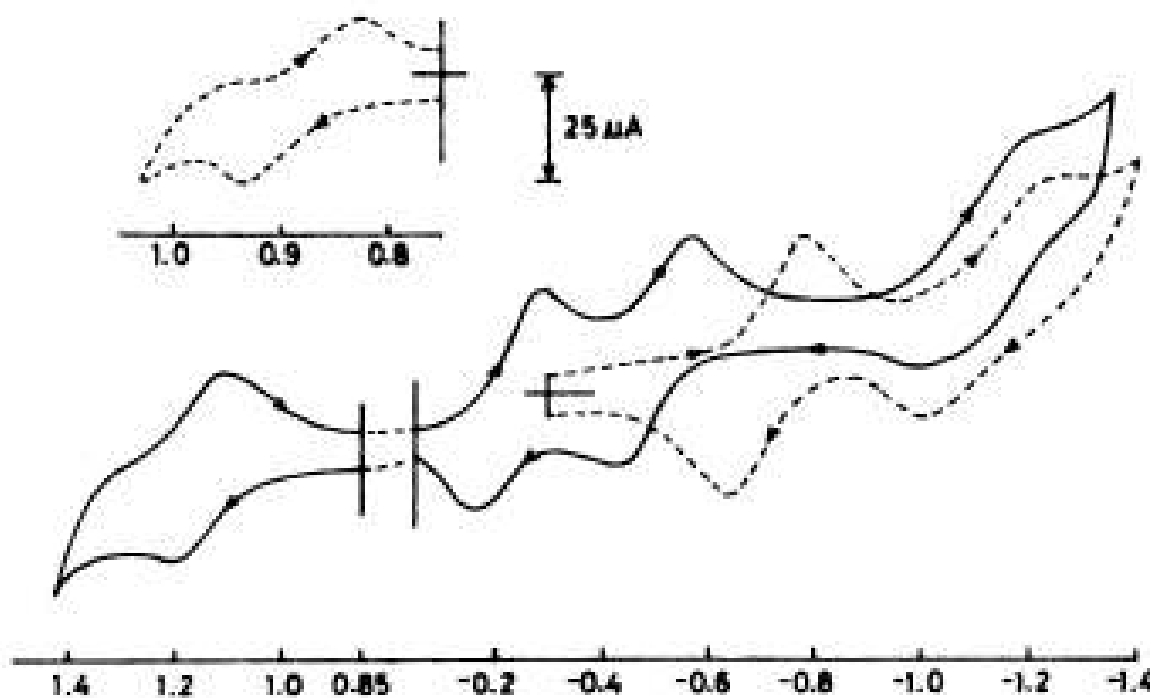


Figura 1.2.2.6a. Voltamperogramas cíclicos del $[\text{Co}(\text{HaaiMe})_2(\text{N}_3)_2]$ (—) y $[\text{Co}(\text{HaaiMe})\{(\mu-1)\text{N}_3\}\{(\mu-1,1)\text{N}_3\}_2]$ (-----) en acetonitrilo

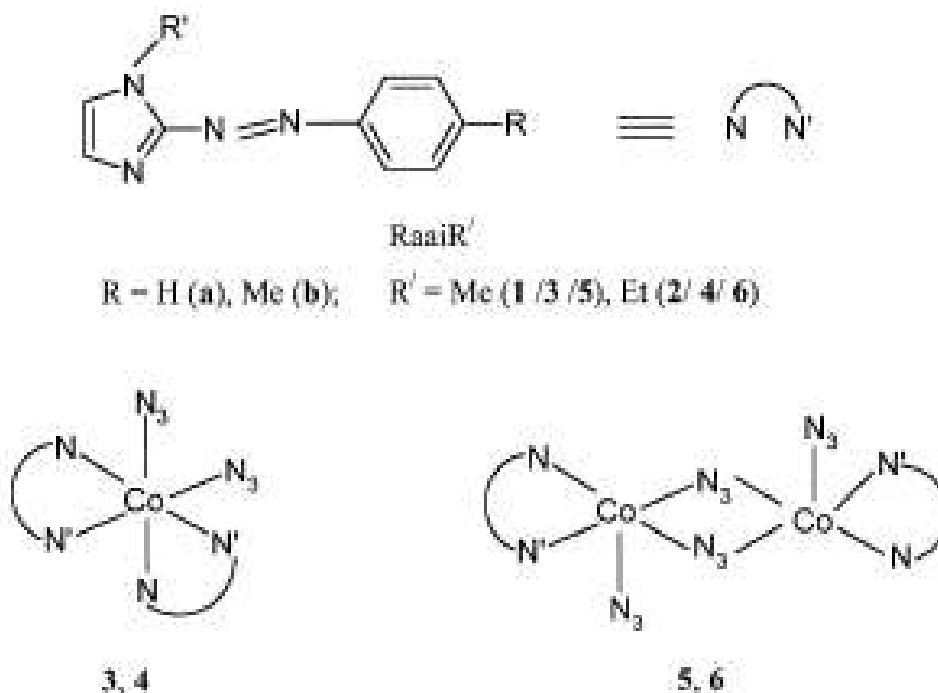


Figura 1.2.2.6b. Esquema de modo de coordinación de los compuestos

Tabla 1.2.1. Los valores de los potenciales de los compuestos $[\text{Co}(\text{RaaIR}')_2(\text{N}_3)_2]$ y $[\text{Co}_2(\text{RaaIR}')(\mu\text{-(1)}\text{N}_3)(\mu\text{-(1,1)}\text{N}_3)_2]$ [RaaIR' donde, aai = 1-alkilo-2-(arilazo)imidazoles, R = H, Me, R' = Me]

Compuesto	$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}, E^\circ$ (V)
$[\text{Co}(\text{HaaIME})_2(\text{N}_3)_2]$	1.17
$[\text{Co}(\text{MeaaiMe})_2(\text{N}_3)_2]$	1.12
$[\text{Co}(\text{HaaIEt})_2(\text{N}_3)_2]$	1.13
$[\text{Co}(\text{MeaaiEt})_2(\text{N}_3)_2]$	1.06
$[\text{Co}(\text{HaaIME})(\text{N}_3)_2]_2$	0.89
$[\text{Co}(\text{MeaaiMe})(\text{N}_3)_2]_2$	0.80
$[\text{Co}(\text{HaaIEt})(\text{N}_3)_2]_2$	0.81
$[\text{Co}(\text{MeaaiEt})(\text{N}_3)_2]_2$	0.75

1.3. QUÍMICA DE COORDINACIÓN DEL CROMO(III)

Dentro de la química de coordinación del cromo, los compuestos de cromo(III) son extensamente usados en estudios cinéticos, debido a su notable inercia química la cual es compatible con su nivel t_{2g} semilleno para una estructura octaédrica, las reacciones de sustitución y re-arreglo de ligantes son lentas³⁸. Los compuestos de coordinación del cromo(III) con el ligante tipo tetraaza macrociclo, *ciclam*, se han estudiado extensamente por las características propias del ión (inercia química³⁹, luminiscencia y variedad de estados excitados⁴⁰, etc.). La siguiente tabla 1.3.1 muestra algunos ejemplos de los compuestos de cromo con *ciclam* y sus propiedades físicas que se encuentran en la literatura.

Tabla 1.3.1. Compuestos de Cr^{III} con *ciclam*

Compuesto	Color	λ_{\max} nm ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	CH ₂ vib	Ref
<i>cis</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ⁺	Rojo oscuro	529(111) 404(106)	815 _w , 805 _m	41
<i>cis</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Br ₂] ⁺	Gris violeta	527(94) 408(72)		42
<i>cis</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)(OH) ₂] ⁺		547(84) 370(66)		40
<i>cis</i> -[Cr(H ₂ O) ₂ (<i>ciclam</i>)] ³⁺	Anaranjado	483(126) 370(38)		40
<i>cis</i> -[Cr(NCS) ₂ (<i>ciclam</i>)] ⁺	Rojo pálido	486(189) 368(101)	870 _s , 860 _m	40
<i>cis</i> -[Cr(ONO) ₂ (<i>ciclam</i>)] ⁺	Rojo café	481(134) 355(211)		40
<i>cis</i> -[Cr(N ₃) ₂ (<i>ciclam</i>)Cl ₂] ⁺	Rojo violeta	517(276) 400(144)		40
<i>cis</i> -[Cr(Me ₂ <i>ciclam</i>)Cl ₂] ⁺		559(123) 412(97)		43
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ⁺	Purpura	567(20) 404(30), 364(33)	804 _s	39

³⁸Vincent, J. B., *Polyhedron*, 20, 1, 2001.

³⁹Sosa-Torres, M. E., Tobe, M. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 427, 1986.

⁴⁰(a). Bang, E., Monsted, O., *Acta Chem. Scand.*, A36, 353, 1982; (b). Bang, E., Pedersen, E., *Acta Chem. Scand.*, A32, 833, 1978; (c). Chattopadhyay, T. K., Palmer, R. A., Listarten, J. N., Wyns, L., Gazi, D. M., *Acta Cryst.*, C48, 1756, 1992; (d). House, D. A., Hay, R. W., Ali, M. A. *Inorg. Chim. Acta.*, 72, 239, 1983.

⁴¹Poon, C. K., Pun, K. C., *Inorg. Chim. Acta.*, 19, 568, 1980.

⁴²Listarten, J.N., Palmer, R.A., Hemming, A.M. & Gazi, D. M. *Acta Cryst.*, C46, 396, 1990.

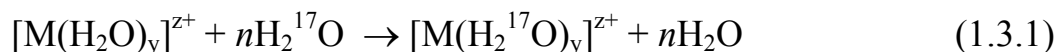
⁴³Swisher, R. G., Brown, G. A., Smierciak, R. C., Blinn, E. L. *Inorg. Chim. Acta.*, 20, 3947, 1981.

Generalmente los compuestos de coordinación de Cr^{III} son interesantes debido sus propiedades ópticas y foto físicas. En nuestro grupo de investigación se han publicado varios trabajos⁴⁴ sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de los compuestos de cromo con *ciclam*. También existen algunos trabajos⁴⁵ que describen las propiedades de fotocromismo de los compuestos de cromo(III) con *ciclam*, por ejemplo, el color del compuesto *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]₂[ZnCl₄] es verde morado mientras que el compuesto *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]Cl₂ es púrpura fuerte. El compuesto *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]₂[ZnCl₄] muestra un cambio de color, cuando se observa bajo una lámpara incandescente.

1.3.1. CINÉTICA DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III)

1.3.1.1. Cinética de la sustitución octaédrica

La velocidad de reacción para los compuestos de coordinación con geometría octaédrica se clasifica en cuatro⁴⁶ clases de acuerdo con los valores de la velocidad de reacción obtenidos para el intercambio de la molécula de agua coordinada, expresada en la ecuación (1.3.1).



Clase I. – El intercambio de moléculas de agua es muy rápido, la velocidad de reacción de primer orden es 10⁸ s⁻¹, en alguna reacción controlada por

⁴⁴(a). Solano-Peralta, A., Sosa-Torres, M., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 44, 168, **2000**; (b). Sosa-Torres, M. E., Zamorano-Ulloa, R., Gleason, R., Muños-Picone, E. *Molec. Phys. Rep.*, 5, 261, **1994**; (c). Flores Alamos M., Tesis Licenciatura, UNAM., México, **1998**.

⁴⁵Flores-Alamo, M., Sosa-Torres, M. E., Solano-Peralta, A., Escudero, R., Toscano, R. A., Castro, M., Camarillo, E., Hernández, J. M., Murrieta, H. *Inorg. Chim. Acta.*, 357, 4596, **2004**.

⁴⁶Huheey, J. E., Keiter, Ellen. A., Keiter, R. L. “*Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad*”, 4^o ed, Oxford University press, 581, **1997**.

difusión puede ser de 10^9 s^{-1} a 10^{11} s^{-1} . Normalmente son compuestos de los metales alcalino y alcalino térreos, los metales se caracterizan por tener carga pequeña y tamaño grande.

Clase II.– El intercambio de moléculas de agua es muy rápido, el intervalo de valores de la velocidad de reacción de primer orden es de 10^5 a 10^8 s^{-1} . En esta categoría se presentan los compuestos con los metales bivalentes y carga positiva, por ejemplo de Mg^{2+} , y las trivalentes con carga positiva como los lantánidos.

Clase III.– El intercambio de moléculas de agua es lento comparado con los de *Clase I* y *Clase II*, pero rápido en los valores absolutos. La velocidad de reacción de primer orden es de 1 a 10^4 s^{-1} . Normalmente los metales de transición con tres cargas positivas, estabilizados por la energía de estabilización del campo ligante (LFSE) caen en esta categoría.

Clase IV.–El intercambio de moléculas de agua es lento, la velocidad de reacción de primer orden es de 10^{-1} s^{-1} a 10^{-9} s^{-1} . Estos compuestos son inertes. Su tamaño es comparable con los de Clase III y se estabiliza por la energía del campo ligante. Los iones Cr^{3+} (d^3), Ru^{3+} (d^5 bajo *espín*) Pt^{2+} (d^8 bajo *espín*) y Co^{3+} son casos específicos.

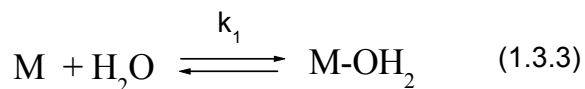
1.3.1.2. Mecanismo de sustitución en compuestos octaédricos

Las reacciones de sustitución en complejos octaédricos pueden llevarse a cabo por mecanismos *D* (disociativo), *I_d* (intercambio disociativo), *I_a* (intercambio asociativo) ó *A* (asociativo) y con frecuencia es difícil diferenciarlos porque la ley de velocidad en sí no permite efectuar distinciones. Considérese la sustitución de agua por el ligante L en condiciones neutras:

ANTECEDENTES



Si esta reacción se efectúa por un mecanismo disociativo (*D*), el primer paso es lento por la ruptura del enlace metal-agua y el segundo es la formación del enlace entre el metal y L:



La ley de velocidad que se obtiene de estas reacciones muestra una dependencia de [L], aunque se deriva de un mecanismo de disociación:

$$\text{velocidad} = \frac{-d[\text{M-OH}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{M-OH}_2] [\text{L}]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{L}]} \quad (1.3.5)$$

A concentraciones altas de L, $k_2[\text{L}] > k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$ y la ecuación (1.3.5) se simplifica a una forma independiente de [L]:

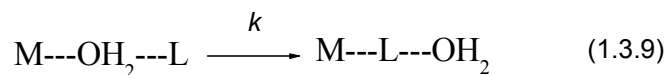
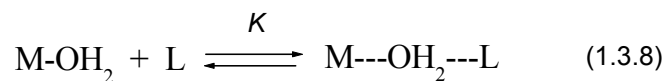
$$\text{velocidad} = k_{\text{obs}} [\text{M-H}_2\text{O}] \quad (1.3.6)$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{M-H}_2\text{O}] \quad (1.3.7)$$

Sin embargo, a concentraciones más bajas de L, tanto como H₂O compiten por M y la velocidad muestra dependencia de [L]. Por ejemplo, la reacción de SCN⁻ con un complejo de hematóporfirina Co^{III} puede describirse mediante las ecuaciones (1.3.6 y 1.3.7). Al graficar k_{obs} contra [SCN⁻], se observa la

ANTECEDENTES

dependencia esperada de la velocidad con respecto a $[\text{SCN}^-]$ para concentraciones pequeñas de SCN^- .



La ley de velocidad que se deriva de estas reacciones toma una forma similar a la ecuación (1.3.11) para un mecanismo D :

$$\text{velocidad} = \frac{kK[\text{M-OH}_2][\text{L}]}{K[\text{L}]} \quad (1.3.11)$$

Esta expresión se simplifica a $k_{\text{obs}} = kK[\text{L}]$ en condiciones de *seudo primer orden*. Además, la ley de velocidad no cambia cuando la formación del enlace adquiere más importancia que la ruptura del enlace (I_a). Como es imposible distinguir con certidumbre las leyes de velocidad para D , I_d , e I_a (cuando se conocen las constantes de velocidad y de equilibrio para los pasos individuales de reacción se comprende con mayor claridad), no resulta sorprendente que hayan existido considerables debates y controversias con respecto a los detalles mecanísticos de muchas reacciones de sustitución octaédrica. Pocas reacciones parecen adaptarse a las categorías limitantes D y A . De este modo, la mayor parte de los desacuerdos se refieren a los mecanismos I_d e I_a .

Debido a que los complejos de Co^{III} y Cr^{III} son inertes, sus reacciones de sustitución fueron de las primeras estudiadas ampliamente en el campo de los complejos octaédricos. La mayor parte de la evidencia apoya el mecanismo I_d

para la sustitución en complejos de Co^{III} . En primer lugar, hay poca dependencia de las velocidades de reacción con respecto a la naturaleza del ligante que entra. Si la formación de enlace tuviera importancia significativa, se esperaría lo opuesto. En la tabla 1.3.2 se presentan los datos para la reacción de anación del pentaminacuocobalto(III):



Tabla 1.3.2. Constantes de velocidad²⁰ para la reacción* de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ con X^{n-} en agua 45 °C y la reacción** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{m+}$ con H_2O

X^{n-}	$k (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ *	$k (\text{s}^{-1})$ **
NCS^-	1.3×10^{-6}	5.0×10^{-10}
H_2PO_4^-	2.0×10^{-6}	2.6×10^{-7}
Cl^-	2.1×10^{-6}	1.7×10^{-6}
NO_3^-	2.3×10^{-6}	2.7×10^{-5}
SO_4^{2-}	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-6}

Sólo se observa una variación muy pequeña de constantes de velocidad para diversos ligantes aniónicos X^{n-} . Es instructivo considerar también la reacción inversa a la ecuación (1.3.12) del complejo de Co^{III} . Si esta reacción es I_d , la fuerza del enlace M–X debe correlacionar con la velocidad de reacción, ya que la mayor parte de la energía de activación estará asociada con la ruptura del enlace. Según la tabla 1.3.2, la velocidad de reacción depende del tipo de enlace M–Y que se rompa. Los datos para grupos de entrada y grupos de salida proporcionan evidencia convincente de que se trata de un mecanismo disociativo, y esto es apoyado aún más por los argumentos estéricos. La reacción por la cual el agua reemplaza al Cl^- en $[\text{Co}(\text{NMeH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$ se lleva a

cabo 22 veces⁴⁷ más rápido que la misma reacción para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Los mayores requerimientos estéricos de la metilamina favorecen la disociación del ligante Cl^- . Si la reacción se llevara a cabo por una I_a o A , el orden de reacción sería el opuesto, debido a la repulsión estérica mayor del ligante de entrada que haría más lenta a la reacción. Por último, es conveniente observar que la ausencia de efecto *trans* (tan importante en la sustitución de los complejos cuadrados planos) en los complejos de Co^{III} , es congruente con un mecanismo disociativo. Hay cada vez más evidencia de que las reacciones de sustitución en complejos de Co^{III} no son características de los complejos octaédricos de metales de transición. Por otro lado, los primeros estudios de reacciones de sustitución para complejos de Cr^{III} , revelaron una dependencia fuerte de la velocidad de reacción con respecto a la naturaleza del grupo entrante,⁴⁸ lo que es congruente con el mecanismo I_a . Más recientemente se ha utilizado espectroscopía de resonancia magnética nuclear con oxígeno 17 a alta presión para obtener detalles mecanísticos acerca de reacciones rápidas y, como resultado, se han estudiado diversos iones complejos de metales de transición estables en agua. El parámetro de interés que permite obtener estos experimentos es el volumen de activación, ΔV , el cual es una medida del cambio de compresibilidad que se produce a medida que la reacción procede del estado basal al estado de transición. Los datos de la tabla 1.3.3 que se obtuvieron para el intercambio de disolvente con complejos de $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, muestran un ΔV positivo para Co^{3+} , pero valores negativos

⁴⁷Buckingham, D. A., Forman, B. M., Sargesan, A. M. *Inorg. Chem.*, 9, 1790, 1970.

⁴⁸Espenson, J. H. *Inorg. Chem.*, 8, 1554, 1969.

para Cr^{3+} , Rh^{3+} e Ir^{3+} , lo que sugiere una mecanismo I_d para el ion cobalto, pero de tipo I_a para los iones cromo, rodio e iridio.⁴⁹

Tabla 1.3.3. Volúmenes¹³ de activación para intercambio de disolventes en $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$

M	$\Delta V, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Co^{3+}	+1.2 (300 K)
Cr^{3+}	-5.8 (298 K)
Rh^{3+}	-4.1 (308 K)
Ir^{3+}	-3.2 (344 K)

En la tabla 1.3.4 se muestran los datos para reacciones de intercambio de agua en los iones tripositivos hexaacua de la primera serie de los metales de transición. Se ve un incremento general de volúmenes de activación al desplazarse a través de la tabla periódica desde Ti^{3+} hasta Fe^{3+} . De hecho, el valor para Ti^{3+} se aproxima al que se predice para un mecanismo A .⁵⁰

Tabla 1.3.4. Volúmenes de activación para el intercambio de agua en complejos hexaacua de los iones de metales de transición de la primera fila¹⁷

M	$\Delta V, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Ti^{3+}	-12.1
V^{3+}	-8.9
Cr^{3+}	-9.6
Fe^{3+}	-5.4

⁴⁹(a). Hugi, A. D., Helm, L., Merbach, A. E. *Inorg. Chem.*, 26, 1763, **1987**; (b). Xu, F. C., Krouse, H. R., Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.*, 24, 267, **1986**; (c). Swaddle, T. W., Merbach, A. E. *Inorg. Chem.*, 20, 4212, **1981**.

⁵⁰Hugi, A.D., Helm, L., Merbach, A. E. *Inorg. Chem.*, 26, 1038, **1986**.

La tendencia puede considerarse como un cambio gradual de fuertemente asociativo a moderadamente asociativo. Se han efectuado estudios similares con resonancia magnética nuclear en reacciones de intercambio de disolvente para iones divalentes de los metales de transición, $[M(H_2O)_6]^{2+}$. En estos experimentos, los volúmenes de activación indican un cambio de I_a a I_d a lo largo de la primera fila, es decir, los mecanismos⁵¹ disociativos son más importantes para Ni^{2+} que para Fe^{3+} . Como los volúmenes de activación también incluyen cambios de volumen en disolventes y reactivos, la interpretación no siempre es sencilla, y algunas personas consideran que se ha exagerado la capacidad de este método. Por ejemplo, Langford⁵² y Swaddle⁵³ han presentado opiniones opuestas al respecto. Indudablemente, la vía I_a es más común para la sustitución octaédrica de lo que se pensaba.

1.3.1.3. Hidrólisis de los compuestos de cromo(III)

Normalmente la descomposición del compuesto en la solución acuosa y su velocidad se puede describir⁵⁴ como lo siguiente,

$$-\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = k[\text{complejo}] \quad (1.3.13)$$

Donde k significa la constante de velocidad en una cinética de *pseudo primer orden*. En la solución acuosa existe tres posibles formas de descomposición: (a) Catalizado por ácido (H^+); (b) Catalizado por base (OH^-); (c) El ataque de la molécula de agua sin catalizarlo. Cuando pasa todos los tres procesos la constante k sería lo siguiente,

⁵¹Lincoln, S. F., Hounslow, A. M., Boffa, A. N. *Inorg. Chem.*, 25, 1038, 1986.

⁵²Langford, C. H. *Inorg. Chem.*, 18, 3288, 1979.

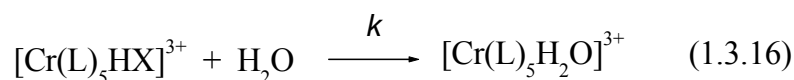
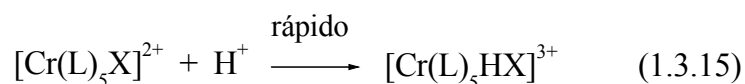
⁵³Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.*, 19, 3202, 1980.

$$k = k_H [H^+] + k_{OH} [OH^-] + k_0 \quad (1.3.14)$$

donde, k_H se representa la constante de velocidad de la hidrólisis catalizada por ácido, k_{OH} se representa la constante de velocidad de la hidrólisis catalizada por base $[OH^-]$ y k_0 se representa la constante de velocidad de la hidrólisis espontánea.

1.3.1.4. Hidrólisis de los sistemas de cromo(III) influenciadas por ácidos

En esta sección se analiza algunas hidrólisis catalizadas por medio ácido que se encuentran en la literatura. Como por ejemplo, en los complejos de cromo(III) con grupos de F^- , NO_2^- , N_3^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_2^-$, CN^- y CH_3COO^- que se coordinan al ion metálico, se observó⁵⁵ un aumento de velocidad de reacción en función de concentración del ion hidronio $(H_3O)^+$ y la ley de velocidad de reacción se construye por ambas formas, dependiente de ácido e independiente de ácido. La velocidad de hidratación dependiente de ácido se describe por reacciones como:



En un estudio⁵⁶ sobre la acuación de los compuestos de $[Cr(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ y $Cr(NH_3)_5N_3^{2+57}$, se muestran valores bajos de entalpía de activación debido a la ganancia de calor por la adición de protones al metal. En el caso de la

⁵⁴Mabey, W., Mill, T. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 383, **1978**.

⁵⁵“MTP International Review of Science-Inorganic Chemistry”, Series One, Vol. 9, 231, **1972**.

⁵⁶Matts, T. C., Moore, P. *J. Chem. Soc., A*, 219, **1969**.

⁵⁷Staples, P. *J. Chem. Soc., A*, 2731, **1968**.

hidratación catalizada por ácido^{58,59} de los compuestos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{en}]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ONO}]^{2+}$, se observaron reacciones de primero y segundo orden en concentración de $[\text{H}^+]$. El intercambio de agua en medio ácido del compuesto $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ fue un caso inusual: aunque los grupos cianuro pudieron sustituirse por moléculas de agua, sin embargo el grupo nitrosilo se resiste⁶⁰ a la sustitución. Eso indica que el grupo saliente sí muestra un efecto considerable a la hidrólisis.

Las reacciones de sustitución que se efectúan en solución acuosa, con frecuencia pueden acelerarse mediante la presencia de un ácido o una base. Si el grupo de salida coordinado (X) tiene pares solitarios que puedan interaccionar con H^+ , o iones metálicos como Ag^+ o Hg^+ , el enlace M–X se debilita facilitando así la pérdida de X.

La hidrólisis ácida de los compuestos octaédricos de cromo(III) de los quelatos del tipo fenilo han llamado mucho la atención en varias investigaciones debido a que la influencia del efecto estérico y electrónico alteran la velocidad de la reacción.⁶¹ Con el objetivo de analizar la reactividad de los compuestos de cromo, en el presente trabajo vamos a referir los trabajos encontrados en la literatura sobre la hidrólisis ácida o básica de compuestos de coordinación con cromo(III). Se encuentran algunos estudios sobre la hidrólisis tanto en medio básico como ácido junto con reacciones de

⁵⁸Wakefield, D. K., Schapp, W. B. *Inorg. Chem.*, 8, 512, 1969.

⁵⁹Matts, T. C., Moore, P. *J. Chem. Soc., A*, 1997, 1969.

⁶⁰(a). Burgess, J., Goodman, B. A. Raynor, J. B. *J. Chem. Soc., A*, 501, 1968; (b). Bustin, D. D. I., Earley, J. E., Vlcek, A. A. *Inorg. Chem.*, 8, 2062, 1969.

⁶¹(a). Frank, M. J., Huchital, D. H. *Inorg. Chem.*, 11, 776, 1972; (b). Kallen, T. W. *Inorg. Chem.*, 17, 2687, 1975; (c). Stiger, H., Harris, G. H., Kelm, H., Bunsen-Ges, B. *Phys. Chem.*, 74, 262, 1970; (d). Banerjea, D., Chaudhuri, D. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, 1974; (e). Plumb, W., Harris, G. H. *Inorg. Chem.*, 3, 542, 1964; (f). Tekut, T. F., Holwerda, R. A. *Inorg. Chem.*, 33, 5254, 1994; (g). Chatterjee, C., Banerjea, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 3354, 1968; (h). Sai, T. S. C., Anipindi, N. R., Subbiah, V., Pandit, M. W. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 364, 1990.

intercambio protónico de los compuestos de cromo-*ciclam*⁶². Chatterjee y colaboradores⁶³ encontraron resultados interesantes sobre la aciación del $[\text{Cr}(\text{cida})(\text{pic})]^-$ [*cida* = *N*-(*o*-carboxifenil)iminodiacetato, *pic* = picolinato) en ácido perclórico. La figura 1.3.1.1 muestra los cambios en espectros de UV-Vis de este compuesto a diferentes temperaturas.

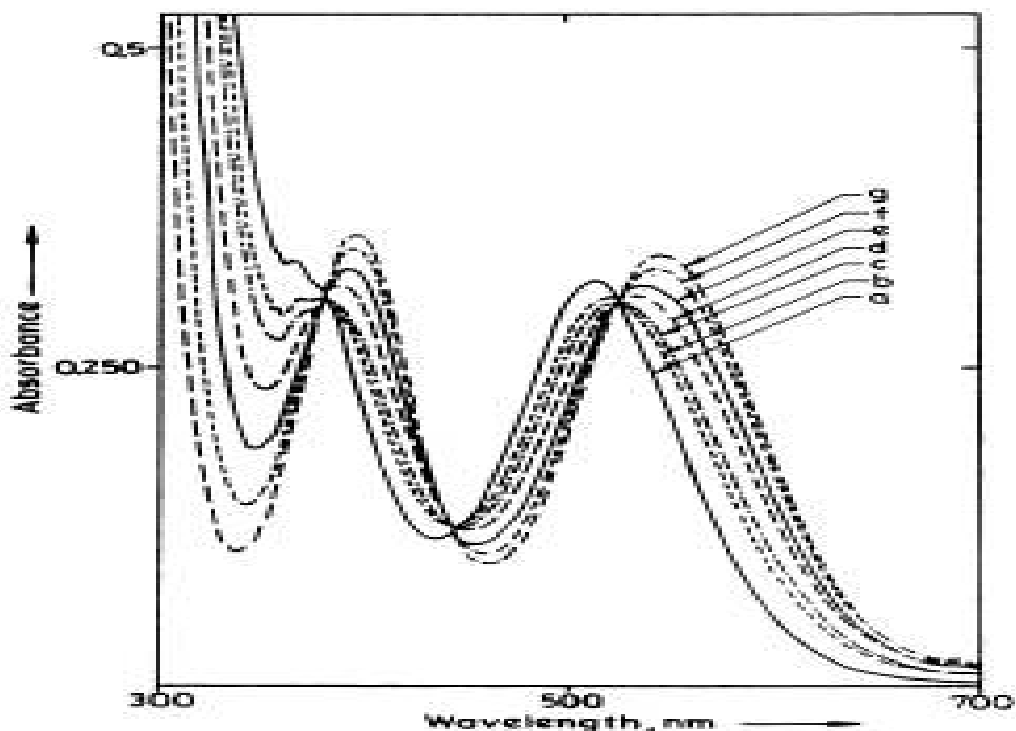


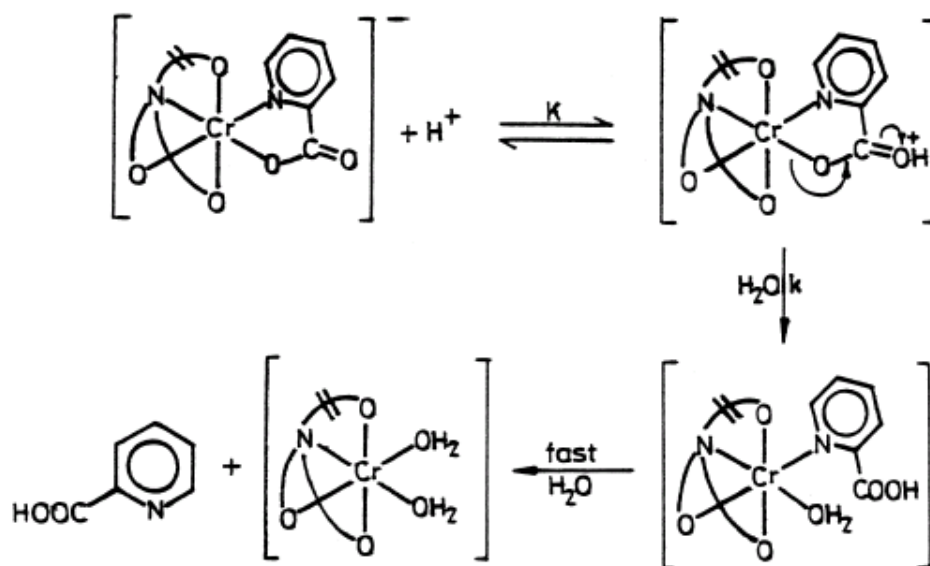
Figura 1.3.1.1. Cambios en espectro de UV-Vis, durante la aciación del $[\text{Cr}(\text{cida})(\text{pic})]^-$ ($0.004 \text{ mol dm}^{-3}$) en $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ después de (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 70, (e) 120, (f) 240 y (g) 500 minutos

En este trabajo encontraron que la fuerza ácida afecta la velocidad de la aciación: cuando aumenta la concentración aumenta la velocidad de reacción. También obtienen un mecanismo (Figura 1.3.1.2) con el valor de la constante de velocidad para *pseudo primer orden*. El valor de la constante de velocidad

⁶²(a). Dawson, B., House, D. A., *Inorg. Chem.*, 16, 1354, 1977; (b). House, D. A., Robinson, W. T. *Inorg. Chim. Acta*, 141, 211, 1988.

⁶³Chatterjee, C., Stephen, M. *Polyhedron*, 20, 2917, 2001.

para esta acuación es $k_0 = 0.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y el parámetro de activación $\Delta H^* = 85.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -40.5 \text{ JK mol}^{-1}$.

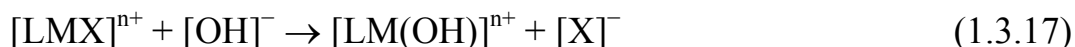


Scheme A.

Figura 1.3.1.2. Mecanismo propuesto para la acuación de $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}]^{2-}$

1.3.1.5. Hidrólisis de los sistemas de cromo(III) influenciadas por base

Las reacciones de hidrólisis catalizadas por base de ciertos complejos octaédricos y su ley de velocidad se establecieron en 1927⁶⁴ y el mecanismo aceptado actualmente se propuso por primera vez en 1937⁶⁵. En su forma más simple, la reacción puede representarse estequiométricamente como:



Una característica importante de esta reacción es la alta reactividad del complejo en presencia de la base. Esto en principio parece contradecir el

⁶⁴Brosted, J. N., Livingston, R. J., *Amer. Chem. Soc.*, 49, 435, 1927.

⁶⁵Garrick, F. J., *Nature*, 139, 507, 1937.

comportamiento general de complejos octaédricos, donde las velocidades de reacciones de sustitución en complejos de metales de transición no son muy sensibles a la naturaleza del grupo entrante. Esta reacción requiere de la presencia en el complejo de, por lo menos, un grupo NH₃ o un ligante amino primario o secundario y es más marcado cuando el ion metálico central es Co^{III} o Ru^{III}.

La expresión⁶⁶ de velocidad tiene la siguiente forma en solución acuosa:

$$\frac{d(\text{complejo})}{dt} = k_{ac}(\text{complejo}) + k_{OH}(\text{complejo})(OH^-) \quad (1.3.18)$$

k_{ac} significa acuación espontánea y puede dominar la cinética o no aportar ninguna contribución significativa, dependiendo de las magnitudes relativas de k_{ac} y k_{OH} y el intervalo de pH en donde se realice el estudio.

El mecanismo más aceptado para reacciones de hidrólisis básica para cobalto(II) es el disociativo^{64a}, que se discute a continuación. En el caso del cromo(III), aunque se ha propuesto un mecanismo disociativo, aún se requiere más estudios para tener la certeza sobre el mecanismo.

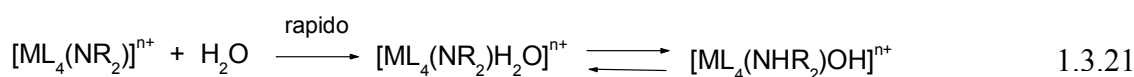
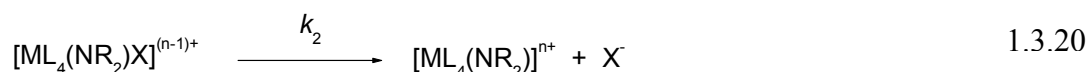
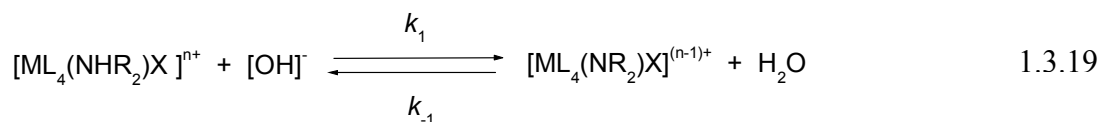
1.3.1.6. Mecanismo disociativo

En este mecanismo, el hidróxido funciona como base y no como nucleófilo, removiendo el protón de un ligante amino NHR₂, generando de este modo especies amido lábiles, es decir, como se muestra en las ecuaciones 1.3.18, 1.3.19 y 1.3.20. La hipótesis de activación por un mecanismo de tipo

⁶⁶(a). Tobe, M. L. "Advance in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms-Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Vol. 2, Academic Press, London, 1983; (b) Marangoni G., Panayotou, M., Tobe M. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1973; (c). Ahmed E., Tobe M. L.,

ANTECEDENTES

disociativo es la más aceptada, al menos en el caso del Co^{III} . No obstante en el caso del mecanismo estequiométrico⁶⁷, se ha propuesto un mecanismo de tipo *D* para algunos substratos, mientras que en otros se propone uno de tipo *I_d*.



La diferencia entre ambos mecanismos, es que en el tipo *D* existe un intermediario con tiempo de vida media lo suficientemente grande para que haya perdido la memoria de su origen. La explicación del mecanismo propuesto propone la formación de especie amido, por medio de la desprotonación del complejo amínico. Estas especie amido (por su capacidad de donación- π) tienen un gran poder labilizador lo que les permite estabilizar el estado de transición que lleva a un intermediario pentacoordinado.

La ley de velocidad observada de acuerdo al análisis de las reacciones (1.3.19, 1.3.20, 1.3.21) con la aproximación del estado estacionario a las especies amido, será:

$$-\frac{d(\text{complejo})}{dt} = k_{ac}(\text{complejo}) + \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [(\text{complejo})(\text{OH}^-)] \quad 1.3.22$$

Inorg. Chem., 13, 2956, 1974; (d) Lichtig, J., Sosa-Torres, M. E., Tobe, M. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 581, 1984.

⁶⁷Langford, C. H., Gray, H. B. “*Ligand Substitution Processes*”, W. A. Benjamin, New York, 1965.

donde $k_{OH} = k_1k_2/(k_{-1}+k_2)$. En los casos donde hay n protones equivalentes, la expresión toma la forma $k_{OH} = nk_1k_2/(k_{-1}+k_2)$, sin embargo, en el caso más común el sustrato posee un número n de conjuntos de protones no equivalentes, cada uno de éstos puede contribuir a la formación de especies amido y la expresión se modifica entonces de la siguiente manera:

$$k_{OH} = \sum n^i k_1^i k_2^i / (k_{-1}^i + k_2^i) \quad (1.3.23)$$

En algunos estudios⁶⁸ de hidrólisis de los compuestos de cromo(III) existen en la literatura, se observa que aunque la reacción se lleva en medio ácido, la velocidad de acuación no depende de la concentración de los iones $[H^+]$. En seguida se describe la sustitución del ion cloruro por una molécula de agua o ion hidróxido del compuesto $[Cr(RNH_2)_5Cl][(ClO_4)_2]$ ⁶⁸, (donde $R = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ y $n-C_4H_9$). A pH menos de 7, la reacción fue independiente de ácido, para valores altos de pH, la velocidad esta inversamente relacionada con la acidez. Para la reacción dependiente del pH, el valor ΔS^\ddagger fue más alto con respecto a la reacción independiente de pH. En ambos casos, el paso que determina la velocidad se explica como un mecanismo disociativo. Un ejemplo más de este tipo de hidrólisis se encuentra en nuestro grupo de investigación en la cinética de acuación del compuesto $[Cr(picdien)Cl][ZnCl_4]$ ⁶⁹ [*picdien* = 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonane] en solución acuosa de ácido nítrico. La constante de velocidad [complejo] = $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, fue independiente de la concentración del ácido en un intervalo de $0.10 < [H^+] < 0.001 \text{ mol dm}^{-3}$. Es muy importante mencionar que los

⁶⁸Parris, M., Wallace, W. J. *Can. J. Chem.*, 47, 2257, 1969.

⁶⁹Ugalde-Saldivar, V, Luna-Canut, M. A., Sosa-Torres, M. E., Rosales-Hoz, M. J., Toscano, R. A, Tobe, M. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3629, 1990.

constantes de velocidad para la hidrólisis básica más bien la sustitución de $[\text{OH}^-]$ en los compuestos de cromo(III) con aminas⁷⁰, son más grandes que con los ligantes del tipo no amina. No existe ningún estudio sobre la hidrólisis de los sistemas de cromo(III)–piridina como antecedente, pero podemos mencionar algunos casos de los compuestos de cobalto(II)⁷¹ con piridinas y piridinas sustituidas. El valor de la constante de velocidad para estos sistemas es varias veces más grande que con aquellos que no las tienen, esto quiere decir que la sustitución del grupo piridina tiene un efecto importante en la cinética del sistema del cromo(III).

1.3.2. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III)

Los estados de oxidación más común y estables del cromo son +2, +3 y +6. Las especies del cromo(III) con estado de oxidación +4 y +5 se conocen como intermediarios en el proceso de oxidación–reducción, pero estas especies no son estables con respecto de Cr^{3+} y Cr^{6+} . El estado de oxidación más estable de todos es el Cr^{3+} . Los potenciales de rédox de los sistemas $\text{Cr}^0/\text{Cr}^{\text{III}}$ y $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ fueron investigados por primera vez usando las celdas electroquímicas por Forbes⁷² y Grube.⁷³ Después de ellos, varias investigaciones mostraron los potenciales rédox del sistema de cromo(III)⁷⁴. En el año 1992, Dirk⁷⁵ y sus colaboradores encontraron los potenciales de rédox del sistema de cromo(III)

⁷⁰Bedel, S. A., Martell, A.R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 7909, 1985.

⁷¹Pickens, S.R., Martell, A. R., *Inorg. Chem.*, 19, 15, 1980.

⁷²Forbes, G. S., Richter, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1140, 1917.

⁷³(a). Grube, G., Schlechter, L. *Z. Elektrochem.*, 32, 178, 1926; (b). Grube, G., Breitingner, G. *Ibid.*, 33, 112, 1927.

⁷⁴Latimer, W.M. “*Oxidation Potentials*”, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 245, 1952.

⁷⁵Guldi, D., G., Wasgestian, F. Meyerstein, D. *Inorg. Chim. Acta.*, 194, 15, 2001.

con derivados del *ciclám*. La tabla 1.3.5 se muestra los potenciales estándares y formales del proceso rédox del sistema de Cr^{III}.

Tabla 1.3.5. Los valores de potenciales estándares y formales del proceso rédox del sistema de Cr^{III} que se encuentra en la literatura

Proceso	Condición	Potencial (V)	Ref
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	NaClO ₄ , (1 M) SCE	-0.41	76
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	NaClO ₄ , (1 M) SCE	-0.50	77
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	NaClO ₄ , (1 M) SCE	-0.655	78
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	NaClO ₄ , (2 M) SCE	-0.637	77
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	NaClO ₄ , (3 M) SCE	-0.632	77
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	NaCl, (1 M) NHE	0.429	79
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	KCl, (1 M) SCE	-1.389	80
Cr ^{III} _(ac) /Cr ^{II}	KCl, (0.1 M) SCE	-1.415	81

También se compararon los potenciales rédox del sistema de cromo(III) con *ciclám*. En la siguiente tabla (Tabla 1.3.6) se muestran los valores de los potenciales de ambos casos. En este trabajo se prepararon los compuestos de cromo(III) de $trans-[Cr(tmc)X_2]^{n+}$ ($tmc = 1,4,8,11$ -tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclododecano, X = F, Cl, Br, H₂O, OH, NO₃) y se determinaron los potenciales rédox del sistema de cromo(III) en todos los casos. Los valores de los potenciales de los compuestos de cromo(III) con *tmc* fueron 1.1 ± 0.1 V más positivos que de los respectivos compuestos de *ciclám*.

⁷⁶Deltombe, E., Dezoubou, N., Pourbaix, M. "Chromium in Atlas Déquilibres Electrochimiques a25° C", Gauthier-Villars, Paris, 256, 1963.

⁷⁷Milazzo, G., Caroli, S. "Tables of Standard Electrode Potentials", Wiley, New York, 258, 1978.

⁷⁸Dellien, I., Hall, F. M., Hepler, L. G. *Chem. Rev.*, 76, 283, 1976.

⁷⁹Zielinska-Ignaciuk, M., Galus, Z. *J. Electroanal. Chem.*, 50, 41, 1974.

⁸⁰Hume, D. N., Kolthoff, I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1897, 1943.

⁸¹Yamada, A., Tanaka, N. *Anal. Chem.*, 45, 167, 1973.

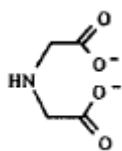
Tabla 1.3.6. Los potenciales rédox de los compuestos de $trans-[Cr(ciclam)X_2]^{n+}$ y $trans-[Cr(tmc)X_2]^{n+}$

X	$trans-[Cr(ciclam)(X)_2]^{n+}$		$trans-[Cr(tmc)(X)_2]^{n+}$	
	$E_{rédox}$ (V)	$E_{ox}-E_{red}$ (V)	$E_{rédox}$ (V)	$E_{ox}-E_{red}$ (V)
(H ₂ O) ₂	-0.900	0.110	+0.250	0.080
(H ₂ O)(OH)	-0.960	0.150	+0.115	0.080
(F) ₂	-0.970	0.250	+0.045	0.080
(Br) ₂	-0.975	0.090		
(Cl) ₂	-0.985	0.090	+0.020	0.080
(OH) ₂	-1.048	0.170	+0.020	0.080
(CN) ₂	-1.360	0.230		

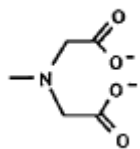
La metilación sobre los nitrógenos del *ciclam* produjo un cierto efecto en sus propiedades electroquímicas. Se han reportado⁸² en la literatura los estudios electroquímicos de los compuestos de cromo(III) con varios ligantes tri y hexadentados de aminocarboxilatos: IDA (*iminodiacetato*), MIDA (*metiliminodiacetato*), EIDA (*etiliminodiacetato*), *n*-PIDA (*n-propiliminodiacetato*), *n*-VIDA (*n-butyliminodiacetato*), EDTA (*etilindiamintetraacetato*), 1,3-PDTA (*1,3-diamintetraacetato de propano*), CyDTA (*1,2-diamintetraacetato de ciclohexano*), EDDDA (*N,N'-diacetato-N,N'-dipropiobnato de etilindiamin*), MED3A (*N,N',N''-triacetato de N-metiletalindiamin*).

⁸²Hecht, M., Schultz, F. A., Speiser, B. *Inorg. Chem.*, 35, 5555, 1996.

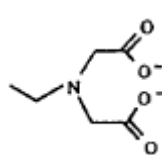
ANTECEDENTES



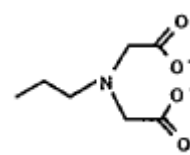
IDA



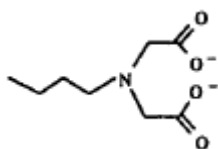
MIDA



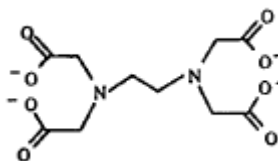
EIDA



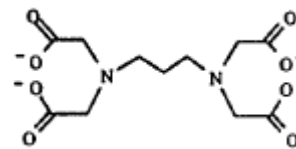
n-PIDA



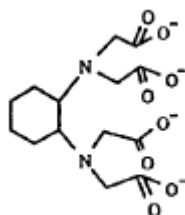
n-BIDA



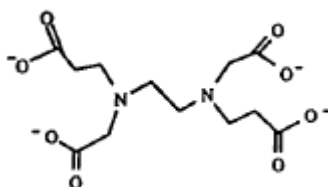
EDTA



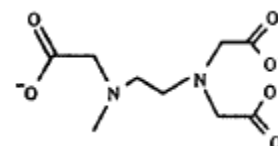
1,3-PDTA



CyDTA



EDDDA



MED3A

En este trabajo se mostró que la estabilidad electroquímica depende de la composición y de la posición espacial de los átomos donares en los complejos de dos aminas, cuatro donadores carboxilatos (N_2O_4) y dos aminas, un acuo, tres donadores carboxilatos (N_2O_3O'), en los cuales los átomos nitrógenos están coordinados en posición *cis*, se muestran el proceso de la reducción reversible a $E_{pc} = -1.4$ y $E_{pc} = -1.2$ V vs SCE respectivamente. Por otro parte, en los complejos *trans* de $Cr(MIDA)_2^-$ ($MIDA^{2-} = N$ -diacetatometilamina) (Figura 1.3.2.1) se presenta el proceso de reducción *quasi* reversible con el valor de potencial de pico Cr^{III}/Cr^{II} , $E_{pc} = -1.4$ V.

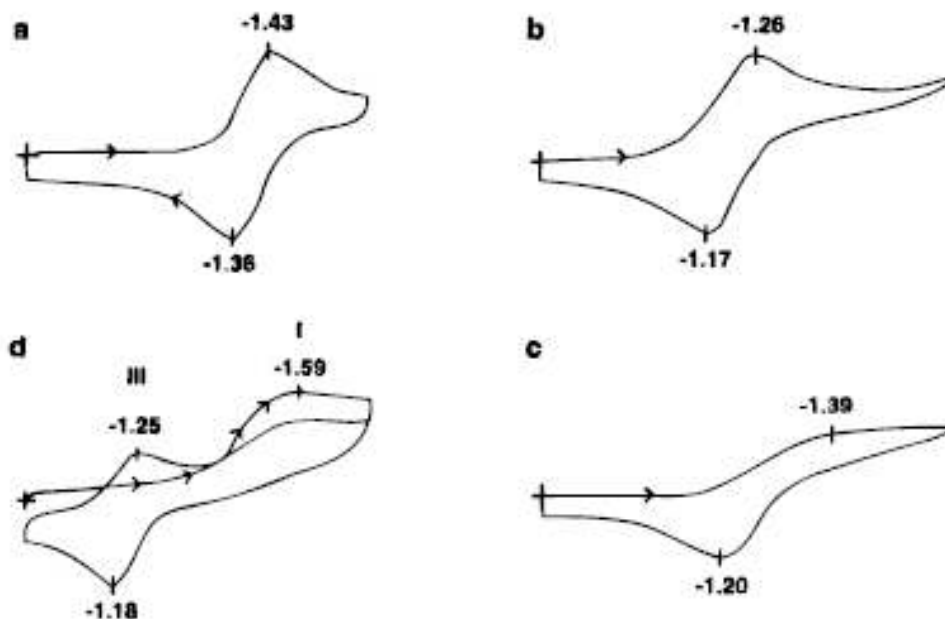


Figura 1.3.2.1. Voltamperogramas cíclicos de reducción. (a) 1 mM Cr(IDA)₂ a $v = 5.12 \text{ V s}^{-1}$. (b) 2 mM Cr(CyDTA)(H₂O)⁻ a $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$. (c) 2 mM Cr(CyDTA)(H₂O)⁻, $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$. (d) 1 mM Cr(MIDA)₂ a $v = 5.12 \text{ V s}^{-1}$

La diferencia de los valores del potencial rédox de los compuestos *cis* y *trans* se explica por la participación del efecto de distorsión Jahn–Teller en la geometría de estos compuestos, en el proceso de reducción de Cr^{II}. Un ejemplo más del estudio electroquímico de un sistema de cromo(III) que se encuentra en la literatura es el caso del compuesto de [Cr(*bpb*)Y]²⁺·XH₂O⁸³ (X = Cl, H₂O, O₂CMe y CN, *bpb* = 1,2-*bis*(piridina-2-carboxamido)). El proceso de oxidación del cromo(III) en todos los casos, excepto cuando X = CN⁻, es un proceso reversible, el intervalo de potenciales varía desde 0.28 V hasta 0.80 V vs Fc⁺–Fc. En el caso del cianuro fue un proceso *quasi* reversible con un valor del potencial de reducción de –1.97 V. En la tabla 1.3.7 se resume los

⁸³Leung, W. H., Xiang, M. J., Wing-Wah, V. Y., Che, C. M., Poon, C. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1071, **1991**.

valores potenciales de los compuestos de Cr^{III} con los ligantes aminocarboxilatos.

Tabla 1.3.7. Datos electroquímicos de los compuestos de cromo(III) con los ligantes aminocarboxilatos

Ligante	$E1^\circ$, V	$E2^\circ$, V	Ref.
MIDA	-1.466	-1.209	84
EIDA	-1.380	-1.173	85
<i>n</i> -PIDA	-1.383	-1.190	86
<i>n</i> -VIDA	-1.350	-1.166	85
IDA	-1.394		85
1,3,-PDTA	-1.346		83
EDDDA	-1.428		83
MED3A		-1.243	87
EDTA		-1.238	88
CyDTA		-1.192	89

Con base en todo lo anterior, en el presente trabajo se propone una amplia investigación de la interacción del macrociclo *tmpc* [1,4,8,11-tetrametilpiridil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano] con los metales de cobalto(II) y cromo(III) con énfasis en los efectos del grupo piridina sobre las propiedades estructurales, espectroscópicas, magnéticas, electroquímicas y cinéticas de estos complejos.

⁸⁴Weyh, J. A., Hamm, R. E. *Inorg. Chem.*, 7, 2431, **1968**.

⁸⁵Uehara, A., Kyuno, E., Tsuchiya, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 1394, **1970**.

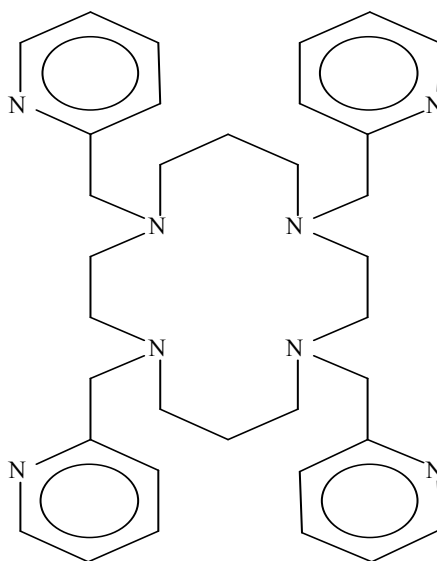
⁸⁶(a). Wernicke, R., Schmidtke, H. H., Hoggard, P. E. *Inorg. Chim. Acta.*, 24, 145, **1977**; (b) Hoggard, P. E., Schmidtke, H. H. *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 14, 1013, **1972**.

⁸⁷Ogino, H., Watanabe, T.; Tanaka, N. *Inorg. Chem.*, 14, 2093, **1975**.

⁸⁸Thorneley, R. N. F., Sykes, A. G., Gans, P. *J. Chem. Soc.*, A, 1494, **1971**.

⁸⁹Tanaka, N., Kanno, K., Tomita, T., Yamada, A. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7, **1971**.

ANTECEDENTES



tmpc

1,4,8,11-(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano

CAPÍTULO II

2.0. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudio de la química de coordinación de los metales de transición de cobalto(II) y cromo(III) con el ligante macrocíclico del tipo tetraaza sustituido.

2.2. OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente el ligante *tmpc* [1,4,8,11-(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano].

Sintetizar nuevos compuestos de cobalto(II) y cromo(III) con *tmpc* y caracterizar espectroscópicamente los compuestos obtenidos.

Estudiar las propiedades magnéticas de los compuestos de cobalto(II) y cromo(III).

Estudiar la reactividad en disoluciones acuosas y determinar la ley de velocidad para la hidrólisis acuosa de los compuestos de cromo(III).

Realizar el estudio electroquímico en condiciones adecuadas para encontrar los potenciales rédox de los compuestos de cobalto(II) y cromo(III).

CAPÍTULO III

3.0. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron de grado analítico. Cada uno de los diferentes reactivos empleados en la realización de este trabajo, se caracterizo con los datos del fabricante.

3.1.1. Sólidos

Tetraazaciclotetradecano (ciclám).– Sólido blanco, Tf = 184–186°C, PM = 200.33g mol⁻¹, de 98 % de pureza.

–

Cloruro de 2-metilpiridina (cloruro de picolilo).– Sólido blanco amarillo higroscópico, Tf = 125–129 °C, PM = 164.04g mol⁻¹, de 98 % de pureza.

Hidróxido de Sodio (NaOH).– Perlas de color blanco, higroscópico, Tf = 318 °C, PM = 40g mol⁻¹, de 99.99 % de pureza.

Bicarbonato de potasio (K₂CO₃).– Sólido color blanco, higroscópico, PM = 100g mol⁻¹, de 99.99 % de pureza.

PARTE EXPERIMENTAL

Cloruro de cobalto(II) hexahidratado $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.– Sólido color morado rosa, higroscópico, $\text{PM} = 129.84 \text{ g mol}^{-1}$.

Nitrato de cobalto(II) hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.– Sólido cristalino color rosa, higroscópico, $\text{PM} = 291.03 \text{ g mol}^{-1}$.

Cloruro de cromo(III) anhidro (CrCl_3) .– Polvo luminoso color morado, $\text{PM} = 158.36 \text{ g mol}^{-1}$.

Hexafluorofosfato de amoníaco (NH_4PF_6) .– Sólido blanco, higroscópico, $\text{PM} = 163 \text{ g mol}^{-1}$, de 99.99 % de pureza.

Hexafluorofosfato de tetraetilamonio $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6]$.– Sólido blanco, higroscópico, $\text{PM} = 275.22 \text{ g mol}^{-1}$, de 99 % de pureza.

Cloruro de tetraetilamonio $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}]$.– Sólido blanco, higroscópico, $\text{PM} = 165.71 \text{ g mol}^{-1}$.

Zn–Hg amalgama.– 5 mg de polvo de zinc fueron mezclados con 10 mg de mercurio en presencia de ácido sulfúrico diluido a temperatura ambiente por 6 horas. La pasta de amalgama formada fue lavada varias veces con ácido sulfúrico muy diluido.

3.1.2. Líquidos

Alcohol metílico, metanol (CH_3OH) .– Líquido, volátil, $T_e = 64.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PM} = 32.04 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho^{20^\circ} = 0.79 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.8 % de pureza, marca EM Science.

PARTE EXPERIMENTAL

Alcohol etílico absoluto, etanol (CH₃CH₂OH).– Líquido, volátil, Te = 78.3 °C, PM = 46.07 g mol⁻¹, ρ^{20°} = 0.785 g mL⁻¹, de 99.8 % de pureza, marca Merck.

Acetonitrilo (CH₃CN).– Líquido, Te = 81.6 °C, PM = 41.05 g mol⁻¹, ρ^{20°} = 0.777 g mL⁻¹, de 99.8 % de pureza, marca J. T. Baker.

Acetona (CH₃COCH₃).– Líquido, muy volátil, Te = 56.1 °C, PM = 58.08 g mol⁻¹, ρ^{20°} = 0.79 g mL⁻¹, de 99.5 % de pureza, marca EM Science.

Cloroformo (CHCl₃).– Líquido, volátil, Te = 61.2 °C, PM = 119.38 g mol⁻¹, ρ^{20°} = 1.47 g mL⁻¹, de 99.9 % de pureza, marca J. T. Baker.

Éter etílico anhidro (CH₃CH₂OCH₂CH₃).– Líquido, muy volátil, Te = 34.6 °C, PM = 74.12 g mol⁻¹, ρ^{20°} = 0.706 g mL⁻¹, de 99.9 % de pureza, marca J. T. Baker.

Diclorometano (CH₂Cl₂).– Líquido, volátil, Te = 40 °C, PM = 84.93 g mol⁻¹, ρ^{20°} = 1.325 g mL⁻¹, de 99.8 % de pureza, marca J. T. Baker.

3.2. TÉCNICAS EMPLEADAS

3.2.1. Análisis elemental.– Se determinaron los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en un microanalizador Fisons Instruments Microanalyzer Modelo EA 1108, en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Se usaron estándares de sulfanilamida y ácido benzoico para la calibración.

PARTE EXPERIMENTAL

3.2.2. Espectros de masas.— Los espectros de masas para cada uno de los ligantes y compuestos, se obtuvieron usando el espectrómetro de masas JEOL JMS–SX102A, DIP (Direct Introduction Probe) con un rango de 33–800 uma, en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

3.2.3. Espectros de absorción infrarrojo (cercano).— Los espectros de absorción infrarroja se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr antes y después de mantenerlas a 110° C durante 30 minutos para eliminar la humedad de la sal. Se emplea un espectrofotómetro de FT–IR 1600 Perkin Elmer y 599–B Perkin Elmer en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

3.2.4. Espectros de absorción infrarrojo (lejano).— Los espectros de absorción infrarrojo lejano se obtuvieron en el intervalo de 700 a 100 cm^{-1} , en pastillas de KBr. Se emplea un equipo de FT– IR NICOLET modelo 740 DEPg, Q. Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

3.2.5. Espectros de absorción electrónica en disolución.— Los espectros de absorción electrónica para cada uno de los compuestos sintetizados, se obtuvieron en la región correspondiente al ultravioleta–visible, empleando disoluciones de metanol, etanol y acetonitrilo. Las mediciones se realizan dentro celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico, empleando un espectrofotómetro HP8452 con arreglo de diodos de barrido rápido., en el laboratorio B–212, Facultad de Química, UNAM.

3.2.6. Espectros electrónico en estado sólido (reflectancia difusa).— Los espectros de absorción en estado sólido de reflectancia difusa para cada uno de

los compuestos sintetizados, se obtuvieron en la región correspondiente al ultravioleta–visible, empleando sólidos con un espectrofotómetro Cary 5E UV–Vis–NIR, en el laboratorio B–211, DEPg Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

3.2.7. Resonancia magnética nuclear.– Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN se obtuvieron en un espectrómetro varian NMR Unity Plus 500 y espectrómetros Varian 300 NMR Unity–Inova y Varian 400 NMR Unity–Inova MHz en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

3.2.8. Resonancia paramagnética electrónica (RPE).– Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtuvieron con la muestra policristalino, en equipo Bruker Elexys modelo E500 en banda X (9.45 GHz), con una frecuencia de microondas operada a 100 KHz. La RPE de banda X a temperatura baja fue realizada en flujo continuo criostato de helio líquido en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Los valores g se determinaron usando las mediciones de campo magnético H y la frecuencia de microonda.

3.2.9. Difracción de rayos–X.– Los datos cristalográficos de los compuestos que se informan en este trabajo se determinaron en diferentes equipos a temperatura ambiente (293 K). En la tabla 3.1 se presenta la correspondencia en cada caso. Las estructuras se refinaron por el tratamiento de mínimos cuadrados de matriz completa y los parámetros térmicos anisotrópicos se asignan a todos los átomos diferentes a hidrógeno. Los hidrógenos de metilenos y anillos piridínicos se colocan en posiciones ideales. Los protones de la amina se localizan en el mapa de Fourier y se incluyen en el

refinamiento. El factor de dispersión para átomos neutros¹ se emplea para la solución y refinamiento de las estructuras.

Tabla 3.1. Difractómetros empleados para la colección de datos de rayos-X

Compuesto	Difractómetro	Radiación	Detector de área
<i>Tmpc</i>	Siemens P4/PC/ω:2θ, IQ, UNAM	$\lambda_{\text{CuK}\alpha} =$ 1.54178 Å	CCD
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	BRUKER-AXS APEX, UAEM	$\lambda_{\text{MoK}\alpha} =$ 0.71073 Å	CCD
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	BRUKER-AXS APEX, UAEM	$\lambda_{\text{MoK}\alpha} =$ 0.71073 Å	CCD
$[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$	BRUKER-AXS APEX, UAEM	$\lambda_{\text{MoK}\alpha} =$ 0.71073 Å	CCD

3.2.10. Determinación de susceptibilidad magnética.— El momento magnético efectivo de los compuestos se determinó a partir de los datos de susceptibilidad magnética que se obtienen a temperatura ambiente (300 K), en una balanza Gouy en el laboratorio B-212, DEPg Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM. El se equipo calibró con un estándar de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Los momentos magnéticos efectivos se calcularon usando la expresión: $\mu_{\text{ef}} = 2.83\sqrt{\chi_M \cdot T}$ (M.B). La magnetización vs temperatura se determinó en presencia de un campo de 1000 Oe de 2 a 300 K y se realizaron por MPMS SQUID magnetómetro en Instituto de Materiales, UNAM. El estudio de magnetización isotérmica en función de campo fortaleza (0–10000 Oe) se llevó a cabo a diferentes temperaturas. Todas las medidas magnéticas se realizaron en muestra de polvo microcristalino y las correcciones diamagnéticas se calcularon usando los constantes de Pascal. El valor de 140 x

¹“Internacional tables for X ray crystallography”, Kynoch press, Birmingham, 4, 72, 1974.

$10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ fue usado para el valor paramagnético (N_a) independiente de la temperatura de los iones de Co^{II} .

3.2.11. Mediciones electroquímicas.— Las mediciones electroquímicas se obtuvieron usando un equipo Potencióstato–Galvanóstato EG & G modelo PAR 273–A, en el laboratorio B–211, DEPg Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM. Se ocuparon las celdas de 10mL de capacidad con un sistema de tres electrodos. Electrodo de referencia (Ag° – AgCl), electrodo de auxiliar (Pt) y electrodo de trabajo de vidrio con carbón (GC) de área de superficie de 7.1 mm^2 , en una electrolito soporte de la solución (Bu_4NPF_6 0.10 M). El par de ferrocino–ferrocinio funciona como referencia interna, los valores dados en V se refiere al par de ferrocino–ferrocinio ($E_{1/2} = 0.685 \text{ V/Ag–AgCl}$).

3.3. SINTESIS DEL LIGANTE MACROCICLO TMPC

3.3.1. Síntesis del ligante macrociclo *tmpc* (1,4,8,11–(2–metilpiridil)–1,4,8,11–tetraazacicotetradecano)

Se disolvió 1g, (5 mmol) de *ciclám* (1,4,8,11–tetraazacicotetradecano) en 25 ml de dicloro metano y 1.6 g, (40 mmol) de hidróxido de sodio en 25 mL de agua en un matraz de bola de 200 mL con dos bocas. En una boca se colocó el refrigerante y en la otra boca se colocó un embudo de filtración con 3.28 g, (20 mmol) de cloruro de picolilo en 25 mL de diclorometano. Se adicionó el cloruro de picolilo a la mezcla de dos fases del matraz, gota a gota durante 1 hora de tiempo con agitación. La reacción se dejó 24 horas agitando a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sin calentamiento. Al final de esta reacción se separaron dos fases de diclorometano y agua. El producto se quedó en la fase orgánica. De allí el

tmpc se separó por una extracción con éter. Después de evaporar el éter, el sólido formado fue lavado varias bases con acetonitrilo. El producto alcanzó un rendimiento del 92 % (2.52 g). Para lograr una pureza adecuada del sólido obtenido se recrystalizó en etanol tres veces como mínimo y el rendimiento final fue de 85 %. Cuando el ligante fue disuelto en etanol por calentamiento ligero y se dejó enfriar muy lentamente, en diez días se obtuvieron cristales de color blanco cristalino, 0.48 x 0.24 x 0.20 mm de tamaño, los cuales fueron adecuados para análisis de rayos-X. El ligante sintetizado es un cristal de color blanco, el punto de fusión fue de 168°C. El análisis elemental encontrado fueron C: 72.46, H: 20.02, y N: 8.11 % que se ajusta para una fórmula mínima C₃₄H₄₄N₈. El análisis elemental requerido es C: 72.30, H: 19.84, y N: 7.84 %. Se obtuvieron los espectros IR, masas, RMN de ¹H y ¹³C (CDCl₃) y EPR.

3.3.2. Difracción de rayos-X del *tmpc*

La estructura se resolvió usando SIR-97² y el refinamiento de la estructura se determinó por SHELXL-97³. Los parámetros de celda más exactos se obtuvieron por mínimos cuadrados contra los valores de seno θ/λ para 38 reflexiones ($10 < \theta < 28^\circ$) cuidadosamente centradas usando radiación CuK _{λ} ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). La reducción de los datos incluyó la corrección de efectos del fondo de Lorentz y de polarización. Se aplicó una corrección de la absorción empírica basada en *psi-scans* (min. transmisión: 0.790; máx. transmisión: 0.906). La corrección se hizo usando una matriz completa de

²Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Gua-gliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G., Spagna, R. *J. Appl. Cryst.*, 32, 115, 1999.

³Sheldrick, G.M. SHELXL97. "Program for Refinement of Crystal Structures", University of Göttingen, Germany, 1993.

mínimos cuadrados, con factores de dispersión de átomo neutro y dispersión anómala. El esquema de pesado fue $[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0629\text{P})^2 + 0.1808\text{P}]^{-1}$, donde $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2 \text{Fc}^2)/3$. Los parámetros de posición para los átomos de hidrógeno se calcularon dando una distancia de 0.96 Å para el enlace C–H.

3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE COBALTO(II) CON TMPC

3.4.1. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$

3.4.1.1. Síntesis

Se colocaron 0.564 g, (1 mmol) de *tmpc* en 10 mL de alcohol etílico en un matraz de bola con refrigerante. Se adicionaron 0.714 g, (3 mmol) de cloruro de cobalto(II) en 10 mL de alcohol etílico al matraz, gota a gota con agitación. La reacción se agitó vigorosamente durante 20 minutos a una temperatura de 40 °C. La mezcla se enfría a 0 °C y se observó la formación de un sólido de color azul rey. El sólido obtenido se lavó con etanol frío y se filtra a vacío hasta sequedad. El complejo obtenido fue de color azul y el rendimiento de la reacción es de 0.9 g, (95 %). El análisis elemental encontrado de este compuesto fue: C: 43.26, H: 4.91 y N: 11.94 %, calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Co}_3\text{Cl}_6$: C: 42.79, H: 4.65, y N: 11.74 %. Se recrystalizó en metanol lentamente, en 20 días los mono cristales de color azul rey fuerte.

3.4.1.2. Difracción de rayos-X del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$

Se analizó la difracción de rayos-X de mono cristal del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]\text{CoCl}_4$ usando un difractorómetro BRUKER–AXS APEX equipado con detector de área CCD ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$ Å, monocromador

grafito)⁴. Las intensidades medidas se redujeron hasta F^2 y se corrieron para la absorción con SADABS⁵. Se empleó un paquete de programa SHELXTL-NT⁶ para resolver el refinamiento de la estructura. Los átomos que no son hidrógeno se refinó anisotrópicamente. La celda unitaria asimétrica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ contiene dos mitades de moléculas independientes que se localizan en los centros de inversión cristalográfica; entre ellos otra está desordenada parcialmente entre dos posiciones. (los factores de ocupación: 0.61 y 0.39 para conformeros IIA y IIB, respectivamente).

3.4.2. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$

3.4.2.1. Síntesis

Se colocaron 0.954 g, (1 mmol) de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en 10 mL de alcohol metílico en un matraz de bola y se calentó ligeramente para concentrar la solución. Se adicionó una disolución saturada de NH_4PF_6 en alcohol metílico, gota a gota con agitación. El sólido que se precipita es de color violeta. El sólido obtenido se lavó con metanol frío y se filtró al vacío hasta sequedad y se determinó el rendimiento de la reacción que fue de 1.0 g, 98 %. El análisis elemental encontrado fue C 39.38, H 4.06, y N 10.24 % y el calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$: C 39.15, H 4.26, y N 10.75 %.

⁴*Bruker Analytical X-ray Systems. SMART, Bruker Molecular Analysis Research Tool, 5 .618, 2000.*

⁵*Bruker Analytical X-ray Systems. SAINT + NT, Version 6.04, 2001.*

⁶*Bruker Analytical X ray Systems. SHELXTL-NT, Version 6.10, 2000.*

3.4.3. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

3.4.3.1. Síntesis

Se colocaron 0.564 g, (1mmol) de *tmpc* en 10 mL de alcohol etílico en un matraz de bola con refrigerante. Se adicionan 0.582 g, (2mmol) de nitrato de cobalto(II) hexa hidratado en 10 mL de alcohol etílico al matraz, gota a gota con agitación. La reacción se agitó vigorosamente durante 20 minutos a una temperatura de 40 °C. La mezcla se enfrió a 0 °C y se observó la formación de un sólido de color rosa morado. El sólido obtenido se lavó con etanol frío y se filtró al vacío hasta sequedad y obteniéndose un rendimiento de la reacción de 0.9 g (97 %). El complejo fue cristalino de color rosa. El análisis elemental encontrado: C: 43.64, H: 5.27, N: 17.34 % y el calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Co}_2\text{O}_{13}$: C: 43.67, H: 5.03, N: 17.46 %. Se obtuvieron mono cristales del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ en una cristalización en una mezcla de disolventes (acetonitrilo–metanol).

3.4.3.2. Difracción de rayos–X del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

Se obtuvo la estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ en el difractor BRUKER–AXS APEX equipado con CCD detector de área ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador: grafito).⁴ La estructura se resolvió con métodos directos y se refinó usando un matriz⁵ de mínimos cuadrados sobre F^2 usando el programa SHELXTL–NT⁶ para resolver el refinamiento de la estructura. Se refinaron anisotrópicamente los átomos que no son de hidrógeno. La celda unitaria asimétrica del compuesto contiene una mitad de una molécula independiente localizada en el centro de inversión cristalográfica.

3.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III) CON TMPC

3.5.1. [Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄] MeOH

3.5.1.1. Síntesis

Se colocaron 0.158 g, (1mmol) de la sal anhidra de cloruro de cromo(III) en un filtro dedal de un embudo de extracción Soxhlet. Se disolvieron 0.564 g, (1mmol) de *tmpc* en 50 mL de alcohol metílico anhidro, dentro de un matraz bola de 100 mL, la disolución no tenía color inicialmente. Se estableció un reflujo a 60 °C bajo atmósfera controlada de nitrógeno. Cuando se mezclaron las soluciones de ligante y de la sal se produjo un color verde oscuro. La reacción se mantuvo a reflujo durante 6 hrs. Se suspendió el calentamiento y el sistema se llevó a temperatura ambiente. El sistema se abrió y entró en contacto con el aire. La mezcla se enfrió a 0 °C y se observó la formación de un sólido de color verde. El sólido obtenido se filtró, se lavó con metanol frío y se secó al vacío, se determinó que el rendimiento de la reacción fue de 0.025 g, (28 %). El complejo obtenido fue un polvo verde. El análisis elemental encontrado: C 44.2, H 5.1, y N 11.6 % y el calculado para C₃₅H₄₉N₈O₂CrZnCl₆: C 45.3, H 5.3, y N 12.0 %. Cuando se recristalizó el compuesto con la mezcla metanol–acetonitrilo lentamente, en 30 días se formaron cristales de color verde oscuro.

3.5.1.2. Difracción rayos–X del [Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄] MeOH

El análisis de difracción de rayos–X del compuesto [Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH se determinó usando un difractómetro BRUKER–AXS APEX equipado con una CCD detector de área ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ =

0.71073 Å, monocromador: grafito). Un total de 2,424 reflexiones (la esfera completa) han colectado por ω/Φ rotación ($\omega/\Phi = 0.3^\circ$) a 10 segundos por cada reflexión (programa SMART)⁴. La estructura se resolvió con métodos directos y se refinó usando una matriz⁵ de mínimos cuadrados sobre F^2 usando el programa SHELXTL-NT⁶ para resolver el refinamiento de la estructura. Se refinaron anisotrópicamente los átomos que no son hidrógenos. Y el átomo hidrogeno de N-H se localizó usando la diferencia de los mapas de Fourier. La estructura molecular se creó usando el paquete de software CRYSTALS⁷.

3.5.2 [Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂

3.5.2.1. Síntesis

Disolvieron 0.0927 g, (0.1 mmol) de [Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄].MeOH en 5 mL de alcohol etílico anhidro, dentro de un matraz bola de 100 mL y se calentó ligeramente la solución. Se añadió una solución de NH₄PF₆ saturada en etanol, se observó la formación de un sólido de color verde pálido. El sólido obtenido se filtró, se lava con etanol frío, se secó al vacío se determinó el rendimiento de la reacción que fue 0.083 g, (80 %). El análisis elemental encontrado fue C 41.4, H 5.3, y N 11.2 % y el calculado para C₃₄H₄₅N₈CrCl₂P₂F₁₂: es C 41.7, H 4.6, y N 11.4 %.

⁷(a). Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Carruthers, J. R.; Betteridge, P. W.; Cooper, T. I. *CRYSTALS, Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory Oxford, Oxford, 2000*; (b). D. J. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce. *CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory Oxford, Oxford, 1996*.

3.6. MEDICIONES CINÉTICAS

3.6.1. Disoluciones para la cinética

En todas las mediciones cinéticas se utilizó agua bidestilada. Para los estudios de cinética se prepararon 4 diferentes soluciones de pH a diferentes concentraciones de ácido nítrico y ácido acético–acetato de sodio. Las disoluciones empleadas se prepararon a 25 °C y sus características se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características de las disoluciones reguladoras empleadas

Disolución	pH	Concentración (mol/L)	Fuerza iónica (mol/L)
Ácido nítrico	1.0	0.1	0.5
	2.0	0.01	0.5
Ácido acético–Acetato de sodio	3.63	0.001	0.5
	5.0	0.00001	0.5

El procedimiento general para la preparación de disoluciones reguladoras se describe a continuación. Se midieron las cantidades necesarias de ácido, según cada caso, para obtener una concentración final diez veces mayor que la que se va a emplear, posteriormente se realizó una dilución 1:10. Antes de llevar al aforo, manteniendo la temperatura de trabajo constante para establecer el valor de la fuerza iónica necesaria para cada valor de pH, con un potenciómetro previamente calibrado a la temperatura de trabajo, se ajusta el pH por adiciones de ácido nítrico (o según cada caso) y finalmente se llevó al aforo. En todos los casos la fuerza iónica se mantuvo constante (0.5 mol L⁻¹)

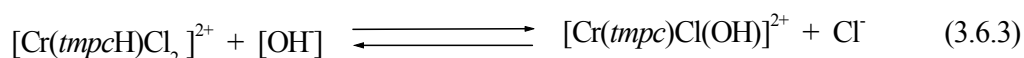
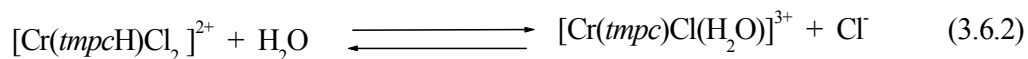
empleando un volumen adecuado de una disolución de NaNO₃ (0.5) M. Se realizó el cálculo de la fuerza iónica de acuerdo a la siguiente expresión⁸:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i * Z_i^2 \quad (3.6.1)$$

Donde C_i es la concentración molar de cada una de las especies iónicas presentes, y Z_i el correspondiente valor de carga.

3.6.2. Procedimiento experimental

Se determinó la ley de velocidad correspondiente a la sustitución para las siguientes reacciones:



Para las dos reacciones se realizó el estudio de cinético en disoluciones ácidas, con la intención de cubrir el siguiente intervalo de pH: 0 < pH < 5 a diferentes temperaturas de 38, 43, y 50 °C. Se llevó a cabo la reacción en disoluciones de HNO₃ a diferentes concentraciones y en disoluciones reguladoras de acetatos. Los cambios en la reacción provocados por las reacciones mencionadas se siguieron por espectrofotometría dentro de una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico, para lo cual se usó un espectrofotómetro ultravioleta–visible HP 8452A de barrido rápido. En un total de 3 cm³ de ácido nítrico con concentraciones de 0.1 y 0.01 M, se colocó la celda de trabajo dentro del espectrofotómetro con disolución de HNO₃. Se pesó una cantidad previamente molida en mortero ágata de [Cr(tmpcH)Cl₂][PF₆]₂, de

⁸Ramatte, R.W. “Equilibrio y Análisis Químico”, 1^{ra} Ed.; Estados Unidos, 265, 1983.

PARTE EXPERIMENTAL

manera que la concentración final del compuesto al disolverlo en 3 mL de HNO₃ fuera de 1×10^{-3} M. Se agitó vigorosamente procurando homogenizar la disolución y se ajustó la temperatura de reacción para dar inicio a la reacción y realizar las mediciones correspondientes y manteniendo la fuerza iónica constante (0.5 mol L^{-1}), empleando un volumen adecuado de una disolución de NaNO₃ (0.5) M. Igual se hizo con una mezcla de ácido acético–acetato de sodio con valor de pH 3.63 y pH 5.

Para el registro de las variaciones de absorbancia durante la reacción, se procedió de la siguiente manera: se obtuvieron los espectros en el intervalo de 800–190 nm durante períodos de tiempo constante, pH constante, temperatura constante, con el objetivo de registrar las curvas isobélicas de la reacción en curso. Los cambios de absorbancia registraron por lo menos tres vidas medias. Una vez obtenidos estos registros se determinó el valor de longitud de onda, a partir de la cual se obtuvieron los cambios en la absorbancia durante la reacción, para determinar la constante de velocidad de la reacción. Los experimentos se realizaron por triplicado para obtener un valor confiable de la constante de velocidad. En cada temperatura, los experimentos se realizaron a diferentes valores de pH, lo que permitió ver la posible influencia de la especie [H⁺] en la reacción de hidrólisis.

Para la evaluación de la constante de velocidad de la reacción se realizó una gráfica de $\ln|A_t - A_\alpha|$ vs t que, para las reacciones de *primer orden*, la representación gráfica obedece a una línea recta. El valor de la pendiente en esta recta es la constante de velocidad de la reacción (k_{obs}). La expresión algebraica que representa esta recta es:

PARTE EXPERIMENTAL

$$\ln |A_t - A_\alpha| = \ln |A_0 - A_\alpha| - k_{\text{obs}} t \quad (3.6.4)$$

A_0 representa el valor de la absorbancia inicial, mientras que A_α representa el valor de absorbancia al infinito. Es posible estimar el valor de A_α empleando métodos algebraicos de Swinbourne⁹ cual se muestra en la siguiente,

$$A_t = A_{t+\Delta t} e^{k\Delta t} + A_\alpha (1 - e^{k\Delta t}) \quad (3.6.5)$$

$y = mx + b$ (pendiente de la línea)

$$b = A_\alpha (1 - e^{k\Delta t})$$

$$A_\alpha = b / (1 - e^{k\Delta t}) = b / 1 - m \quad (3.6.6)$$

En este método el valor A_α se obtuvo de la gráfica $\ln |A_t - A_\alpha|$ vs $|A_{t+\tau} - A_\alpha|$, donde A_t representa el intervalo de valores de absorbancia entre 0 y τ , donde τ representa el tiempo de avance de la reacción el cual se encuentra entre los tres primeros tiempos de vida media y $A_{t+\tau}$ los valores de absorbancia después del tiempo τ .

La evaluación de los parámetros de activación se realizó con la información obtenida de mediciones obtenidas en tres diferentes temperaturas a 38, 43, 50 °C en el caso de pH 1 y pH 2.

La concentración de los cloruros iónicos al final de todas las reacciones se determinó por la precipitación de iones cloruros con AgNO_3 .

⁹Swinbourne, E. S. "Studies in Modern Chemistry-Analysis of Kinetic Data", C. Tinling & Co., Great Brighton, 71, 1971.

CAPÍTULO IV

4.0. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL LIGANTE TMPC

Los resultados y discusión del ligante macrociclo *tmpc* se presentan en dos secciones. En la sección 4.1 se describe la síntesis y las características espectroscópicas del ligante *tmpc*. La sección 4.2 se discute la estructura molecular del *tmpc*.

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE *TMPC*

4.1.1. Síntesis

La reacción entre *cyclam* y la sal de cloruro picolilo en diclorometano produce el compuesto macrociclo *tmpc*¹. El análisis elemental de este compuesto coincidió con las fórmulas correspondientes a C₃₄H₄₄N₈.

4.1.2. Espectroscopía masas

Mediante la espectroscopía de masas, obtenida por el método de fragmentación por impacto electrónico, podemos identificar el pico correspondiente a MH⁺ [*tmpc*]⁺ en m/z = 566 y asignar las demás señales a diferentes fragmentos de la molécula.

¹Alcock, N. W., Balakrishnan, K. P., Moore, P. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1743, **1986**.

4.1.3. Espectroscopía IR

En el espectro de IR del ligante *tmpc* (Figura 4.1.1.) se muestran las señales de $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3051, 3301_{mf} [$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})_{\text{arom}}$], 2973, 2957, 2817, 2790_m [$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})_{\text{saturado}}$], 1589_f [$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{arom}}$], 1566_f [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$] y 775,765_m [$\nu_{\text{py}}-\text{H}$] las cuales estuvieron de acuerdo con los valores publicados¹.

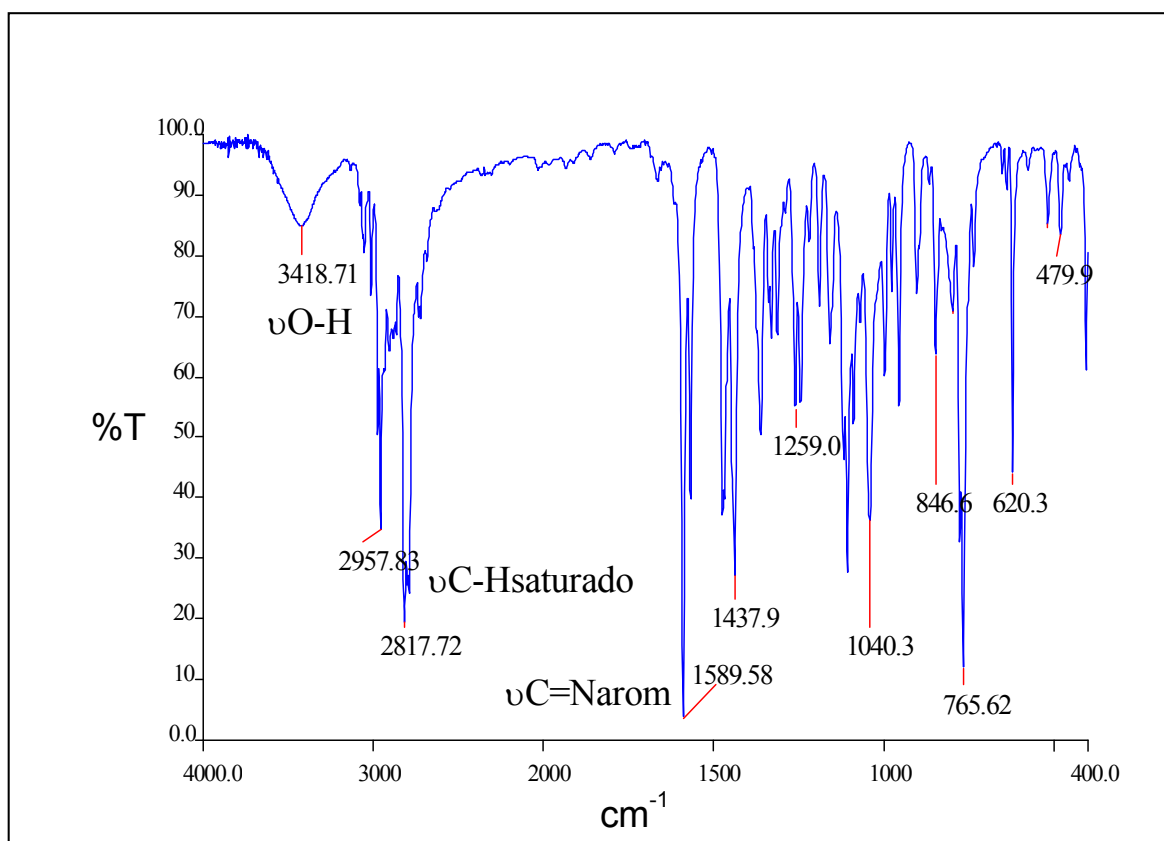


Figura 4.1.1. Espectro IR cercano del *tmpc* en pastilla KBr a 298 K

4.1.4. Espectroscopía de RMN (¹H)

El espectro (Figura 4.1.2.) de resonancia magnética nuclear se obtuvo a partir de una disolución de *tmpc* en CDCl₃. En la zona de los protones aromáticos

hay cuatro señales que son 7.10 (4H,t), 7.47(4H,d) 7.56(4H,t), y 8.48(4H,d) correspondientes a los protones de cuatro anillos piridínicos. En la zona de alifáticos hay tres señales 1.79 (4H, p), 2.61 (8H, t), 2.70 (8H, s) correspondientes a los protones del anillo *ciclam* y la señal 3.64 (8H, t) se corresponde al protón de metileno.

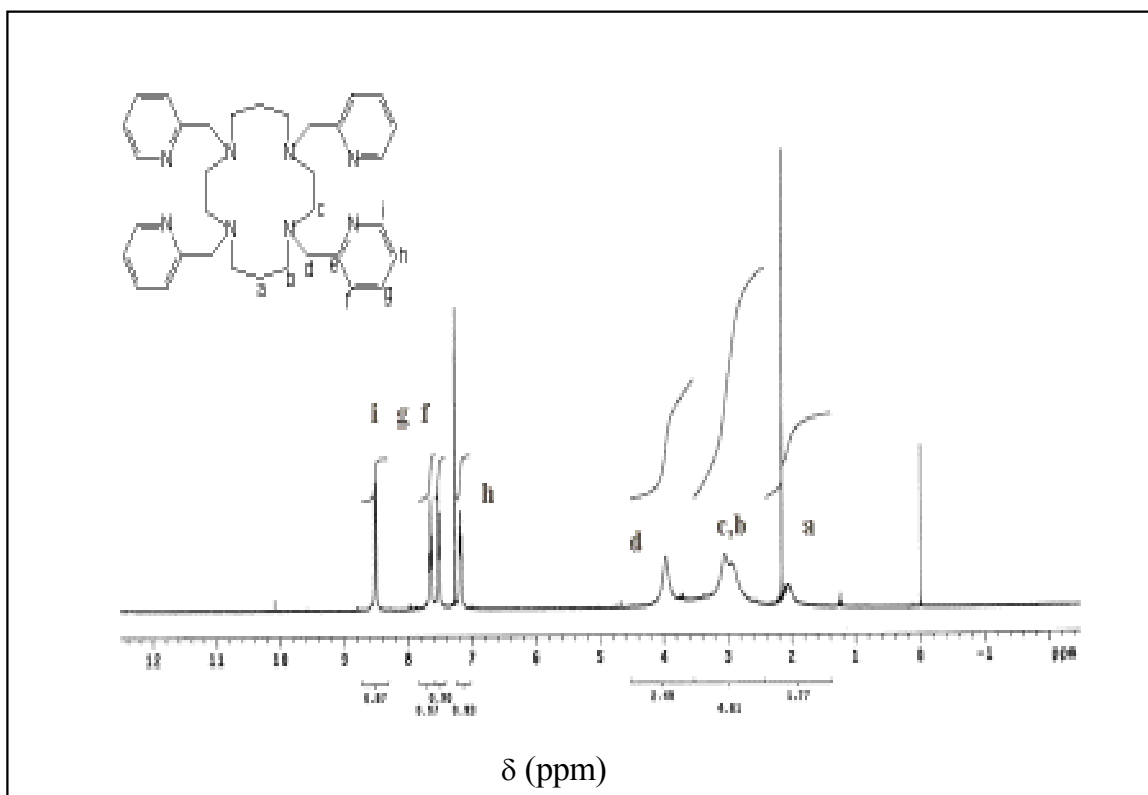


Figura 4.1.2. Espectro de ¹H-RMN del *tmpc* a 400 MHz a 298K, en CDCl₃. Referencia interna TMS

4.1.5. Espectroscopia de RMN (¹³C)

El espectro (Figura 4.1.3.) de resonancia magnética nuclear se obtuvo a partir de disolución de *tmpc* en CDCl₃. En la zona de los carbonos aromáticos hay cinco señales 121.68 (4C), 122.83 (4C), 136.08 (4C), 148.73 (4C), y 160.34 (4C) correspondientes a los carbonos de anillo piridínico y en la zona

alifáticos hay tres señales 23.70 (2C), 50.89 (4C), 51.75 (4C), correspondientes a los carbonos del anillo *cyclam* y la señal 61.28 (4C) corresponde al carbón que conecta con anillo piridínico.

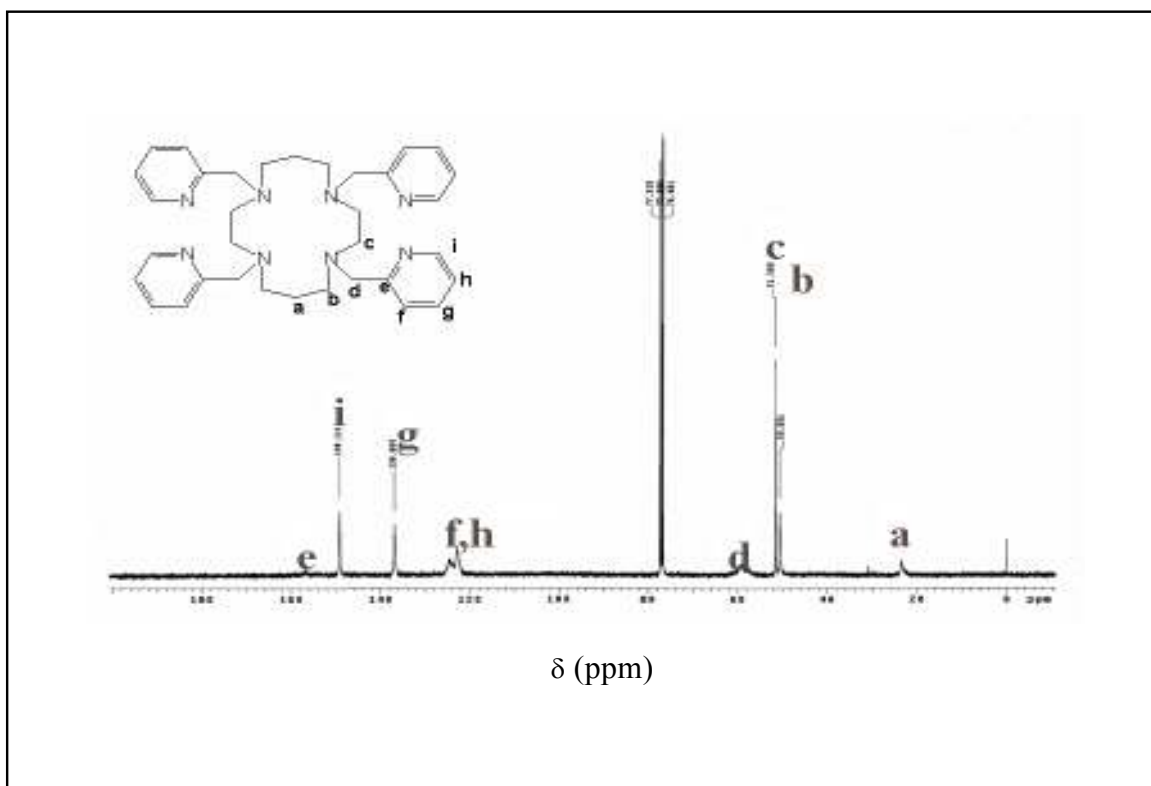


Figura 4.1.3. Espectro de ^{13}C -RMN del *tmpc* a 400 MHz (298K9, en CDCl_3 . Referencia interna TMS

4.2. ESTUDIO DE RAYOS-X DEL TMPC

4.2.1. Estructura molecular del *tmpc*

El ligante fue disuelto en etanol por calentamiento ligero, esta solución se dejó enfriar muy lentamente; en tres días se obtuvieron cristales de color blanco prismático 0.48 x 0.24 x 0.20 mm de tamaño. El cual fue adecuado para análisis de rayos-X. Los grupos pendientes de 2-piridilmetil ocupan posiciones ecuatoriales alrededor del macrociclo con los átomos de nitrógeno

donadores del grupo piridina apuntando hacia fuera de la cavidad. Los datos cristalográficos para el ligante *tmpc* se resumen en la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Resumen de los datos cristalográficos para el ligante 1,4,8,11-*tetrakis*(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano

Compuesto	1,4,8,11- <i>tetrakis</i> (2-piridilmetil)- 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
Fórmula	C ₃₄ H ₄₄ N ₈
Peso molecular	564.77
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
Dimensiones de celda unitaria	
<i>a</i> /Å	6.1927(3)
<i>b</i> /Å	11.3771(3)
<i>c</i> /Å	11.8229(3)
α /°	84.368(2)
β /°	98.77(1)
γ /°	78.533(2)
<i>U</i> /Å ³	810.84(5)
<i>Z</i>	1
Densidad (calculada) Mg/m ³	1.144
Coefficiente de absorción mm ⁻¹	0.551
El intervalo θ para los datos colectados	1.50 a 56.75°
Reflexiones totales medidas	2414
No. de reflexiones independientes	2171 ($R_{\text{int}} = 0.0172$)/ 1796 [$I > 2\sigma$ (<i>I</i>)]
Datos /detenidos /parámetros	2171/0/191
Coefficiente de extinción	0.0207(17)
Ajuste sobre F^2	1.023
Índice <i>R</i> final [$I > 2\sigma(I)$]	$RI = 0.0429$, $wR2 = 0.1144$
<i>R</i> índices (todos los datos)	$RI = 0.0532$, $wR2 = 0.1244$
Coefficiente de extinción	0.0207(17)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0.192
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0.121

En la estructura ORTEP del *tmpc* (Figura 4.2.1), las etiquetas de los átomos se asignan de la siguiente manera: dos posiciones *trans* con los mismos ángulos y las mismas distancias se representan con la letra a. Sólo hay una molécula centro simétrica en la celda unitaria ($Z = 1$). Los cuatro átomos de nitrógeno en el anillo tetra-aza de la molécula son coplanares. Dos grupos de 2-piridilmetileno (N_1, N_{1a}) están en posición *trans*, se presentan encima del plano. Las longitudes de enlace $N(1)-C(8) = 1.462(2) \text{ \AA}$ y $N(4)-C(15) = 1.460(3) \text{ \AA}$ son casi iguales lo cual indica que los cuatro grupos piridínicos sustituidos por los átomos de nitrógenos están localizados en ambientes similares. Los dos átomos de nitrógeno sustituidos en posición *trans* están lo más lejos posible uno del otro, de tal modo que se reduce la repulsión electrostática en el anillo. Los ángulos de enlace $C(8)-N(1)-C(7) = 109.88^\circ$ y $C(15)-N(4)-C(3) = 110.32^\circ$ implican que los cuatro grupos N sustituidos tienen una configuración cercana al valor ideal de 109.5° para una hibridación sp^3 . Los valores seleccionados de distancias interatómicas y los valores de ángulos se muestran en la tabla 1. Todas las longitudes de enlace C-N del anillo tetra-aza y el piridínico están dentro del intervalo de los valores reportados anteriormente.² Sin embargo las longitudes de enlace C-N en el anillo piridínico son menores que en el tetra-aza $C(9)-N(14) = 1.335(3) \text{ \AA}$ y $N(1)-C(2) = 1.461(2) \text{ \AA}$ respectivamente. Los ángulos de enlace entre el anillo de catorce miembros se expanden de forma cíclica respecto al valor ideal de 109.5° con $C(2)-N(1)-C(7) = 111.97(17)^\circ$, $N(1)-C(2)-C(3) = 112.25(17)^\circ$, $C(3)-N(4)-C(5) = 113.98(15)^\circ$, $N(4)-C(5)-C(6) = 116.99(17)^\circ$, $N(1)-C(7)-C(6) = 113.39(17)^\circ$, $N(4)-C(3)-C(2) = 112.31(17)^\circ$. Esto indica que el anillo tetra-aza tiene la configuración [3.4.3.4] similar al *ciclam* no

²Studer, M., Riesen, A., Kaden, T. A. *Helv. Chim. Acta.*, 72, 1253, 1989.

sustituido.³ El anillo de catorce miembros $C_{10}N_4$ adopta la forma [3.4.3.4] con un grupo metileno en cada esquina de forma similar a especies como $C_{10}H_{20}N_4$ (CH_2CO_2H)₄,⁴ 1,4,8,11-ciclo- $C_{10}H_{20}O_4$ ⁵ y ciclo- $C_{14}H_{28}$.⁶

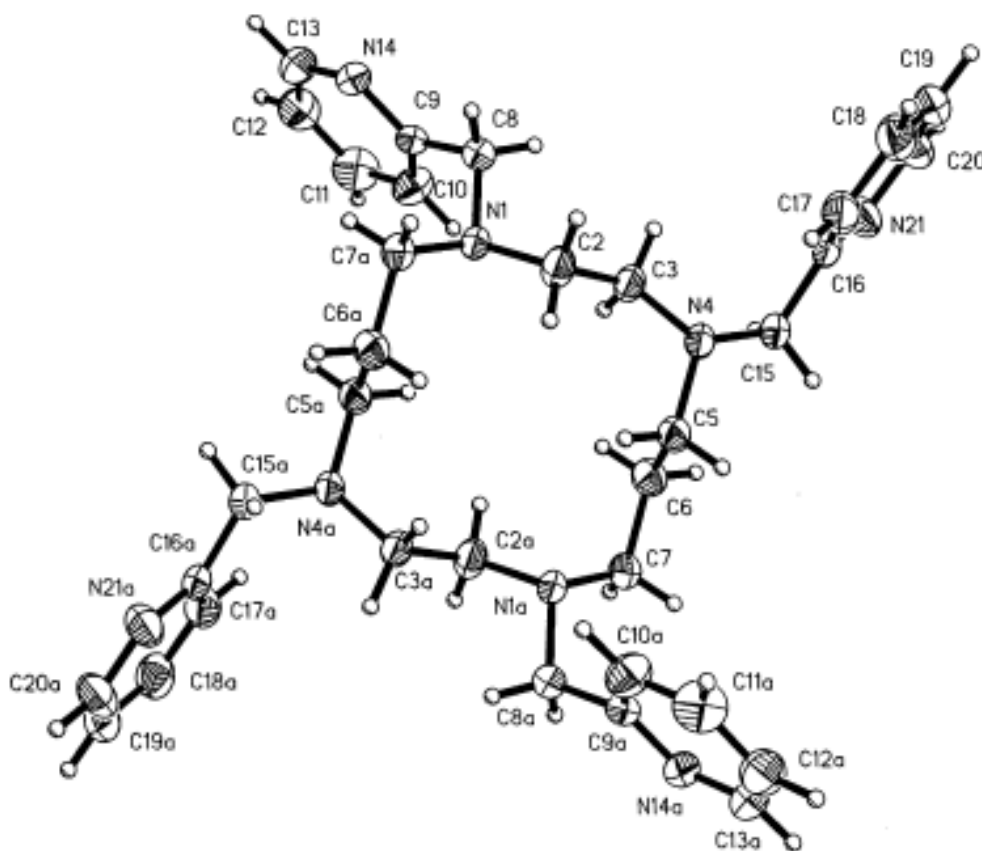


Figura 4.2.1. Diagrama ORTEP del *tmpc*

La misma conformación se ha reportado para el caso del 1,4,8,11-tetraazaciclodeceno no sustituido¹ en estado sólido y para el caso del 1,4,8,11-tetraoxaciclodeceno en solución.⁴ Esta conformación es similar a la red cristalina del diamante y es también la estructura más estable

³Dale, J. *Isr. J. Chem.*, 20, 3, **1980**.

⁴Spirlet, M. R., Rebizant, J., Barthlemy, P. P., Desreux, J. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2477, **1991**.

⁵Borgen, G., Dale, J., Teien, G. *Acta Chem. Scand. Ser., B*, 30, 15, **1979**.

del ciclotetradecano.^{5,7} Las coordenadas atómicas se enlistan y los desplazamientos isotrópicos equivalentes de *tmpc* se ilustran en la tabla 4.2.2.

Tabla 4.2.2. Los coordinados y desplazamiento isotrópico equivalentes

Átomo	X	Y	Z	Ueq(Å ²) ^a
N1	0.2205(3)	0.71110(14)	0.96490(13)	0.0497(4)
C2	0.1836(4)	0.6396(2)	1.07168(17)	0.0600(6)
C3	0.3353(4)	0.65464(17)	1.16158(16)	0.0552(5)
N4	0.3672(3)	0.55181(14)	1.24786(13)	0.0529(5)
C5	0.5064(4)	0.44198(17)	1.20659(17)	0.0548(5)
C6	0.7454(4)	0.44701(19)	1.17121(19)	0.0603(6)
C7	0.8755(4)	0.32923(19)	1.13033(17)	0.0585(6)
C8	0.1328(4)	0.83893(18)	0.97534(17)	0.0567(6)
C9	0.2257(3)	0.91753(17)	0.88184(16)	0.0503(5)
C10	0.4475(4)	0.9207(2)	0.8712(2)	0.0735(7)
C11	0.5262(5)	0.9967(3)	0.7870(3)	0.0867(8)
C12	0.3804(5)	1.0672(2)	0.7155(2)	0.0781(7)
C13	0.1642(4)	1.0575(2)	0.7303(2)	0.0697(7)
N14	0.0832(3)	0.98501(15)	0.81146(14)	0.0577(5)
C15	0.4490(4)	0.5853(2)	1.35015(16)	0.0589(6)
C16	0.2726(4)	0.65881(17)	1.42334(15)	0.0514(5)
C17	0.0583(4)	0.6408(2)	1.43561(19)	0.0660(6)
C18	-0.0909(4)	0.7068(3)	1.5093(2)	0.0789(7)
C19	-0.0217(5)	0.7888(3)	1.5675(2)	0.0817(8)
C20	0.1915(5)	0.8019(2)	1.5504(2)	0.0810(8)
N21	0.3404(3)	0.73893(18)	1.47977(16)	0.0678(5)

^a Ueq = 1/3ΣU11+U22+U33

La molécula se encuentra en un centro de simetría cristalográfica con una forma molecular para el macrociclo significativamente plana y con forma de disco (desviación media del plano de mínimos cuadrados 0.438Å). Como puede verse en la tabla 4.2.3, el anillo de catorce miembros del macrociclo

⁶Groth, P. Acta Chem. Scand. Ser., A, 30, 155, 1976.

⁷Bovill, M. J. Chadwick, D J., Sutherland, I. O., Warkin, D. J. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1529, 1980.

tetra-aza adopta una conformación [3434] con un patrón de quiralidades **RSSR** en los átomos de nitrógeno (la configuración *trans*-IV de la clasificación Bosnich, Poon y Tobe⁸).

Tabla 4.2.3. Los parámetros de geometría selectas

	<i>tmpc</i>	<i>thec14</i> ¹⁰	<i>thpc14</i> ¹¹	<i>ciclam</i> ⁹
C7I-N1-C2-C3	163.17(18)	172.6	172.6	169.9, -175.1
N1-C2-C3-N4	-156.41(17)	-41.9	-44.1	-63.4, -61.2
C2-C3-N4-C5	72.3(2)	-67.0	-65.1	175.1, 168.8
C3-N4-C5-C6	64.3(2)	167.2	174.4	179.0, 174.3
N4-C5-C6-C7	179.80(16)	-173.4	-175.7	66.5, 71.6
C5-C6-C7-N1I	57.0(3)	67.9	59.9	-70.8, -66.3
C6I-C7I-N1-C2	-74.1(2)	76.7	74.0	-171.4, -179.8
N1-C8-C9-N14	117.3(2)	---	---	---
N4-C15-C16-N21	-147.77(18)	---	---	---

Resulta evidente, que el *tmpc* presenta una característica muy interesante, es la flexibilidad del macrociclo. Como se muestra en la figura 4.2.2 el *tmpc* prácticamente se ha volteado al revés ya que los átomos de nitrógeno se han forzado de la geometría *endo*-dentada (**a**) observada en la estructura del *ciclam*⁹. El macrociclo adquiere la geometría *exo*-dentada (**b**) con los átomos de nitrógeno sobre el perímetro del esqueleto del macrociclo. De forma similar, pero no idéntica, se ha encontrado la estructura *exo*-dentada en el *tetrakis*(2-hidroxietil)ciclam (*thec14*)¹⁰ y en el *tetrakis*(3-hidroxipropil)ciclam (*thpc14*),¹¹ conformando un proceso de *pseudo* rotación para la interconversión entre la geometría *endo*-dentada (**a**) y la geometría

⁸Bosnich, B., Poon, C. K., Tobe, M. L. *Inorg. Chem.*, 4, 1102, **1965**.

⁹Airey, S., Drljaca, A., Hardie, M. J., Raston, C. L. *Chem. Commun.*, 1137, **1999**.

¹⁰Soldini, M. Y., Taylor, M. R., Wainwright, K. P. *Acta Cryst.*, C47, 2239, **1991**.

¹¹Davies, P. J., Taylor, M. R., Wainwright, K. P., Harriott, P., Duckworth, P. A. *Inorg. Chim. Acta.*, 246, 1, **1996**.

exo-dentada (**b**) como lo sugieren De Simone y Glick para el ligante 1,4,8,11-[14]ano-S4.¹²

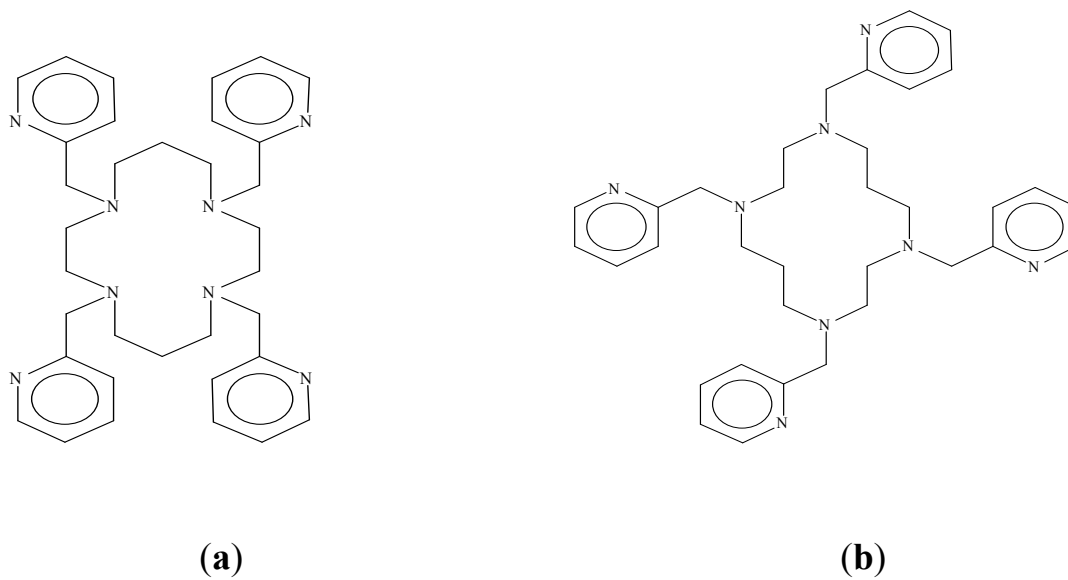


Figura 4.2.2. Geometría (a) *endo*-dentada y (b) *exo*-dentada

¹²De Simone, R. E., Glick, M. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 762, 1976.

CAPÍTULO V

5.0. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE COBALTO(II) CON TMPC

Los resultados y discusión de los compuestos de cobalto con el ligante *tmpc* se presentan en cuatro secciones. En la sección 5.1 se describen la síntesis y las características espectroscópicas de los compuestos binucleares de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$. En la sección 5.2 se discute en las estructuras moleculares de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$. En la sección 5.3 se describen brevemente las propiedades magnéticas de los compuestos binucleares de cobalto(II) obtenidos. Finalmente, en la sección 5.4 se presenta el estudio electroquímico de estos compuestos y se determina el potencial de oxidación del sistema $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$.

5.1. SINTESIS Y CARECTERIZACION DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE COBALTO(II) CON TMPC

5.1.1. Síntesis

De la reacción entre la sal de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el *tmpc* en etanol anhidro, se sintetizaron los compuestos binucleares $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$. Asimismo, cuando reaccionaron la sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el *tmpc* en metanol anhidro se produjo el compuesto binuclear $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$. Estas reacciones fueron repetidas varias veces y en todas las veces se obtuvieron los mismos productos. Los análisis elementales de

estos compuestos coincidieron con las formulas correspondientes a $C_{34}H_{44}N_8Co_3Cl_6$, $C_{34}H_{44}N_8Co_2Cl_2P_2F_{12}$ y $C_{35}H_{48}N_{12}Co_2O_{13}$ respectivamente.

5.1.2. Espectroscopía IR

En el espectro de IR cercano de todos los complejos se nota un gran desplazamiento de la banda 1606 cm^{-1} con respecto al ligante libre que corresponde a la vibración de elongación de la doble ligadura carbono–nitrógeno (C=N) de la piridina. El espectro IR cercano del compuesto $[Co_2(tpc)Cl_2][CoCl_4]$ se muestra en la siguiente figura 5.1.1a.

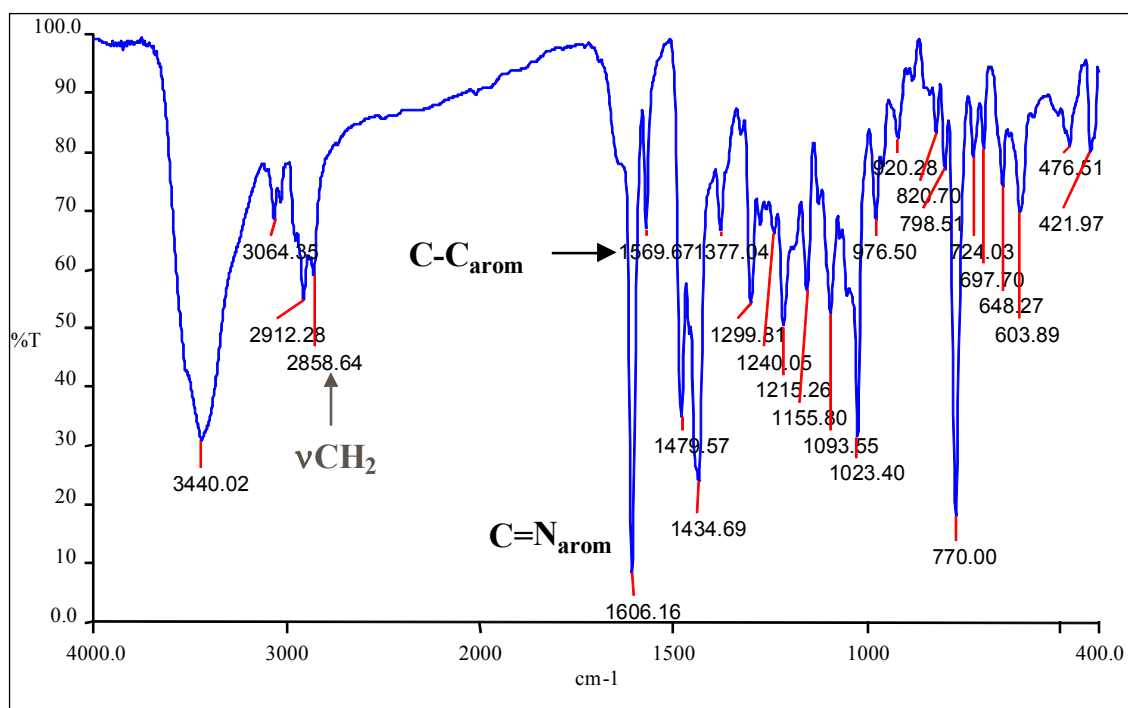


Figura 5.1.1a. Espectro IR cercano del $[Co_2(tpc)Cl_2][CoCl_4]$ en pastilla KBr a 298 K

El compuesto $[Co_2(tpc)Cl_2][CoCl_4]$ muestra las señales de ν_{max}/cm^{-1} 2858m [$\nu(CH_2)$], 1606_{mf} [$\nu(C=N)$] y 1569_f [$\nu(C=C)$], las cuales se asignan el *tpc* coordinado. En la figura 5.1.1b se muestran las señales: ν_{max}/cm^{-1} 270m (ν_1) y un

doblete a 293_{mf} (ν_3) y 306_{mf} (ν_3) que son asignadas a las vibraciones de Co–Cl del contraión tetraclorocobaltato con geometría tetraédrica.¹

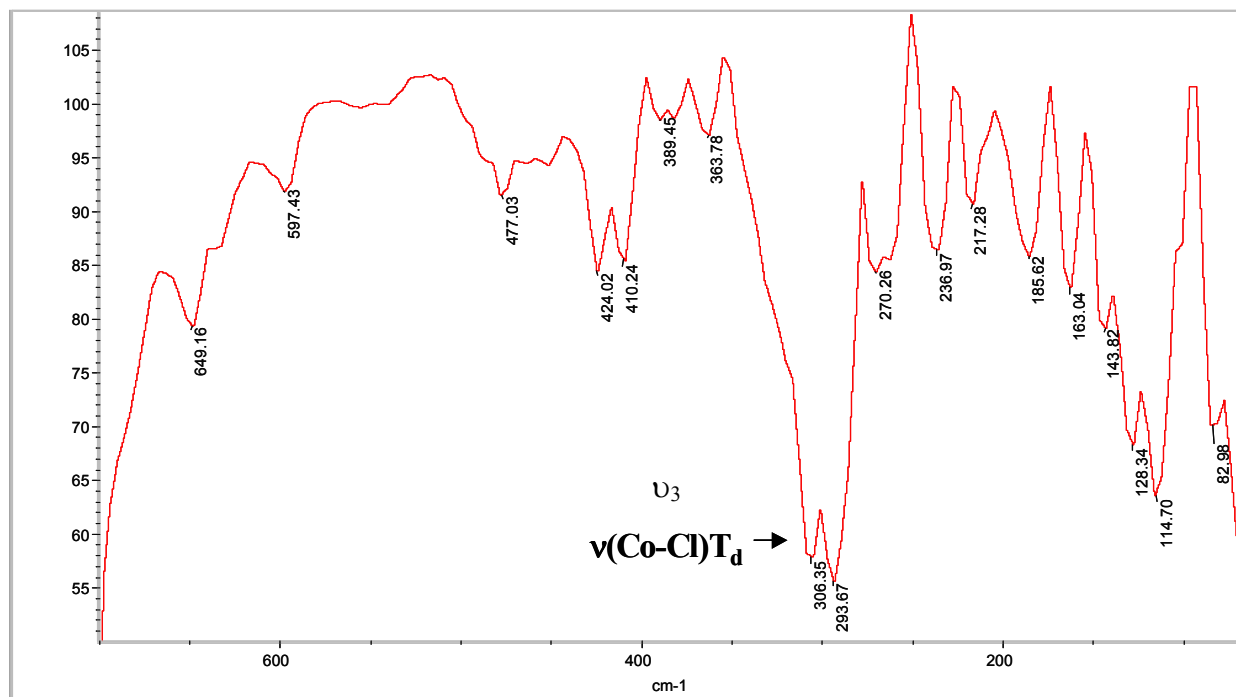


Figura 5.1.1b. Espectro IR lejano para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en pastilla KBr a 298 K

El compuesto $[\text{Co}_2(\text{tpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestra las señales de $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2885_{m} [$\nu(\text{CH}_2)$], 1610_{mf} [$\nu(\text{C}=\text{N})$] y 1573_{f} [$\nu(\text{C}=\text{C})$] y las vibraciones a 840_{mf} (ν_3) de los iones libres de hexafluorofosfato.

En el caso del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (Figura 5.1.2) se presentan las señales en 2933_{m} [$\nu(\text{CH}_2)$] 1606_{mf} [$\nu(\text{C}=\text{N})$] y 1569_{f} [$\nu(\text{C}=\text{C})$], las cuales son desplazadas a mayor energía cuando se comparan con el *tpc*; eso indica la coordinación entre el *tpc* y el cobalto(II).

¹Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 5th Ed., J. Wiley & Sons,

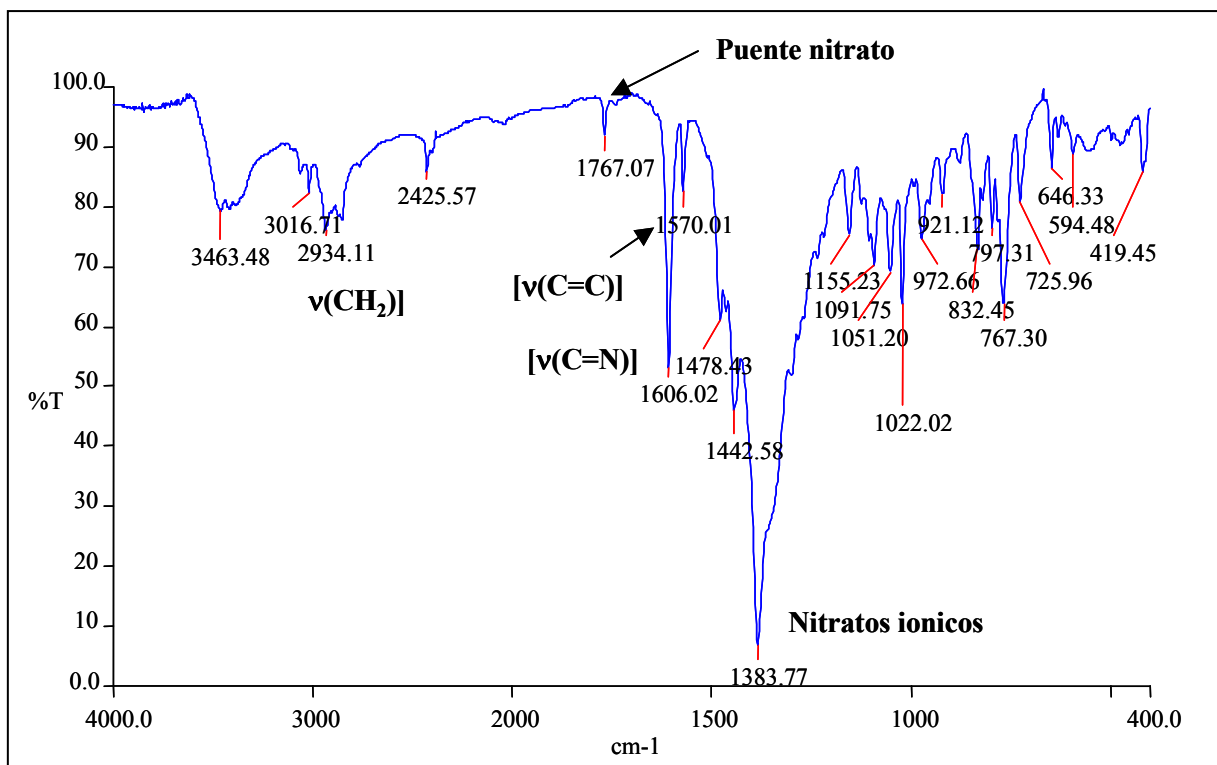


Figura 5.1.2. Espectro IR cercano del $[\text{Co}_2(\text{tpmc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ en pastilla KBr a 298 K

También se observan las bandas del nitrato coordinado² $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ a 1477_{m} , $[\nu_1(\text{A}_1)-\text{NO}_3]$, 1286_{m} $[\nu_5(\text{B}_2)-\text{NO}_3]$, 1021_{f} $[\nu_2(\text{A}_1)-\text{NO}_3]$, 820_{m} , 833_{f} $[\nu_3(\text{A}_1)-\text{NO}_3]$ y 725_{f} $[\nu_6(\text{B}_1)-\text{NO}_3]$. Las señales de $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 1766_{m} , 1700_{md} $[\nu(\nu_2+\nu_3)-\text{NO}_3]$ se puede asignarse a los iones nitratos coordinados. Es importante mencionar que la señal $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ de 1383 cm^{-1} normalmente se asigna para los iones nitratos $[\text{NO}_3^-]$.

3

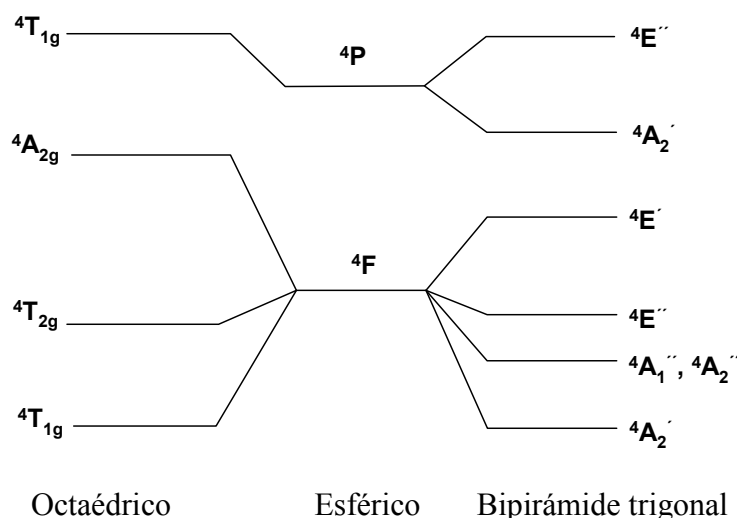
New York, 1997.

²Ramírez, F. M., Sosa-Torres, M. E., Escudero, R., Padilla, J., Ascencio, J. A. *J. Coord. Chem.*, 50, 1, 2000.

³Ramírez, F. M., Sosa-Torres, M. E., Castro, M., Basurto-Urbe, E., Zamorano-Ulloa, R., Del Río-Portilla. *J. J. Coord. Chem.*, 41, 303, 1997.

5.1.3. Espectroscopía electrónica

Para todos los compuestos binucleares de cobalto(II) obtenidos se obtuvieron los espectros electrónicos en estado de sólido y en disolución. Para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ los espectros de absorción electrónica en la región del visible se obtuvieron empleando los disolventes metanol y acetonitrilo. El compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ se obtuvo en acetonitrilo. Tanto en disolución como en estado de sólido, los espectros electrónicos del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ muestran las transiciones correspondientes a una configuración $d^7 \text{Co}^{\text{II}}$ de alto *espín* en la geometría bipirámide trigonal (*bpt*) (Esquema 5.1).⁴



Esquema 5.1. Diagrama de niveles de energía para los campos de bipirámide trigonal y octaédrica distorsionada⁴

En el espectro de reflectancia difusa en estado de sólido del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (Figura 5.1.3) se observan las bandas esperadas para las transiciones correspondientes a una configuración d^7 de Co^{II} de alto *espín* en una

⁴Lever, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*, 2nd Ed., Elsevier Science Publishers Company

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

geometría bipirámide trigonal (*bpt*). Las transiciones para el Co^{II} que presenta el contraión tetraclorocobaltato $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ de este compuesto, se observan como absorción múltiple en la región visible ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 631) para la especie Co^{II} d^7 de alto *espín* en la geometría tetraédrica (T_d). En la siguiente figura 5.1.3 se muestran las transiciones electrónicas obtenidas para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en estado sólido y soluciones de acetonitrilo y metanol.

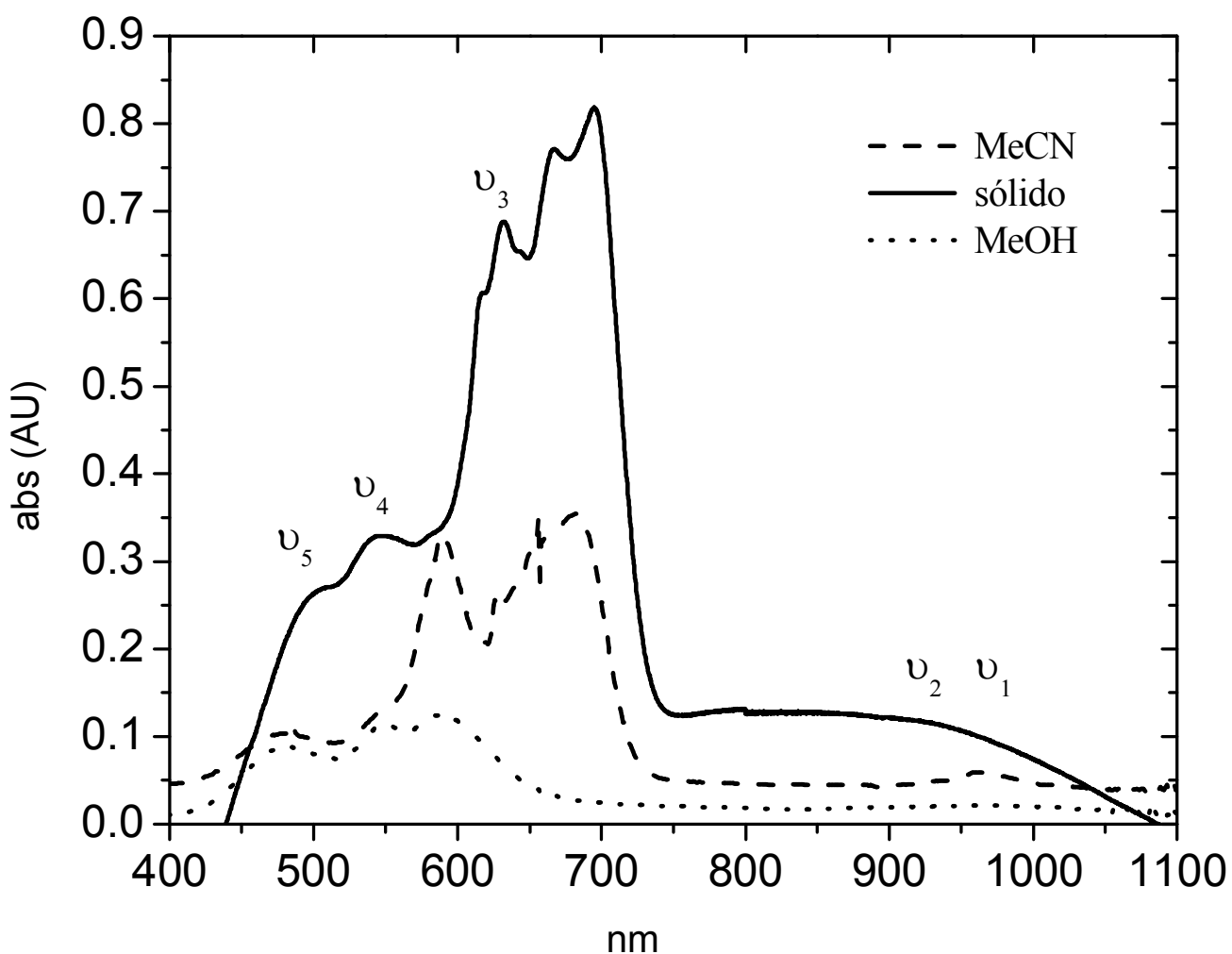


Figura 5.1.3. Espectro UV-Vis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en estado sólido (—), MeCN (---) y MeOH (.....) a 298 K

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de absorciones λ nm ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y las transiciones electrónicas correspondientes del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en estado sólido y soluciones de acetonitrilo y metanol se resumen en la siguiente tabla 5.1.1.

Tabla 5.1.1. Transiciones electrónicas permitidas para el complejo de cobalto(II) d^7 alto *espín* de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ con la geometría bipirámide trigonal (*bpt*).

Transiciones electrónicas	Estado sólido	MeCN	MeOH
	λ nm	λ nm ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E''(P) (v_5)$	500	479 (103)	470 (88)
${}^4A'_2 \rightarrow {}^4a'_2 (P) (v_4)$	545	543 (124)	550 (110)
${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E'(F) (v_3)$	615	590 (330)	590 (122)
${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E''(F) (v_2)$ y ${}^4A'_2 \rightarrow {}^4A_1'', {}^4A_2''(F) (v_1)$	945	963 (58)	960 (20)
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P) (v_3)$ del $[\text{CoCl}_4]^{2-}$	631-666	626-682	Desaparecida

El espectro de electrónico en la región del visible del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en acetonitrilo (Figura 5.1.3) muestran las bandas correspondientes a $d^7 \text{Co}^{\text{II}}$ alto *espín* de las especies (*bpt*) y (T_d). Eso indica que la especie (T_d) del Co^{II} d^7 del contraión tetraclorocobaltato $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se mantiene asociado en el acetonitrilo y se conservan la absorción característica múltiples de la geometría (T_d), los espectros obtenidos en estado de sólido y en acetonitrilo son similares.

Por otro lado, el espectro electrónico en la región visible del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ obtenido en metanol (Figura 5.1.3) no muestra las transiciones correspondientes a la especie del cobalto(II) tetraédrica (T_d), sólo se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observan las transiciones de la especie (*bpt*), indicando nuevamente que sólo la geometría bipirámide trigonal (*bpt*) se conserva en metanol.

Los espectros de reflectancia difusa en estado sólido y en disolución (MeCN) del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (Figura 5.1.4) muestran todas las transiciones esperadas para un $d^7 \text{Co}^{\text{II}}$ alto *espín* en una geometría bipirámide trigonal (*bpt*). Lo cual indica que el compuesto conserva la geometría (*bpt*) en disolución.

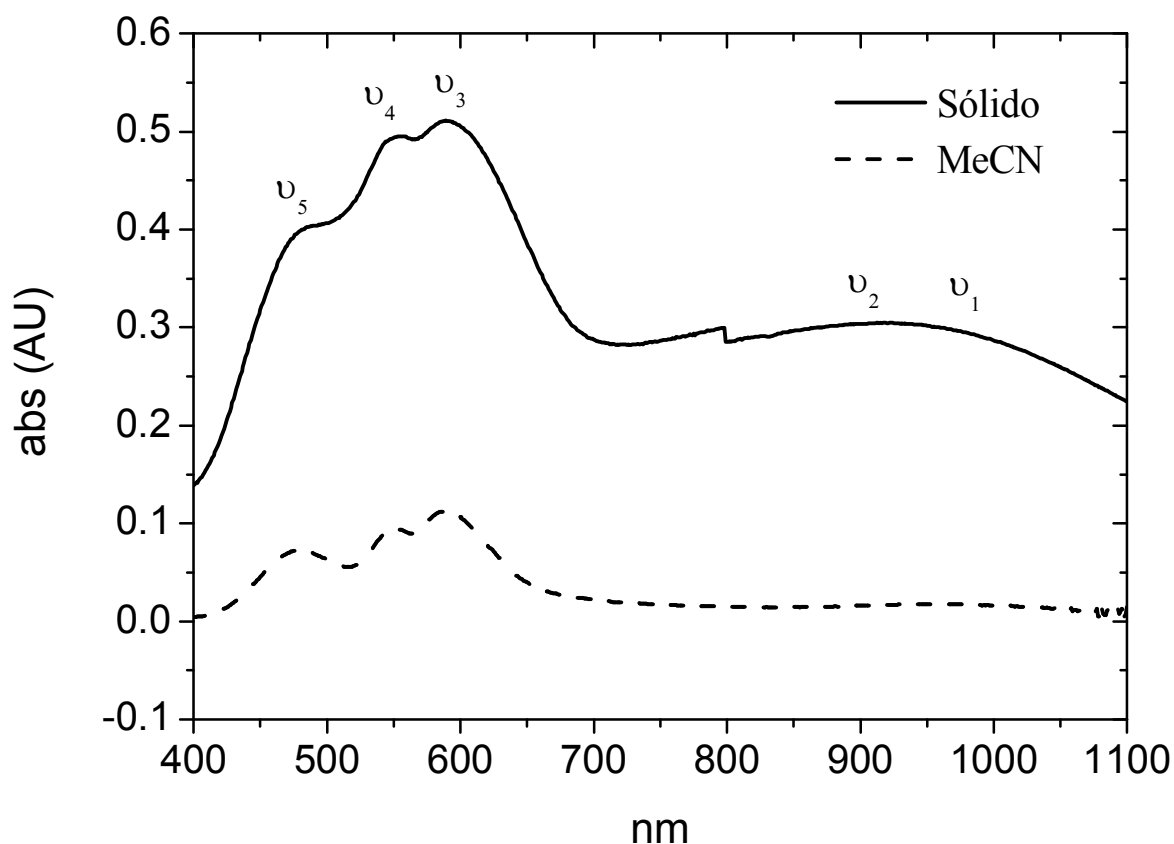


Figura. 5.1.4. Espectro UV-Vis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ en estado sólido (—) y acetonitrilo (----) a 298 K

Los valores de las absorciones λ nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) y las transiciones electrónicas correspondientes del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ en estado sólido y acetonitrilo se resumen en la siguiente tabla 5.1.2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.1.2. Transiciones electrónicas permitidas para el cobalto(II) de alto *espín* en una geometría(*bpt*) del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$

Transiciones electrónicas	λ nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
	Estado sólido	MeCN
${}^4\text{A}'_2 \rightarrow {}^4\text{E}''(\text{P})$ (ν_5)	483	479 (72)
${}^4\text{A}'_2 \rightarrow {}^4\text{a}'_2(\text{P})$ (ν_4)	552	552 (94)
${}^4\text{A}'_2 \rightarrow {}^4\text{E}'(\text{F})$ (ν_3)	590	590 (113)
${}^4\text{A}'_2 \rightarrow {}^4\text{E}''(\text{F})$ (ν_2), ${}^4\text{A}'_2 \rightarrow {}^4\text{A}_1''$, ${}^4\text{A}_2''(\text{F})$ (ν_1)	933	974 (17)

El espectro de reflectancia difusa en estado sólido del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (Figura 5.1.5) muestra todas las transiciones esperadas para $d^7 \text{Co}^{\text{II}}$ alto *espín* en la geometría octaédrica (O_h).

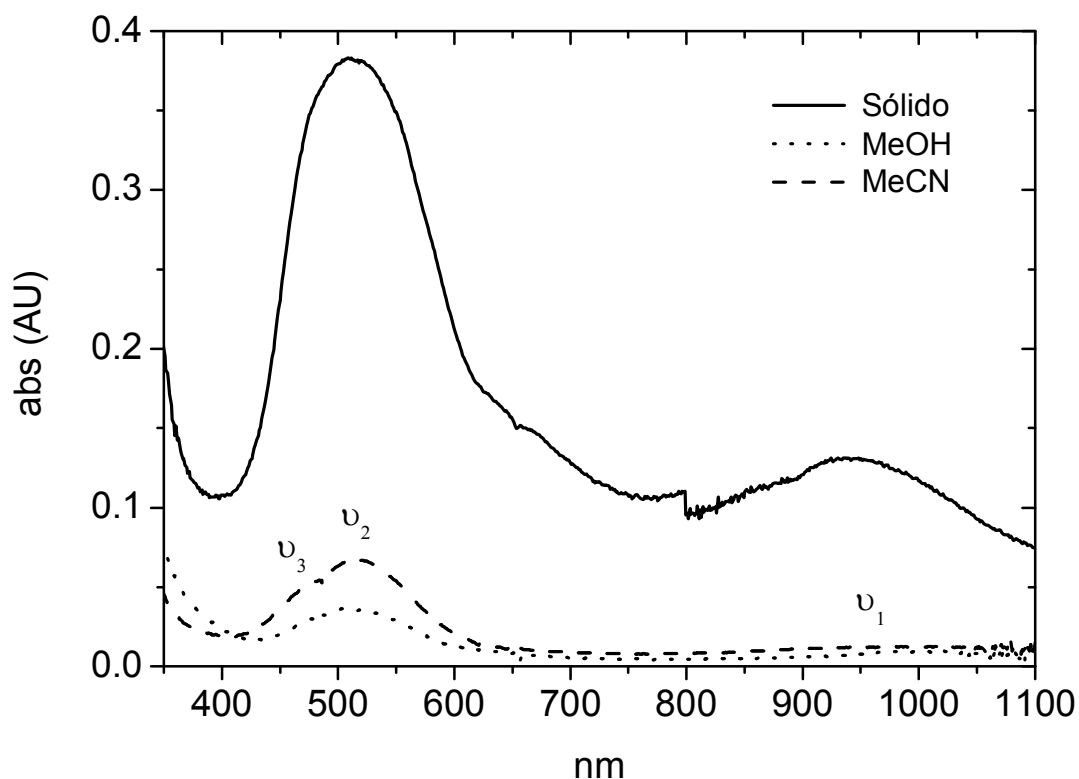


Figura 5.1.5. Espectro UV-Vis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ en estado sólido (—), MeCN (---) y MeOH (.....) a 298 K

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, los espectros de absorción electrónica en la región visible obtenidos en acetonitrilo y metanol muestran las mismas transiciones que en el estado sólido y confirman la presencia de las transiciones de la especie $d^7 \text{Co}^{\text{II}}$ de alto *espín* en la geometría (O_h). Esto indica que la geometría octaédrica se mantiene en estado sólido y en disolución. Los valores de absorciones λ nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) y los transiciones electrónicas correspondientes del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se resumen en la tabla 5.1.3.

Tabla 5.1.3. Transiciones electrónicas permitidas para el cobalto(II) alto *espín* en una geometría octaédrica del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

Transiciones electrónicas	Estado sólido $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Solución	
		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) CH ₃ CN	CH ₃ OH
${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} (\text{P}) (\nu_3)$	510	472 (50)	460 (73)
${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} (\text{F}) (\nu_1)$	943	1001 (11)	1000 (15)

Cuando se comparan los espectros electrónicos obtenidos en una solución de acetonitrilo (Figura 5.1.6a) y los espectros de reflectancia difusa en estado sólido (Figuras 5.1.6b) de los compuestos binucleares de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$, se pueden observar que las transiciones observadas para los compuestos de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ son muy similares lo cual se refleja una similitud en el ambiente electrónico de los átomos de cobalto(II) en la geometría bipirámide trigonal (*bpt*). Sin embargo, el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ muestra un ambiente electrónico diferente que los anteriores y las transiciones corresponden a una geometría octaédrica distorsionada.

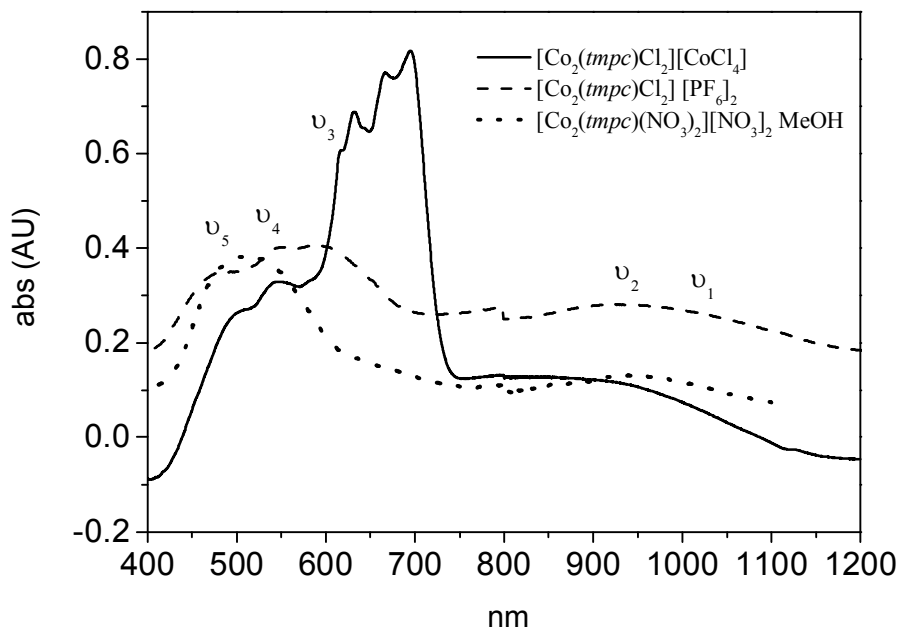


Figura 5.1.6a. Espectro UV-Vis en estado de sólido de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (—) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (---) y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (.....) a 298 K

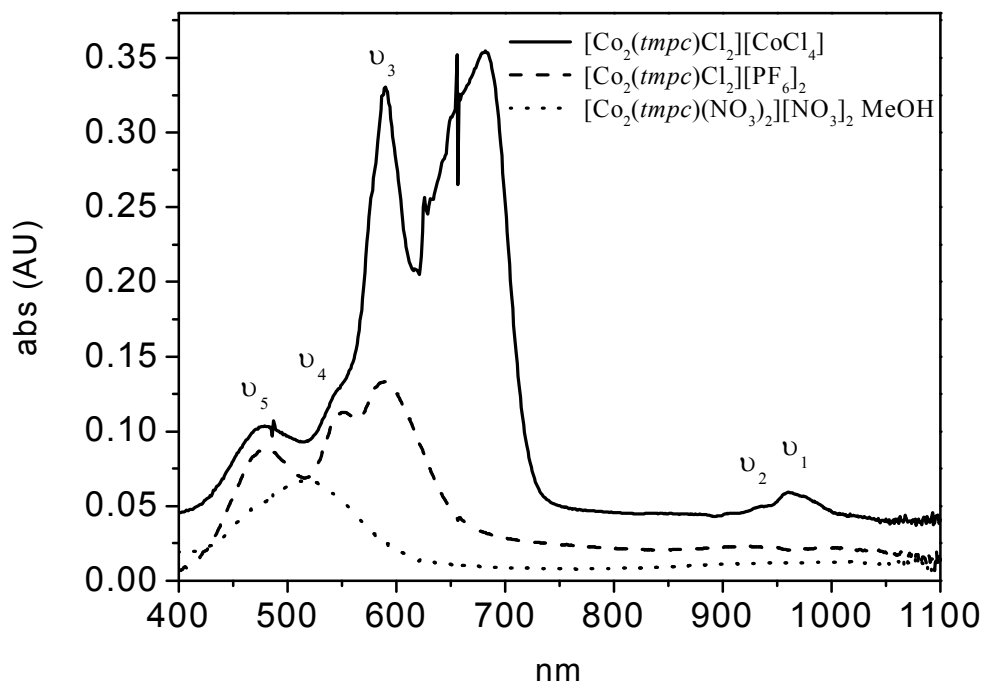


Figura 5.1.6b. Espectro UV-Vis en una disolución de acetonitrilo (1.0×10^{-3} M) de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (—), $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (---) y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (.....) a temperatura 298K

5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE COBALTO(II) CON TMPC

5.2.1. Estructura molecular del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$

La naturaleza binuclear del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ quedó confirmada por el estudio cristalográfico de rayos-X con los cristales que se formaron a partir de una mezcla de acetonitrilo y metanol. Los parámetros geométricos se resumen en la tabla 5.2.1.

Tabla. 5.2.1. Resumen de los datos cristalográficos del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$

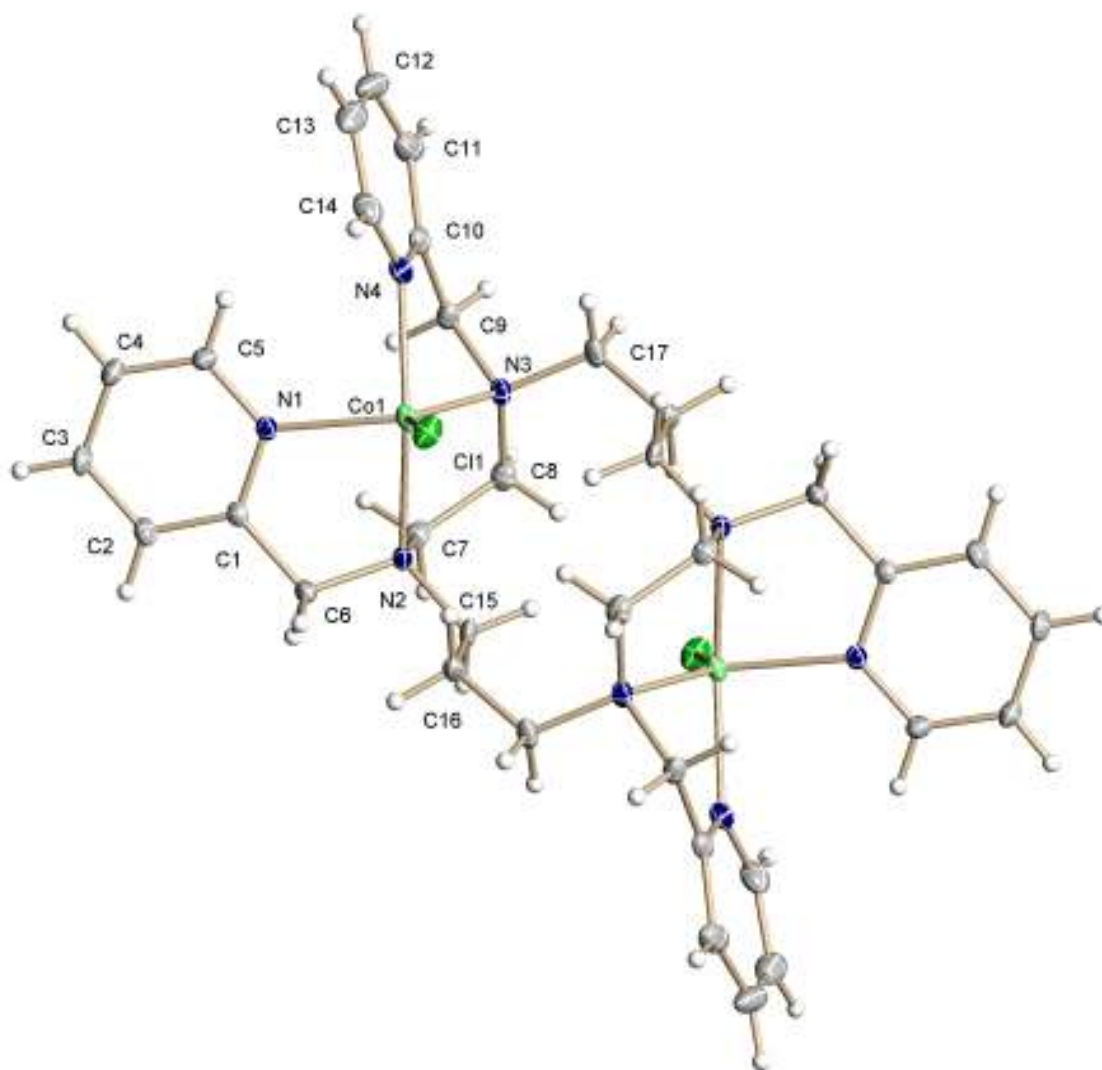
Compuesto	$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$
Formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Cl}_6\text{Co}_3\text{N}_8$
M	954.26
Sistema cristalina	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	13.1701(13)
$b/\text{Å}$	15.9488(15)
$c/\text{Å}$	18.8950(18)
$\beta/^\circ$	92.712(2)
$U/\text{Å}^3$	3964.4(7)
Z	4
$D_c/\text{Mg m}^{-3}$	1.599
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.682
Dimensiones del cristal / mm^3	0.25 x 0.32 x 0.47
Número de refecciones medidas	28169
Número de refecciones independientes	6988
Número de refecciones observadas ^{a,b}	6041
Número de variables	459
GOOF	1.258
R^c	0.072
wR^d	0.139
$\Delta\rho_{\text{max}} (\text{e Å}^{-3})$	0.97
$\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e Å}^{-3})$	-0.60

^a $F_o > 4 \sigma (F_o)$; ^b θ limitados $2 < \theta < 25$; ^c $R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$

^d $R = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La unidad asimétrica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ consiste de dos mitades de moléculas $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$ cristalográficamente independientes y un anión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ como contraión. Adicionalmente los grupos propileno en una de las dos moléculas están desordenados en dos posiciones (factores de ocupación 0.6 y 0.4), así que hay un total de tres conformeros diferentes con el grupo de punto C_i de asimetría en la celda unitaria con estequiometría 1:0.6:0.4. El conformero I se muestra en la figura 5.2.1.



Conformero I

Figura 5.2.1. Diagrama ORTEP del catión $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparando las geometrías de los dos centros metálicos independientes en la unidad asimétrica sólo se encuentran relativamente pequeñas variaciones de los longitudes de las enlaces y de los ángulos de enlace como se muestra en la tabla 5.2.2 y la figura 5.2.2, que pueden atribuirse a las fuerzas de empaquetamiento intermoleculares.

Tabla 5.2.2. Longitudes de enlaces selectas (Å), ángulos de enlaces (°) y ángulos de torsión (°) para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$

	Longitud de enlaces (Å)
Co1–N1	2.098(4)/ 2.047(5)
Co1–N2	2.206(4)/ 2.231(5)
Co1–N3	2.159(4)/ 2.113(5)
Co1–N4	2.124(5)/ 2.136(5)
Co1–Cl1	2.2536(17)/ 2.2536(17)
	Ángulos de enlaces (°)
N1–Co1–N2	79.11(16)/82.18(18)
N1–Co1–N3	116.51(16)/ 111.05(19)
N1–Co1–N4	91.45(17)/ 95.65(19)
N2–Co1–N3	82.52(16)/ 83.86(18)
N2–Co1–N4	152.68(18)/ 161.13(19)
N3–Co1–N4	78.89(18)/ 79.43(18)
N1–Co1–Cl1	111.26(13)/ 111.11(15)
N2–Co1–Cl1	108.66(12)/ 104.13(14)
N3–Co1–Cl1	132.20(12)/ 137.77(14)
N4–Co1–Cl1	98.66(14)/ 94.16(14)
	Ángulos de torsión (°)
N1–C1–C6–N2	–23.9(7)/ –7.7(9)
N2–C7–C8–N3	–53.9(6)/ 56.0(7)
N3–C9–C10–N4	–32.6(7)/ –34.0(7)

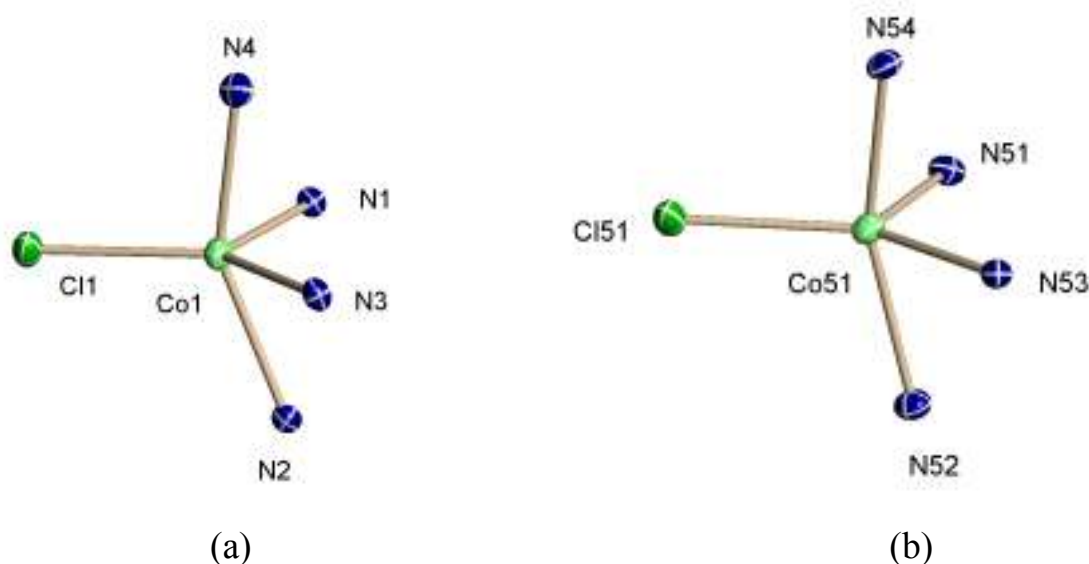
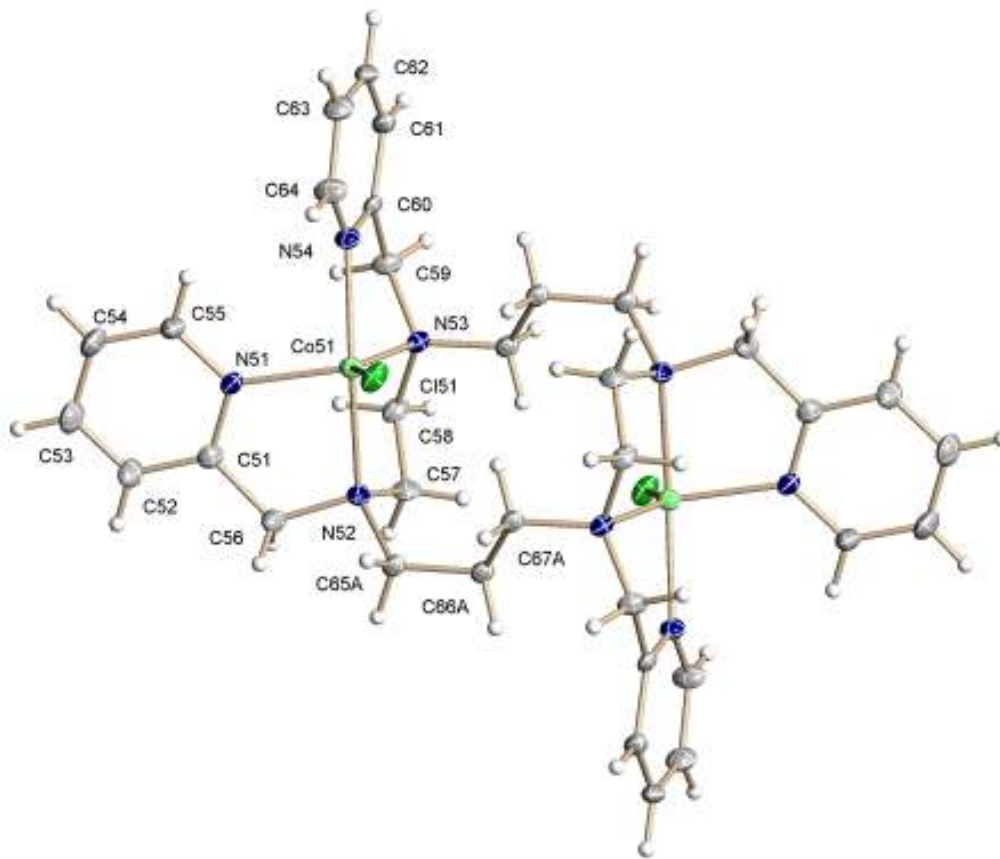


Figura 5.2.2. Los dos centros metálicos de cobalto(II) en esfera de coordinación del compuesto catión $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$

Como puede ver en las figuras 5.2.2a y 5.2.2b, los iones de Co^{II} penta-coordinado tienen una geometría de bipirámide trigonal (*bpt*) distorsionada con los sitios axiales ocupados por un nitrógeno piridínico y un átomo terciario de nitrógeno, $\text{Co-N4/54} = 2.124(5)/2.136(5)$ y $\text{Co-N2/52} = 2.206(4)/2.231(5)$ Å, respectivamente. Los sitios ecuatoriales están ocupados por de la molécula de piridina, y un átomo de nitrógeno terciario $\text{Co-N1/51} = 2.098(4)/2.047(5)$ y $\text{o-N3/53} = 2.159(4)/2.113(5)$ Å, respectivamente y un átomo de cloro $\text{Co-Cl1/51} = 2.2697(16)/2.2536(17)$ Å. Debe notarse que el eje axial promedio de los enlaces Co-N es significativamente más largo que los enlaces ecuatoriales de Co-N , $\Delta d = 0.058$ para los nitrógenos piridínicos y $\Delta d = 0.083$ Å para los nitrógenos de amina terciaria. Sin embargo, todos estos valores concuerdan con las longitudes de enlace observadas para los otros compuestos de cobalto(II) de la geometría (*bpt*) del tipo- CoN_4Cl , 2.051–2.119 para $\text{Co-N}_{\text{piridina}}$, 2.121–2.523 para $\text{Co-N}_{\text{tetramina}}$ y

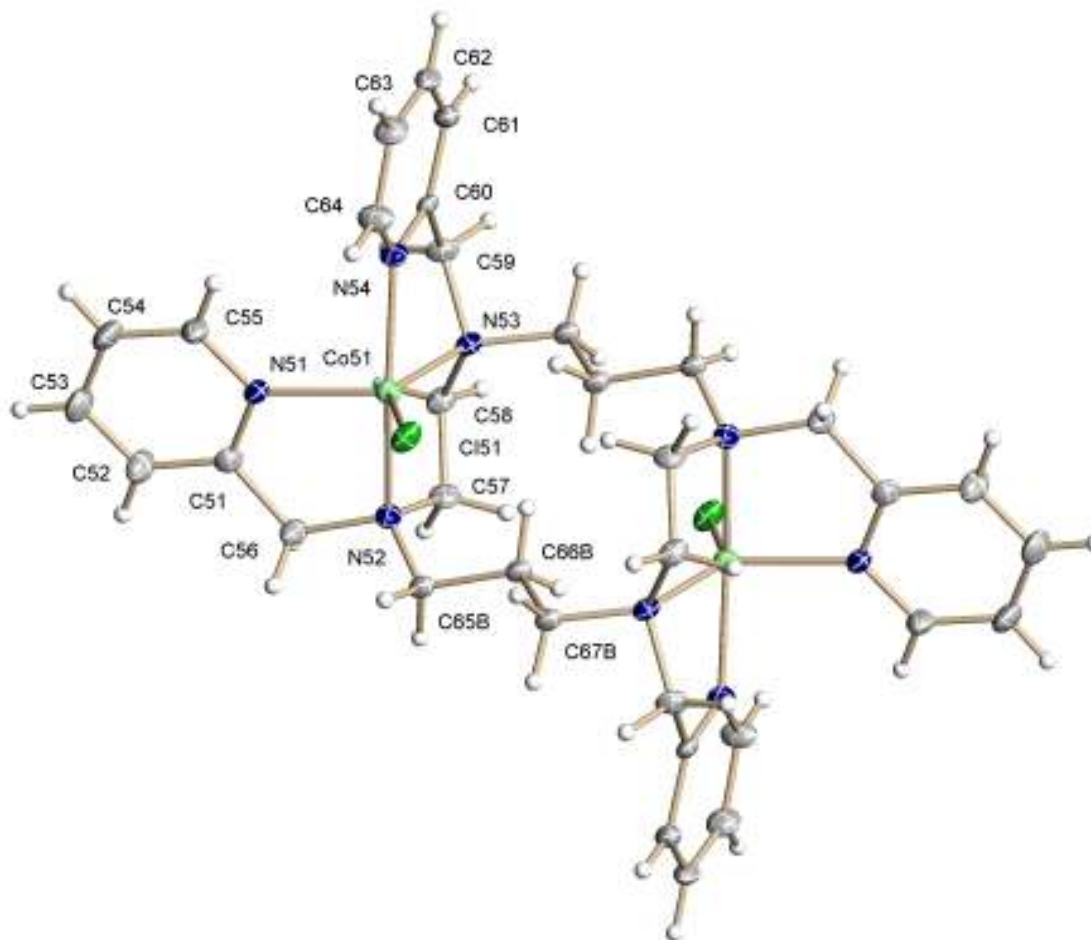
2.219–2.507 para Co–Cl.⁵ Los conformeros IIA y IIB se ilustran en las siguientes figuras 5.2.3a y 5.2.3b correspondientes.



Confórmero IIA

Figura 5.2.3a. Diagrama ORTEP del catión $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$

⁵(a). Allen, F. H. The CSD System: *Acta Cryst.*, *B58*, 380 **2002**; (b). Bruno, I. J., Cole, J. C., Edington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., Taylor, R. ConQuest: *Acta Cryst.*, *B58*, 389 **2002**; (c). Bailey, N. A., McKenzie, E. D., Worthington, J. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 763, **1977**; (d). Sakurai, T., Kobayashi, K., Hasegawa, A., Tsuboyama, S., Tsuboyama, K. *Acta Cryst.*, *B38*, 107, **1982**; (e). Che, C.-M., Mak, S. T., Mak, T. C. W. *Inorg. Chem.*, *25*, 4705, **1986**; (f). Tsuboyama, S., Fujimoto, J., Hanabira, S., Yasuda, N., Kobayashi, K., Sakurai, T., Tsuboyama, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 45, **1996**; (g). Lah, M. S., Moon, M. *Bull. Korean Chem. Soc.*, *18*, 406, **1997**; (h). Planinic, P., Calogovic, D. M., Meider, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3445, **1997**; (i). Du, M., Shang, Z. L., Xu, Q., Zhang, R. H., Leng, X. B., Bu, X.H. *Acta Cryst.*, *C56*, 769, **2000**; (j). Broge, L., Pretzmann, U., Jensen, N., Sotofte, I., Olsen, C. E. *J. Springborg, Inorg. Chem.*, *40*, 2323 **2001**; (k). Lim, J. W., Mikuriya, M., Sakiyama, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *74*, 2131, **2001**; (l). Kreisler, K., Kipke, J., Bauerfeind, M., Sundemeyer, J., *Anorg. Z. Allg. Chem.*, 627, 1023, **2001**; (m). Du, M., Shang, Z. L., Leng, X. B., *Bull. Polyhedron*, *20*, 3065, **2001**; (n). Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Spitzmesser, S. K., Tellmann, K. P.A. J. P. White, D. J. Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1159, **2002**.



Confórmero IIB

Figura 5.2.3b. Diagrama ORTEP del catión $[\text{Co}_2(\text{tpc})\text{Cl}_2]^{2+}$

La distorsión de la geometría ideal para una geometría bipirámide trigonal puede evaluarse con base en los ángulos de enlace axial y ecuatorial de N–Co–N. Los ángulos de enlace N–Co–N *trans* difieren significativamente del ángulo 180° y además difieren entre sí: $\text{N}2\text{--Co--N}4 = 152.68 (18)$ y $\text{N}52\text{--Co}51\text{--N}54 = 161.13 (19)^\circ$. En el plano ecuatorial los ángulos de enlaces N–Co–N varían de $111.26 (13)$ hasta $132.20 (12)^\circ$ para Co1 y de $111.05(15)$ hasta $137.77(14)^\circ$ para Co51, por lo tanto, los valores más bajos corresponden a $\text{N}_{\text{piridina}}\text{--Co--Cl}$ y $\text{N}_{\text{piridina}}\text{--Co--N}_{\text{tetramina}}$ y los valores más altos a ángulos de enlace a $\text{N}_{\text{tetramina}}\text{--Co--Cl}$. La evaluación de las tensiones angulares generadas en los centros metálicos por la formación de tres

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

anillos quelato de cinco miembros, muestra que la tensión es la más baja para los N,N',N'',N''' -tetraetilindiamina, $N_{\text{piridina}}\text{-Co-N}_{\text{tetramina}} = 79.9(2)$ y $N_{\text{tetramina}}$ y $\text{Co-N}_{\text{tetramina}} = 83.2(2)^\circ$ (valores promedios). Esta observación puede confirmarse por los valores promedios correspondientes de los ángulos N-C-C-N , que son $24.5(8)$ y $55.0(7)^\circ$, respectivamente (Tabla 5.2.2). Como se ha mencionado, la celda unitaria del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ contiene los cationes de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$ con tres conformaciones del anillo macrocíclico central. Los tres conformeros pueden distinguirse muy fácilmente por sus ángulos dihédricos de Co-N-C-C . Mientras para el conformero I (Figura 5.2.1) muestra una rotación contraria a las manecillas del reloj del carbono C16 en relación al átomo de Co, $\text{Co1-N2-C15-C16} = 68.8(5)^\circ$, para los conformeros IIA y IIB (Figura 5.2.3a y 5.2.3b) las rotaciones correspondientes ocurren en la dirección contraria, $\text{Co51-N52-C65-C66} = -73.7(2)$ y $\text{Co51-N52-C65B-C66B} = -58(3)^\circ$. Los conformeros IIA y IIB pueden distinguirse por los ángulos dihédricos N-C-C-C , lo que indica una configuración *gauche* para el enlace central C-C en el primer caso, $\text{N52-C65-C6-C67} = 86.0(16)^\circ$, y una configuración *anti* para el segundo caso, $\text{N52-C65B-C66B-C67} = 150(2)^\circ$. En la tabla 5.2.2 se muestran los valores de longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$. Estos valores están dados para las dos mitades de moléculas independientes que se presentan en una unidad asimétrica de la capa de cristalino (conformero I y II). Sólo los átomos de conformero I están numerados porque los conformeros IA y IIB son análogos. De acuerdo con el refinamiento realizado para los factores de ocupación de los dos conformeros, el conformero IIA está presente en mayor cantidad en la red cristalina que el conformero IIB (60:40). Aparte de la diferencia en la estabilidad termodinámica, esta distribución puede afectarse por las interacciones intermoleculares en la red cristalina, sin embargo,

como puede verse en la tabla (Tabla 5.2.3), existe una interacción débil intermolecular del tipo C–H...Cl.

Tabla 5.2.3. Interacciones del enlace de hidrogeno *intra* e intermoleculares del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]\text{CoCl}_4$.

Tipo	Donador–H...Aceptor	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A ángulo [°]
<i>Inter</i>	C(6)–H(6A)...Cl(13)	2.70	3.47	137
<i>Inter</i>	C(9)–H(9B)...Cl(11)	2.80	3.76	171
<i>Inter</i>	C(14)–H(14)...Cl(51)	2.79	3.68	160
<i>Inter</i>	C(56)–H(56A)...Cl(13)	2.71	3.65	165
<i>Inter</i>	C(58)–H(58A)...Cl(12)	2.82	3.60	138
<i>Inter</i>	C(63)–H(63)...Cl(12)	2.78	3.41	126

5.2.2. Estructura molecular del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

En el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$, la unidad asimétrica contiene sólo una mitad de la molécula del catión $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ cristalográficamente independiente y localizado sobre el centro de inversión. Los datos cristalográficos se resumen en la siguiente tabla 5.2.4.

Tabla 5.2.4. Resumen de los datos cristalográficos del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Compuesto	$[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
Fórmula	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
<i>M</i>	962.71
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P2_1/n$
<i>a</i> /Å	8.9361(7)
<i>b</i> /Å	21.7157(17)
<i>c</i> /Å	11.5629(9)
β /°	104.6920(10)
<i>U</i> /Å ³	2170.5(3)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> /Mg m ⁻³	1.473
$\mu(\text{Mo}-K\alpha)$ /mm ⁻¹	0.839
Dimensiones del cristal/mm ³	0.18 x 0.25 x 0.43
Número de reflexiones medidos	17306
Número de reflexiones independientes	3005
Número de reflexiones observadas ^{a,b}	2519
Número de variables	289
GOOF	1.208
<i>R</i> ^c	0.079
<i>wR</i> ^d	0.212
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0.77
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0.27

^a $F_o > 4 \sigma(F_o)$; ^b θ limitado $2 < \theta < 25$; ^c $R = \Sigma(F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$

^d $R_w = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

Como se puede ver en la figura (Figura 5.2.4), la esfera de coordinación de los centros metálicos de cobalto(II) son similares, como en el caso del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$.

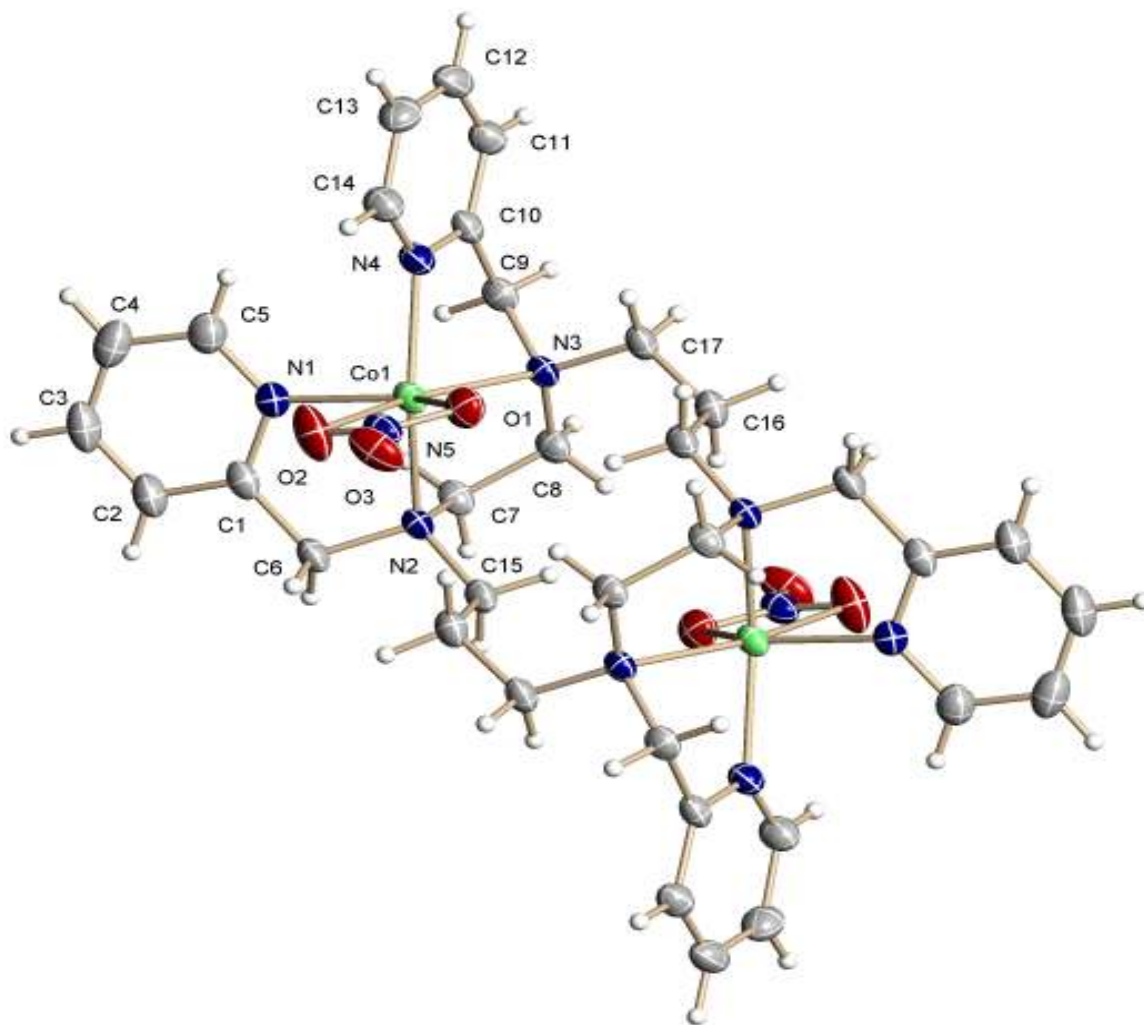


Figura 5.2.4. Diagrama ORTEP del catión $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2]^{2+}$

Por el modo de coordinación (bidentado) de los iones nitrato, $\text{Co}-\text{O1} = 2.130(5)$ y $\text{Co}-\text{O2} = 2.240(5)$ Å, el número de coordinación aumenta a seis, la geometría de coordinación de este compuesto es distinta que del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, la distancia de $\text{Co}-\text{N}$ en este compuesto varía a $2.217(5)$ de $2.103(6)$ Å. La diferencia entre los valores de longitud de enlace axial y ecuatorial de $\Delta d = 0.035$ Å no es significativo. El ángulo de $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ que forman entre los sustituyentes $\text{N2}-\text{Co}-\text{N4} = 154.0(2)^\circ$ aumenta ligeramente cuando se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

compara con el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, es el $152.7(2)^\circ$. Esto puede ser la razón de que el efecto estérico en la dirección axial del grupo nitrato sea más grande que en el cloruro. La conformación del anillo de macrociclo encontrado en este compuesto es casi similar a la del confórmero I en la red cristalina del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$. El modo de coordinación del Co^{II} en la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2\text{MeOH}$ se muestra en la figura 5.2.5.

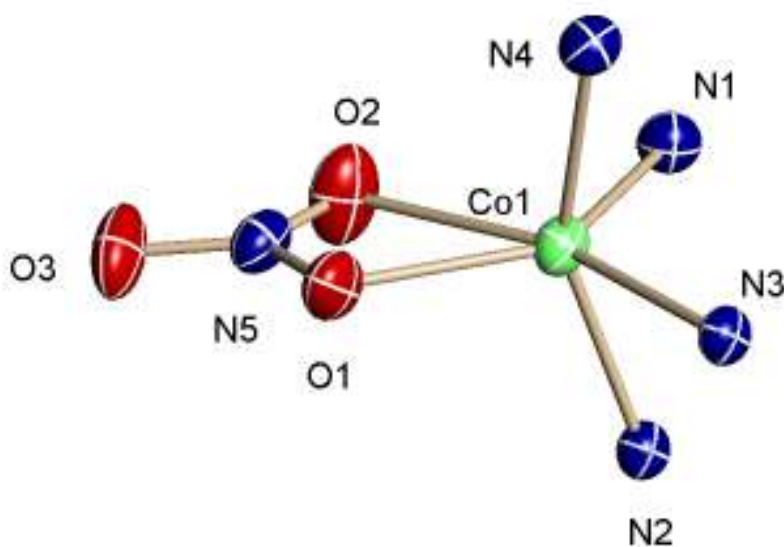


Figura 5.2.5. Modo de coordinación del Co^{II} en la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2\text{MeOH}$

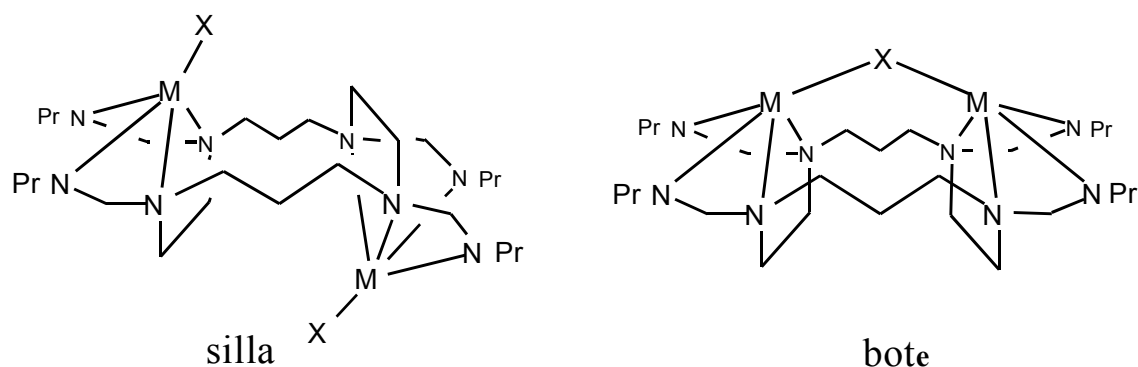
Los valores de longitudes de enlaces y los ángulos de enlaces del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2\cdot\text{MeOH}$ se resumen en la siguiente tabla 5.2.5.

Tabla 5.2.5. Longitudes de enlaces selectas (Å), ángulos de enlaces (°) y ángulos de torsión (°) para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

Longitud de enlaces (Å)	
Co1–N1	2.113(6)
Co1–N2	2.157(5)
Co1–N3	2.217(5)
Co1–N4	2.103(6)
Co1–O1	2.130(5)
Co1–O2	2.240(5)
Ángulos de enlaces (°)	
N1–Co1–N2	78.6(2)
N1–Co1–N3	115.12(2)
N1–Co1–N4	94.0(2)
N2–Co1–N3	81.8(2)
N2–Co1–N4	154.0(2)
N3–Co1–N4	79.0(2)
N1–Co1–O1	139.1(2)
N2–Co1–O1	110.3(2)
N3–Co1–O1	105.7(2)
N4–Co1–O1	91.7(2)
N1–Co1–O2	82.2(2)
N2–Co1–O2	99.8(2)
N3–Co1–O2	162.4(2)
N4–Co1–O2	103.8(2)
Ángulos de torsión (°)	
N1–C1–C6–N2	–21.7(8)
N2–C7–C8–N3	–52.3(8)
N3–C9–C10–N4	–45.2(7)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tres compuestos binucleares del ligante *tmpc* adoptan una conformación de silla en la cual los dos centros metálicos están coordinados *exo*-dentadamente (Esquema 5.2).⁶



Esquema 5.2

Se encuentra en la literatura la misma conformación y el modo de coordinación para un compuesto con centro metálico de cobre(II), $[\text{Cu}_2(\text{tmpc})\text{Br}_2][\text{ClO}_4]$.⁷ Los compuestos binucleares de la geometría pirámide de base cuadrada (*pbcb*) que han sido caracterizados por rayos-X, presentan conformación de bote con un puente entre los dos centros metálicos de cobalto con los aniones OH^- , NO_3^- , F^- ó Cl^- (Esquema 5.2).⁸

⁶Vuckovic, G., Opsenica, D., Sovilj, S. P., Poleti, D., Avramov-Ivic, M. *J. Coord. Chem.*, 42, 241, 1997.

⁷Alcock, N. W., Balakrishnan, K. P., Moore, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1743, 1986.

⁸(a). Asato, E., Toftlund, H., Kida, S., Mikuriya, M., Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta.*, 165, 207, 1989; (b). Vuckovic, G., Asato, E., Matsumoto, N., Kida, S. *Inorg. Chim. Acta.*, 171, 45, 1990; (c). Hata, Y., Yamamoto, Y., Shimura, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1255, 1981; (d). Heinrichs, M. A., Hodgson, D. J., Michelsen, K., Pedersen, E. *Inorg. Chem.*, 23, 3174, 1984; (e). Goodson, P. A., Glerup, J., Hodgson, D. J., Michelsen, K., Rychlewska, U. *Inorg. Chem.*, 33, 359, 1994; (f). Fallon, G. D., McLachlan, G. A., Moubaraki, B., Murray, K. S., O'Brien, L., Spiccia, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2765, 1997; (g). Ardon, M., Bino, A., Michelsen, K., Pedersen, E., Thompson, R. C. *Inorg. Chem.*, 36, 4147, 1997; (h). Eriksen, J., Goodson, P., Hazell, A., Hodgson, D. J., Michelsen, K., Monsted, O., Rasmussen, J. C., Toftlund, H. *Acta Chem. Scand.*, 53, 1083, 1999.

5.3. COMPORTAMIENTOS MAGNETICOS DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE COBALTO(II) CON TMPC

5.3.1. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Para caracterizar el centro magnético del cobalto(II) de los compuestos binucleares de cobalto con *tmpc* sintetizados, se tomaron los espectros RPE de banda-X de las muestras policristalinas de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ en el intervalo de la temperatura de 4 a 300 K. Aunque no se observó ninguna señal a temperatura ambiente, las primeras señales aparecieron a la temperatura 10 K. Como consecuencia del tiempo de relajación de *espín* rápido del cobalto(II) de alto *espín*, los espectros obtenidos a las temperaturas de 4 K y 10 K (Figura 5.3.1) son bandas anchas, poco resueltas sin desplazamientos hiperfinos. Estas señales son *pseudo-rómbicas*. Los espectros de RPE de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se muestran en la figura 5.3.1.

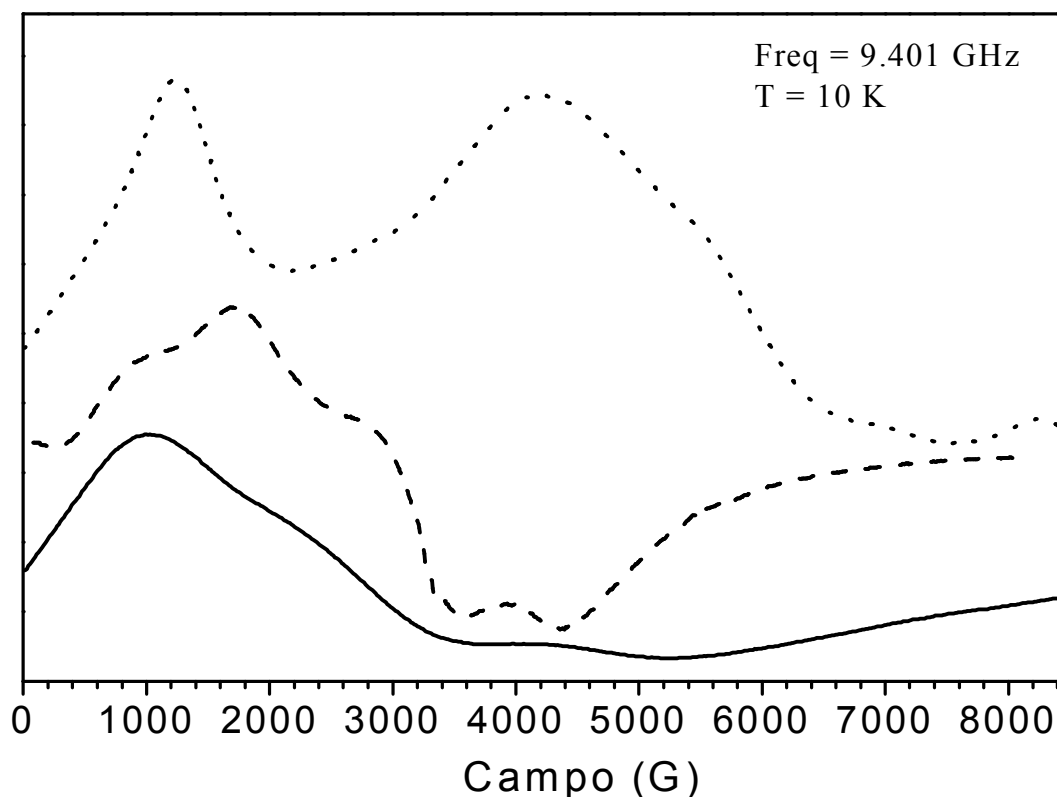


Figura 5.3.1. Espectro RPE de banda-X de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tpmc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (—), $[\text{Co}_2(\text{tpmc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (---) y $[\text{Co}_2(\text{tpmc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (.....) a 10 K

Los valores de g de los tres compuestos se resumen en la tabla 5.3.1, el valor más grande de anisotropía concuerda con la característica del cobalto(II).⁹

Tabla 5.3.1. Valores de g de las muestras policristalinas de los compuestos de cobalto con *tpmc*

Compuesto	Valores de g		
	g_1	g_2	g_3
$[\text{Co}_2(\text{tpmc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	6.085	2.415	1.153
$[\text{Co}_2(\text{tpmc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	3.936	2.118	1.536
$[\text{Co}_2(\text{tpmc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	5.453	1.221	0.882

⁹Pilbrow, J. R. *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

5.3.2. Susceptibilidad magnética de los compuestos binucleares de cobalto

Para todos los compuestos binucleares de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se midió la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y las susceptibilidades magnéticas molares calculadas (χ_M) como se detalla en la parte experimental, con las correcciones diamagnéticas y a partir de éstas y con la fórmula $\mu_{ef} = 2.828(\chi_M T)^{1/2}$ se calcularon los momentos magnéticos efectivos experimentales (μ_{ef}). En la siguiente tabla 5.3.2, se muestran los valores de las correcciones diamagnéticas (χ_D) para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

Tabla 5.3.2. Valores de correcciones diamagnéticas (χ_D) para los compuestos binucleares de cobalto(II)

Compuesto	P.M (g/mol)	$\chi_D (\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	954.26	-537.6
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	1043.48	-612.2
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	962.71	-505.1

Para los valores teóricos del momento magnético efectivo de los compuestos binucleares de cobalto(II) con dos ó tres centros paramagnéticos interactuantes por únicamente *espín*, el valor de momento magnético efectivo se calculó usando la siguiente fórmula:

$$\mu_{ef} = [\sum g_i^2 S_i (S_i + 1)]^{1/2} \quad (5.3.1)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

donde $S = 3/2$ para cobalto(II) d^7 de alto *espín* g_i se representa valor giromagnética. En la siguiente tabla (Tabla 5.3.3) se muestran los valores de μ_{ef} obtenidos para los compuestos binucleares de cobalto(II).

Tabla 5.3.3. Comparación de los valores de μ_{ef} medidas en balanza de Gouy y calculados considerando únicamente *espín* y considerando el acoplamiento *espín-órbita*.

Compuesto	μ_{ef} (MB) Encontrado	μ_{ef} (MB) Calculado (sólo <i>espín</i>)	μ_{ef} (MB) Calculado (<i>espín-órbita</i>)
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	8.2	6.7	9.0
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	7.6	5.4	7.3
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	7.1	5.4	7.3

Los valores de momento magnético efectivo obtenidos de los compuestos binucleares de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ fueron mucho más grandes que los valores calculados considerando sólo la presencia de *espín* usando la ecuación 5.3.1. En el caso de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, el cual se presentan tres centros de cobalto(II) d^7 de alto *espín* muestra un valor mayor de μ_{ef} que $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$, los cuales contienen sólo dos centros de cobalto(II) d^7 de alto *espín*.

Los valores de momento magnético efectivo (μ_{ef}) experimentales de los compuestos binucleares de cobalto(II), fueron comparados con los valores de los momentos magnéticos efectivos calculados para dos ó tres centros paramagnéticos interactuantes de cobalto(II), el cual considera la presencia del acoplamiento *espín-órbita* usando la formula¹⁰ (Ecuación 5.3.2). Los valores de momento

¹⁰Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

magnético efectivo de los compuestos binucleares de cobalto(II) encontrados experimentalmente a temperatura ambiente (298 K) fueron muy parecidos a los valores de momento magnético calculados considerando la presencia de acoplamiento de *espín-órbita* aplicando la ecuación 5.3.2.

$$\mu_{LS} = [\Sigma L_i(L_i+1) + \Sigma g_i^2 S_i(S_i+1)]^{1/2} \quad (5.3.2)$$

Donde $L = 3$ y $S = 3/2$ y g_i se representa valor giromagnética es normalmente es 2. Por lo que es factible pensar que exista un acoplamiento de tipo antiferromagnético en los compuestos binucleares de cobalto(II). Sin embargo las especies de cobalto(II) d^7 de alto *espín* son fuertemente anisotrópicas por lo que el *momento orbital* de *primero orden* es apreciable. Entonces para todos los compuestos binucleares de cobalto de alto *espín* se puede esperar la contribución del *momento angular orbital*.^{11,12} Los altos valores de los momentos magnéticos efectivos de los compuestos de cobalto investigados en este trabajo se explican por la presencia del acoplamiento *espín-órbita*.

Además todos los compuestos binucleares de cobalto contribuyen al *momento orbital angular* esperado para la especie de cobalto(II) de alto *espín*.

¹¹Arnold, M., Brown, D. A., Deeg, O., Errington, W., Haase, W., Herlihy, K., Kemp, T. J., Nimir, H., Werner, R. *Inorg. Chem.*, 37, 2920, **1998**.

¹²(a). Lines, M. E. *Phys. Rev.*, 131, 546, **1963**; (b). Figgis, B. N., Gerloch, M., Lewis, J., Mabbs, F. E., Webb, G. A. *J. Chem. Soc.*, 2086, **1968**; (c). Sakiyama, H. *Inorg. Chim. Acta*, 359, 2097, **2006**.

5.3.3. Comportamiento magnético en función de la temperatura

Para todos los compuestos binucleares de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se graficaron los valores de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. En todos los casos se observó un mejor ajuste de Curie–Weiss en el intervalo de temperatura (ambiente hasta 50 K) indicando la presencia del ordenamiento antiferromagnético con una temperatura Curie–Weiss $\Theta_{\text{CW}} = -25.09$ K. En cambio, a bajas temperaturas desde 50 hasta 2 K, se observó una desviación del modelo Curie–Weiss. En la figura 5.3.2 se muestra el mejor ajuste de $1/\chi$ en función de la temperatura para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$.

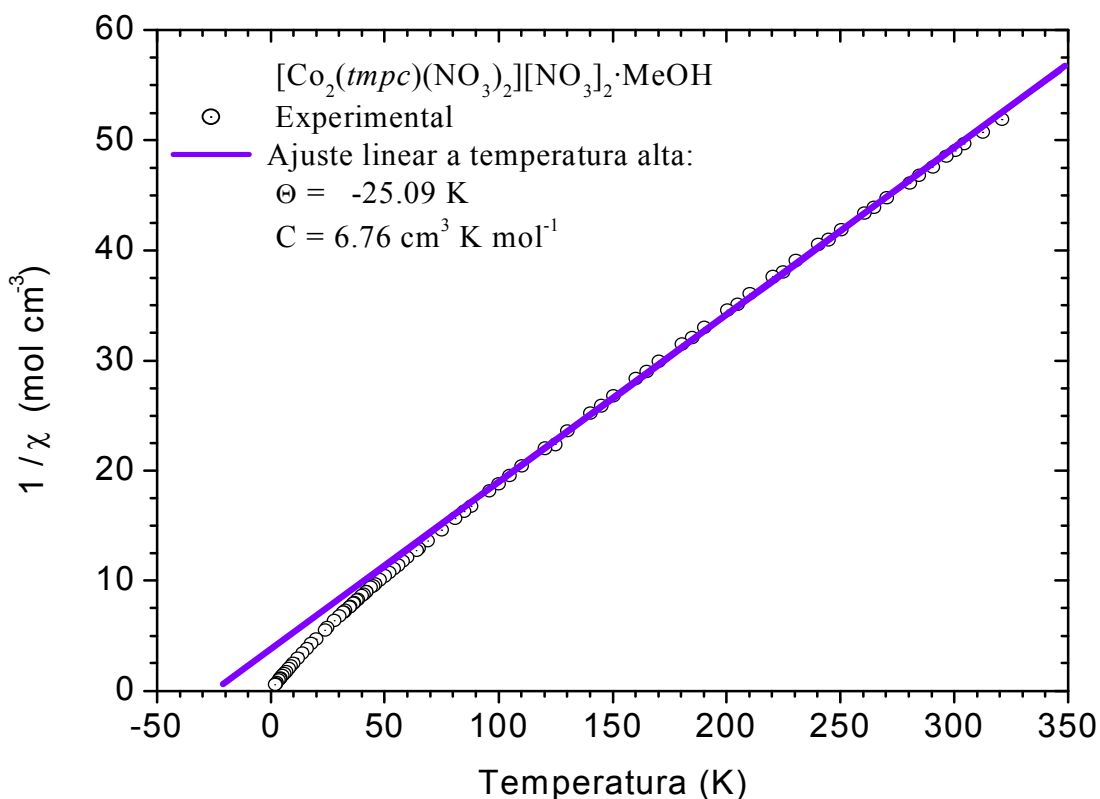


Figura 5.3.2. $1/\chi$, vs T para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (\odot). La línea sólida representa el ajuste modelo Curie–Weiss

Los parámetros del mejor ajuste de la grafica $1/\chi$ en función de la temperatura (modelo Curie–Weiss) para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se resumen en la siguiente tabla 5.3.4.

Tabla. 5.3.4. Los parámetros de mejor ajuste de $1/\chi$ en función de temperatura (modelo Curie–Weiss) para los compuestos binucleares de cobalto(II) con *tmpc*

Compuesto	Parámetro	
	T > 50	
	C ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)	θ (K)
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$	8.2829	-9.004
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	7.8690	-32.926
$[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$	6.7691	-25.096

De forma alterna, la variación del momento magnético efectivo en función de la temperatura (2–300 K) se determinó en un magnetómetro con un dispositivo detector MPMS SQUID. Para todos los compuestos binucleares de Co^{II} obtenidos se graficó (Figura 5.3.3) el valor del momento magnético efectivo (μ_{ef}) contra la temperatura y se observó que el valor (μ_{ef}) disminuye con la temperatura (hasta 2 K). Esto se explica por el acoplamiento antiferromagnético que había proporcionado anteriormente. En la figura 5.3.3 se muestra el diagrama del momento magnético efectivo experimental (μ_{ef}) en función de la temperatura para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$.

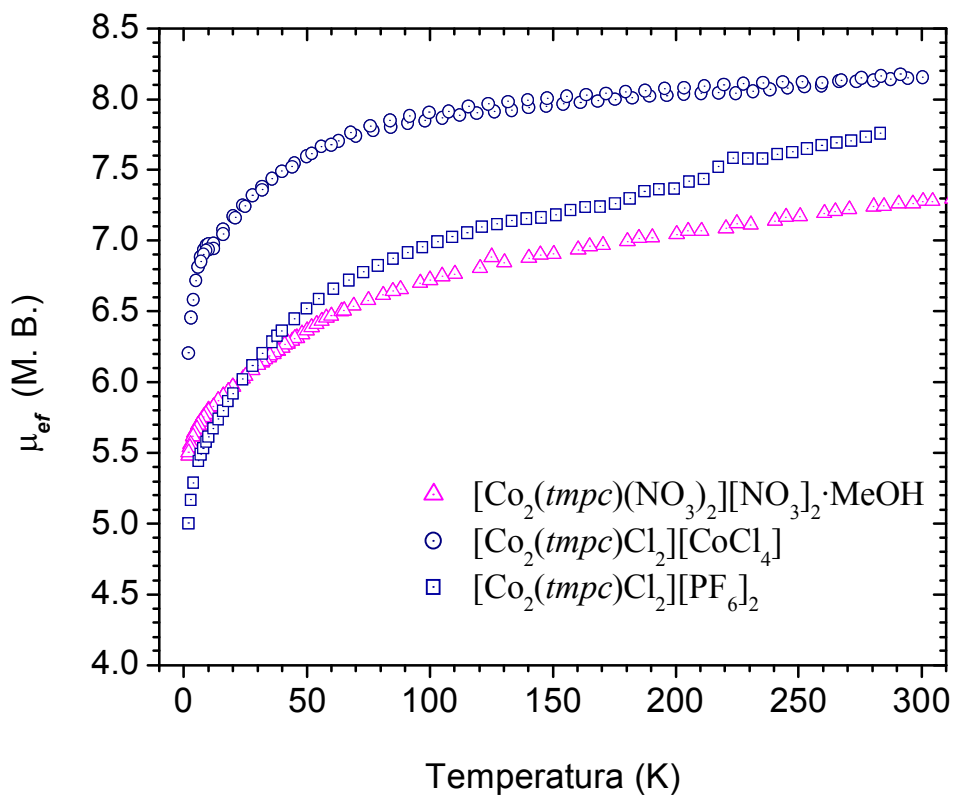


Figura 5.3.3. Grafica del momento magnético efectivo μ_{ef} en función de la temperatura para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (\odot), $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (\square) y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (\triangle)

Con el objetivo de encontrar la existencia de las interacciones magnéticas intramoleculares de los compuestos binucleares de cobalto(II), los datos de susceptibilidad magnética de todos los compuestos fueron analizados por la ecuación de isotropía del hamiltoniano de Heisenberg y se observó que la interacción de intercambio intramolecular entre los átomos de cobalto no fue apreciable.

5.3.4. Estudio magnético isotérmico de los compuestos binucleares de cobalto(II)

Para investigar el efecto magnético isotérmico, se tomaron las mediciones magnéticas isotérmicas de todos los compuestos binucleares de cobalto(II). Para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$, se observó el comportamiento de histéresis (Figura 5.3.4 y 5.3.5 respectivamente). Este comportamiento es consistente con la desviación observada en el modelo Curie–Weiss por lo que un ordenamiento ferromagnético débil existe a baja temperatura. Por otra parte, las mediciones de histéresis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ a una temperatura de 2 K muestra una magnetización saturada (M_s) de 0.7 ume, magnetización remanente (M_r) de 4×10^{-4} ume y la coercitiva (H_C) de 5.3 Oe. Mientras que el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ muestra un círculo curvo de histéresis con magnetización saturada (M_s) cerca de 0.65 ume, la magnetización remanente (M_r) de 12.1 ume y la coercitiva (H_C) de 17.5 Oe. Estos resultados confirman la existencia del acoplamiento ferromagnético débil entre los iones de cobalto(II) de alto *espín* para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$. Las figuras 5.3.4 y 5.3.5 muestran el comportamiento de magnetización isotérmica para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ respectivamente, en la región paramagnética a diferentes temperaturas 10 K, 5 K y 2 K.

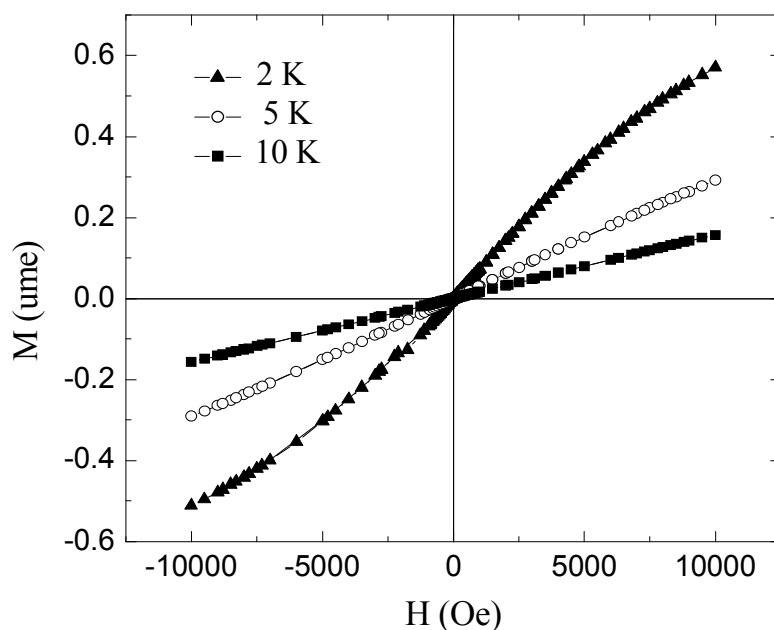


Figura 5.3.4. Magnetización isotérmica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en la región paramagnética a diferentes temperaturas 10 K (■), 5 K (○) y 2 K (▲)

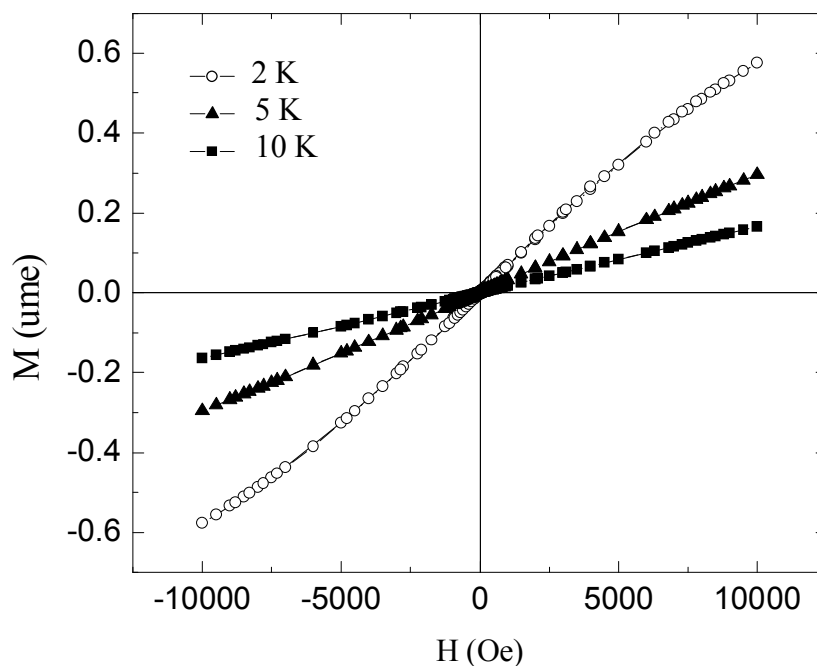


Figura 5.3.5. Magnetización isotérmica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ en la región paramagnética a diferentes temperaturas 10 K (■), 5 K (▲) y 2 K (○)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para todos los compuestos binucleares de cobalto(II), se graficó el valor coercitivo (H_C) contra la temperatura y se observó que hay una disminución del campo coercitivo (H_c) en forma semejante a una línea con el aumento de la temperatura. De acuerdo con esto, el acoplamiento ferromagnético desaparece a la temperatura de 16 y 13 K para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ respectivamente. La figura 5.3.6 muestra la gráfica del campo coercitivo (H_C) contra la temperatura para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$.

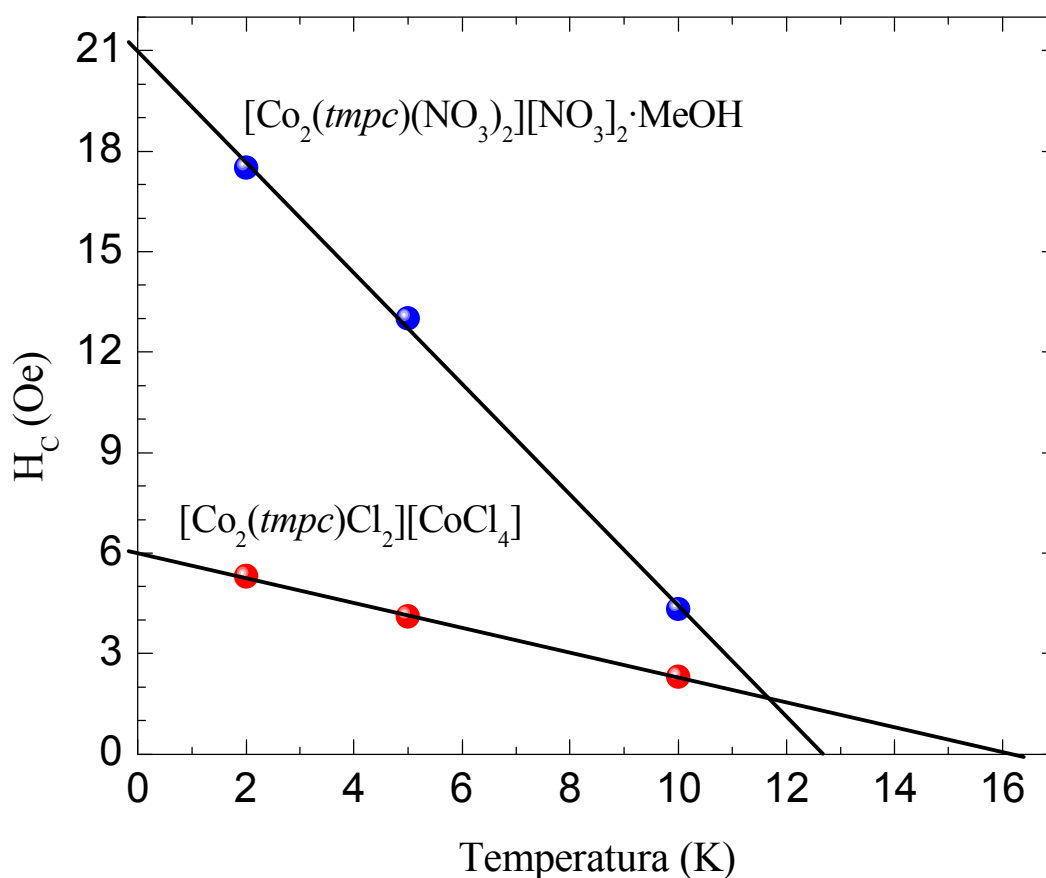


Figura 5.3.6. Campo coercitivo (H_c) en función de la temperatura para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

5.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPUESTOS BINUCLERAES DE COBALTO(II) CON TMPC

El empleo de técnicas electroquímicas en el presente trabajo, busca analizar resultados que permitan encontrar los potenciales rédox de cobalto(II) de los sistemas del cobalto-*tmpc* y al mismo tiempo encontrar evidencias adicionales que justifiquen más claramente los pasos clave de la dificultad de oxidación de Co^{II} a Co^{III} de los compuestos obtenidos con el ligante *tmpc*. Todos los estudios de electroquímicos del *tmpc* y sus compuestos de cobalto(II) fueron investigados en soluciones no acuosas. Todas las voltamperometrías cíclicas se obtuvieron con un electrodo de vidrio de carbón (GC), en un electrolito soporte (Bu_4NPF_6 0.10 M) en acetonitrilo.

Para establecer la independencia de cada una de las señales de oxidación y de reducción, todo este trabajo electroquímico se sometió a estudios para potencial inverso ($E_{+\lambda}$ y $E_{-\lambda}$). El estudio de potencial de inversión, permite establecer la independencia de cada una de las señales de reducción $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ que se observan y asociar a cada una de éstas, su correspondiente señal de oxidación $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. Para explicar sin ambigüedad las señales que se presentan en las voltamperometrías cíclicas del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, los estudios electroquímicos se hicieron junto con los estudios electroquímicos del ligante *tmpc*. También para encontrar los potenciales de los iones cloruro se compararon con las voltamperometrías cíclicas del cloruro de *t*-butilamonio $[\text{Bu}]_4\text{NCl}$.

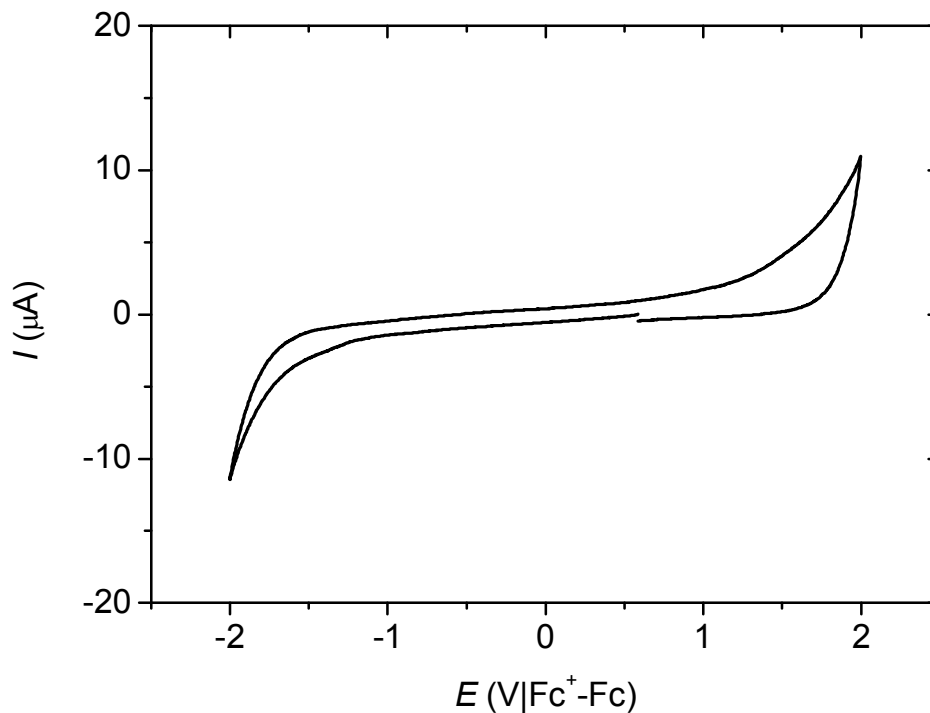


Figura 5.4.1. Voltamperometría cíclica del electrolito soporte Bu_4NPF_6 (0.1 M) en acetonitrilo sobre un electrodo de trabajo GC y electrodo de referencia Fc^+/Fc , a $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

5.4.1. Electroquímica del ligante *tmpc*

Se colocaron 0.99 mmol del ligante en 5 mL (1.0×10^{-3} M) de electrolito soporte (Bu_4NPF_6 0.1 M) en la solución de acetonitrilo. Se obtienen los voltamperogramas cíclicos a 100 mVs^{-1} en el intervalo de potenciales establecido. En las figuras 5.4.2a y 5.4.2b se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos del ligante *tmpc* obtenidos sobre electrodo de trabajo GC. Cuando el barrido de potencial se inicia en el sentido positivo, se observa que el *tmpc* presenta dos señales de oxidación (Ia y Ib) no reversibles con picos de potencial anódico de $E_{\text{PA}} = 0.9, 1.8 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$ respectivamente. También cuando se alcanza el potencial de inversión y el barrido es en sentido inverso, se observa un señal de reducción (Ic) con el pico de potencial reducción catódico de $-0.1 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$.

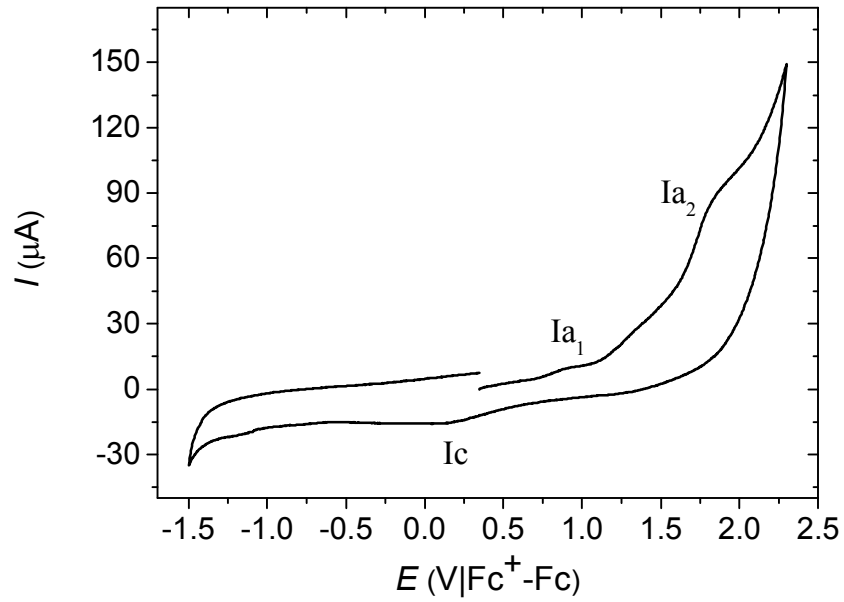


Figura 5.4.2a. Voltamperometría cíclica (barrido anódica) típica para *tmpc* (1×10^{-3} M), obtenida en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 0.1 M] sobre el electrodo de trabajo GC vs Fc^+/Fc , a $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

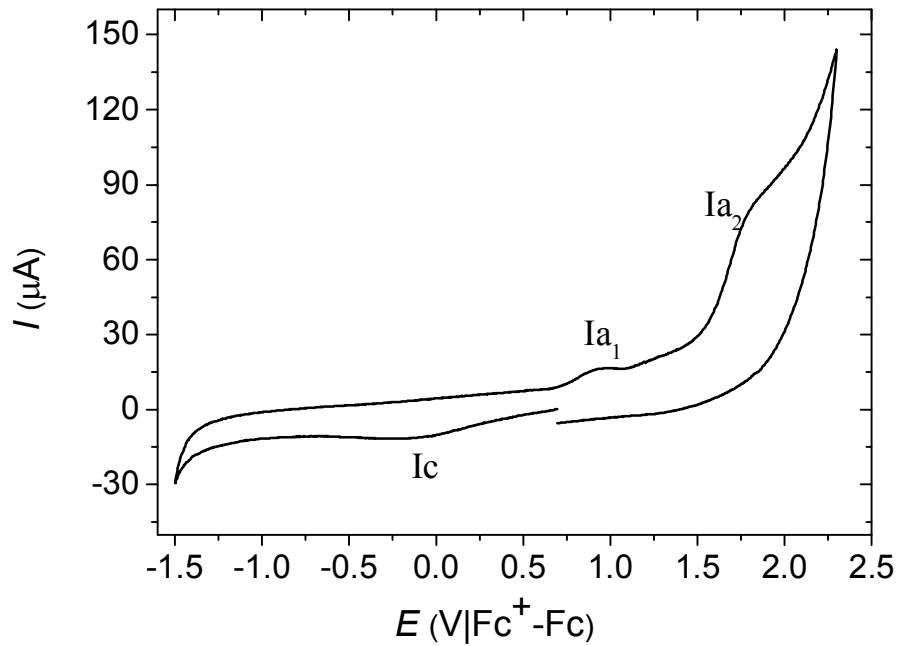


Figura 5.4.2b. Voltamperometría cíclica (barrido catódico) típica para *tmpc* (1×10^{-3} M), obtenida en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, 0.1 M] sobre el electrodo de trabajo GC vs Fc^+/Fc , a $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se ve el barrido de potencial, primero se empieza en sentido negativo y después en sentido positivo, cuidando que las condiciones de análisis sean las mismas que en los casos anteriores. En la figura 5.4.2b se muestra el voltamperograma cíclico típico de esta disolución cuando el barrido de potencial se inicia en sentido positivo. Igual que en la del barrido de potencial catódico, se observan dos señales de oxidación (Ia y IIa) con los potenciales de pico de oxidación catódico de $E_{PC} = 0.9, 1.8 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ correspondientes. También cuando se alcanza el potencial de inversión y el barrido en sentido inverso se observa una señal de reducción (Ic) potencial de pico de reducción catódico de $-0.1 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$. La identificación de las reacciones asociadas a cada una de las señales no es sencilla, sin embargo, una primera hipótesis es sugerir que las reducciones se deben a los protones de los nitrógenos localizados en el ligante *tmpc*.

5.4.2. Electroquímica de la sal $[\text{Bu}]_4\text{NCl}$

Para determinar los potenciales de los iones cloruro que se presentan en el contraión tetraclorocobaltato del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ se procede con el estudio electroquímico de la sal de *t*-butilamonio $[\text{Bu}]_4\text{NCl}$. Se disolvió 0.0001 g, (1 mmol) de la sal en 5.0 mL del electrolito soporte (Bu_4NPF_6 0.1 M), la concentración es 1×10^{-3} M de $[\text{Bu}]_4\text{NCl}$. Se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos partiendo del potencial de corriente nula e iniciando el barrido de potencial primero en sentido negativo y después de sentido positivo, cuidando que las condiciones de análisis fueron las mismas que en los casos anteriores. En la figura 5.4.3 se muestra el voltamperograma cíclico típico de esta disolución cuando el barrido de potencial se inicia en sentido positivo. En la región anódica, se observa una señal de oxidación (Ia) irreversible con el potencial de pico de oxidación catódico $E_{PA} = 1.44 \text{ V}$. En la dirección negativa, el voltamperograma muestra dos

señales de reducción (I_{c1} y I_{c2}) con los potenciales de pico catódicos 1.30 y 0.77 V respectivamente.

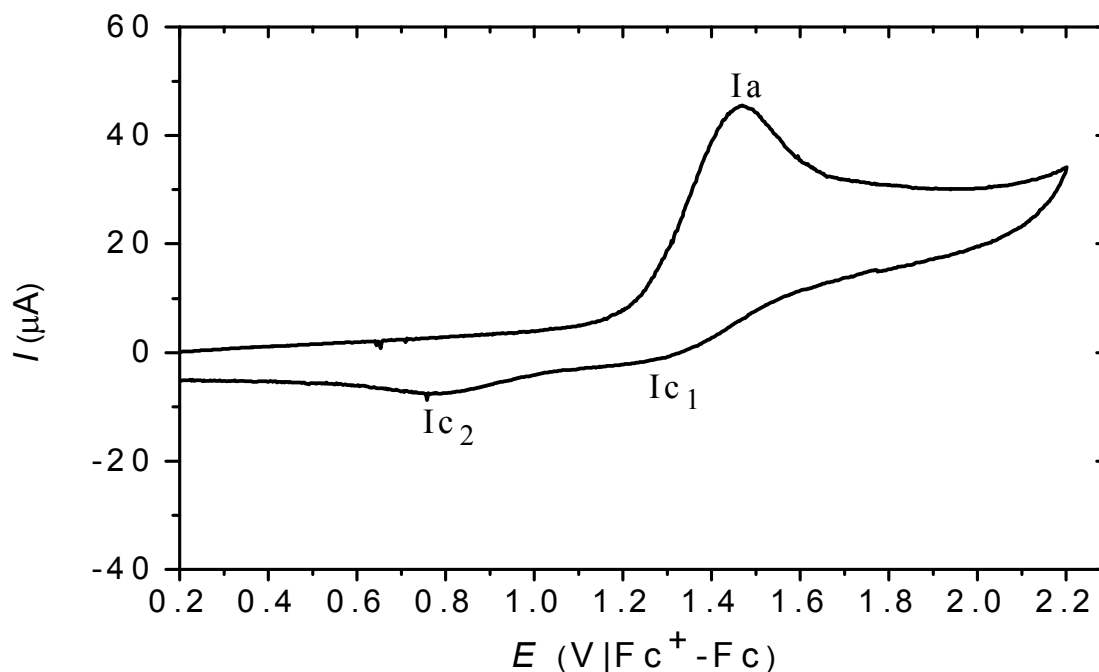


Figura 5.4.3. Voltamperometría cíclica (barrido anódico) típica para el $(\text{Bu})_4\text{NCl}$ (1×10^{-3} M), obtenida en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}, 0.1 \text{ M}]$ sobre electrodo de trabajo de GC vs Fc^+/Fc , a $v = 100 \text{ m vs}^{-1}$. El barrido de potencial se inicia en el valor de potencial con densidad de corriente nula ($E_{j=0}$)

5.4.3. Electroquímica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$

Como se puede ver en las mediciones que muestran la solución electrolítica, no existe ninguna transformación electrónica entre el electrodo de vidrio de carbón (GC) y la solución electrolítica $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}]$ dentro de potencial estudiado, las voltamperometrías cíclicas del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ se registraron en ambas direcciones catódica y anódica. Las figuras 5.4.4a y 5.4.4b muestran las voltamperometrías cíclicas de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ en la dirección anódica y catódica respectivamente. Para interpretar las señales sin ambigüedad, cada una de las voltamperometrías cíclicas de

$[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ fueron analizadas individualmente en la región anódica y catódica.

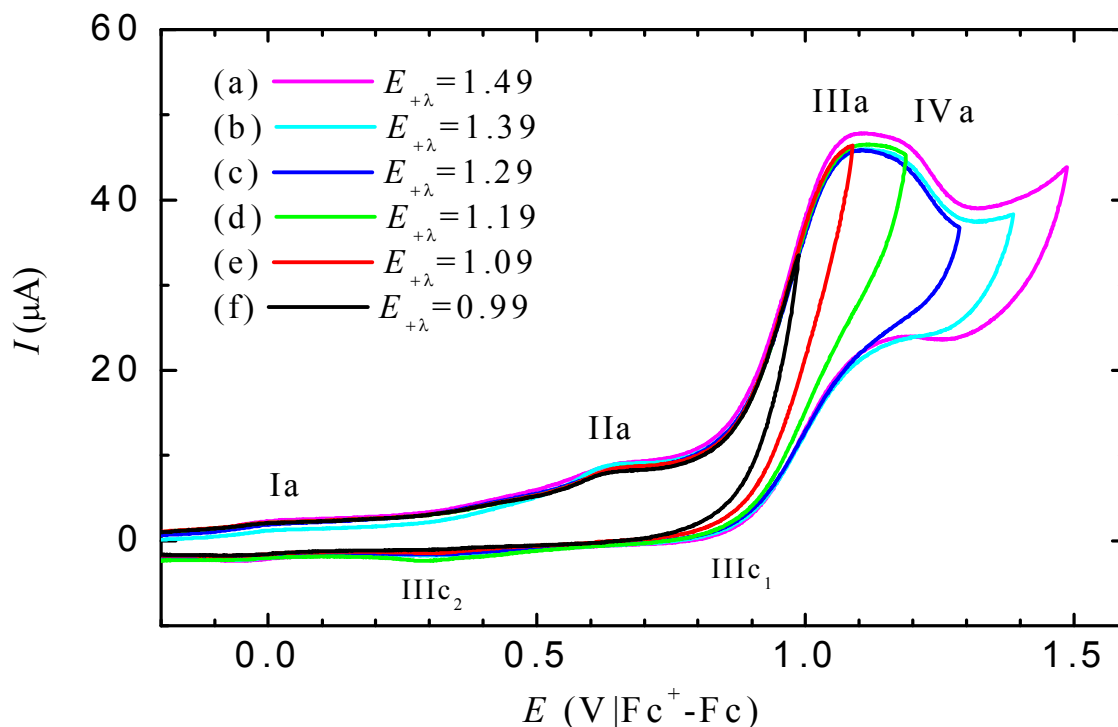


Figura. 5.4.4a. Voltamperometrías cíclicas (barrido anódico) del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) obtenidas en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}, 0.1 \text{ M}]$ sobre electrodo de GC a 100 mVs^{-1} . El barrido de potencial se inicia en dirección anódica desde $E_i = 0$ a diferentes potenciales de inversión ($E_{+\lambda}$): (a). 1.49; (b). 1.39; (c). 1.29; (d). 1.19; (e). 1.09; (f). 0.99 en $\text{V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$

La región anódica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ muestra (Figura 5.4.4a) cuatro procesos de oxidación irreversibles (Ia, IIa, IIIa y IVa) con los valores de potencial anódicos de señal $E_{\text{PA}} = 0.01, 0.63, 1.10$ y 1.19 V , respectivamente. En la dirección negativa, después de llegar al potencial de inversión anódica ($E_{+\lambda} = 1.49 \text{ V}$), la voltamperometría cíclica muestra dos señales de reducción (IIIc₁, y IIIc₂) con potencial de señal catódica $E_{\text{pc}} = 0.80, 0.29 \text{ V}$, respectivamente. Cuando se realizó el estudio de potencial anódico de inversión

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

variable, se pudieron verificar las señales catódicas IIIc₁ y IIIc₂ correspondientes a la reducción del producto oxidado de IIIa.

La región catódica (Figura 5.4.4b) del compuesto [Co₂(*tmpc*)Cl₂][CoCl₄] muestra sólo dos señales Vc y VIc con valores de potencial catódico: E_{pc} = -1.85 y -2.04 V respectivamente. El primero Vc, fue el proceso *quasi* reversible Vc/Va a E_{1/2} = -1.78 V), en cambio, VIc y VIa no fueron iguales.

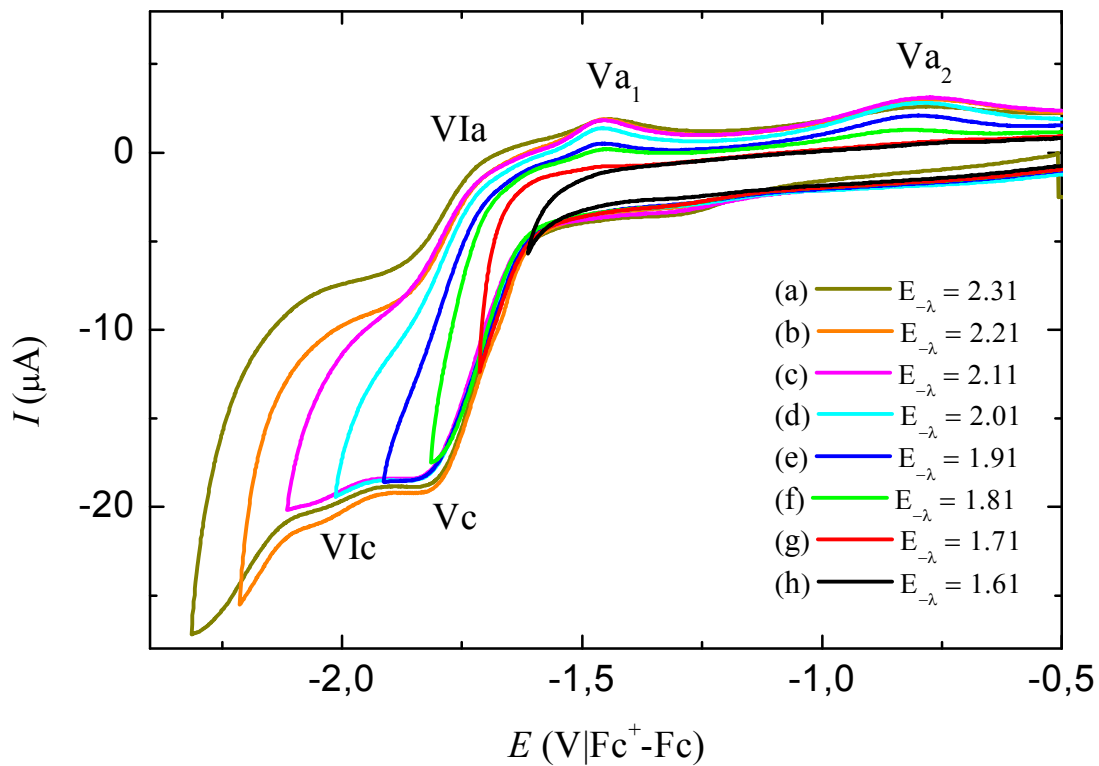


Figura. 5.4.4b. Voltamperometrías cíclicas para [Co₂(*tmpc*)Cl₂][CoCl₄] (1 x 10⁻³ M) obtenidas en el electrolito soporte [Bu₄NPF₆/CH₃CN, 0.1 M] sobre electrodo de GC a 100 mVs⁻¹. El barrido de potencial se inicia en dirección catódica desde E_i = 0 a diferentes potenciales de inversión (E_{-λ}): (a). 2.31; (b). 2.21; (c). 2.11; (d). 2.01; (e). 1.91; (f). 1.81; (g). 1.71; (h). 1.61 en V/Fc⁺-Fc

Las señales más intensas de IIIa, y de IIIc₁ y IIIc₂ (Figura 5.4.4a) fueron comparadas con las voltamperometrías cíclicas de los iones de cloruros de la

solución (0.001 M Et₄NCl) obtenidas bajo las mismas condiciones. Estas señales se parecieron mucho más a las señales de los iones de cloruro $E_{pa} = 1.44$ y $E_{pc} = 1.30$ y 0.77 V (Figura 5.4.3). Sin embargo, se observa un pequeño desplazamiento en los valores de IIIa, IIIc₁ y IIIc₂ del compuesto [Co₂(*tmpc*)Cl₂][CoCl₄]. Esta variación se puede tomar en cuenta para el efecto de coordinación en la especie del tetraclorocobaltato. Por lo tanto, las señales de IIIa, IIIc₁ y IIIc₂ se pueden asignar a los iones cloruro coordinados al cobalto del anión tetraclorocobaltato. Estos valores coinciden con los valores de sales de cloruros reportados¹³.

Para interpretar sin ambigüedad los valores del potencial redox del cobalto que presenta el catión, se intercambió el anión tetraclorocobaltato[CoCl₄]⁻ a hexafluorofosfato. Se sintetizó el compuesto [Co₂(*tmpc*)Cl₂][PF₆]₂ y se registraron los voltamperometrías cíclicas bajo las mismas condiciones electroquímicas.

5.4.4. Electroquímica del compuesto [Co₂(*tmpc*)Cl₂][PF₆]₂

La voltamperometría cíclica (de -2.70 a 1.70 V) del compuesto [Co₂(*tmpc*)Cl₂][PF₆]₂ se presenta en la figura 5.4.5a. La región anódica (de -0.2 a 1.70 V) (Figura 5.4.5b) del [Co₂(*tmpc*)Cl₂](PF₆)₂ muestra un sistema *quasi* reversible con el valor de potencial de media onda, $E_{1/2} = 1.00$ V (I[']_a/I[']_c). Por otra parte, la región catódica (Figura 5.4.5a) del [Co₂(*tmpc*)Cl₂](PF₆)₂ muestra varios procesos de reducción y sus señales de oxidaciones correspondientes.

¹³Ortiz-Frade, L.A., Ruiz-Ramirez, L., González, I., Marín-Becerra, A., Alcarazo, M., Alvarado-Rodríguez, J. G., Moreno-Esparza, R. *Inorg. Chem.*, 42, 1825, **2003**.

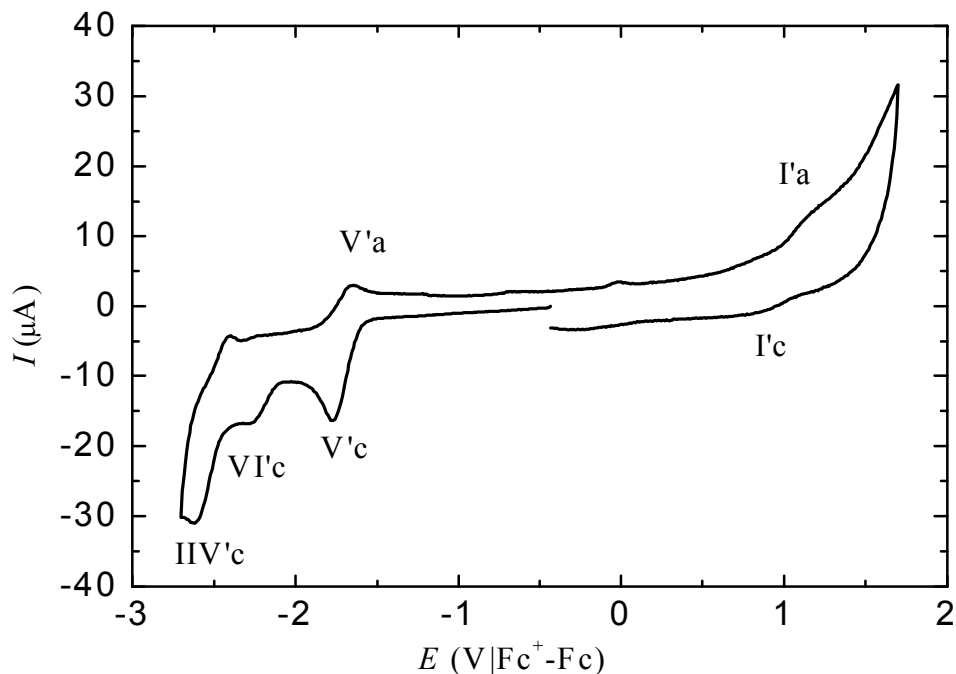


Figura 5.4.5a. Voltamperometría cíclica típica (barrido catódica) del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (1×10^{-3} M) obtenidas en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}, 0.1 \text{ M}]$ sobre electrodo de GC a 100 mVs^{-1}

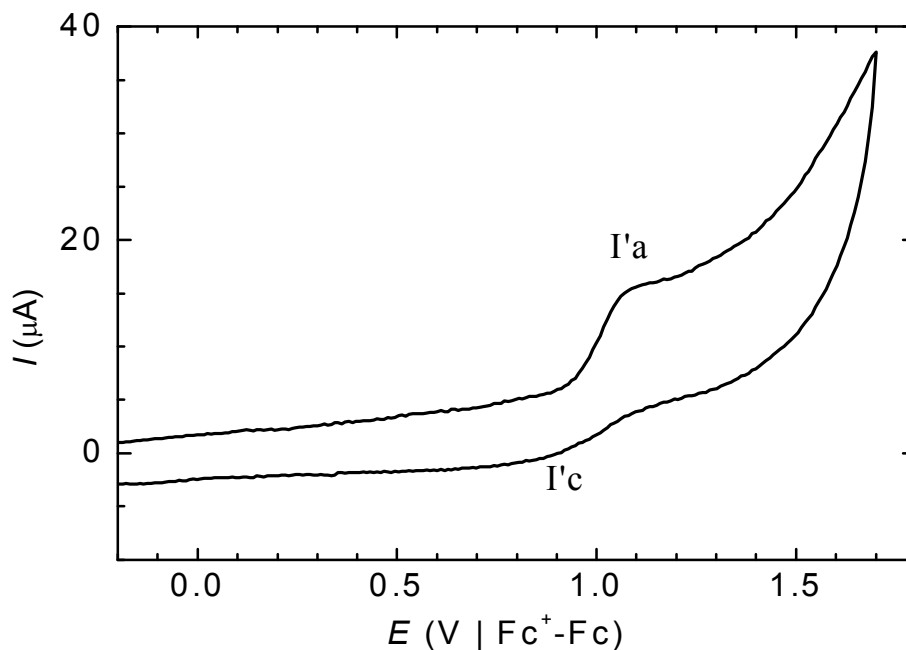


Figura 5.4.5b. Voltamperometría cíclica (barrido anódica) del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (1×10^{-3} M) obtenidas en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}, 0.1 \text{ M}]$ sobre electrodo de GC a 100 mVs^{-1} . El barrido de potencial se inicia en la región anódica (de -0.2 a $1.7 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de inversión potencial (Figura 5.4.5c) de este compuesto permite observar el sistema *quasi* reversible, V'a/V'c con valor de potencial media onda: $E_{1/2} = -1.71$ V. Entonces, el sistema I'a/I'c, $E_{1/2} = 1.00$ V se puede asignar al proceso de $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ que presenta en el catión y el sistema V'a/V'c al proceso $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ que presenta del mismo.

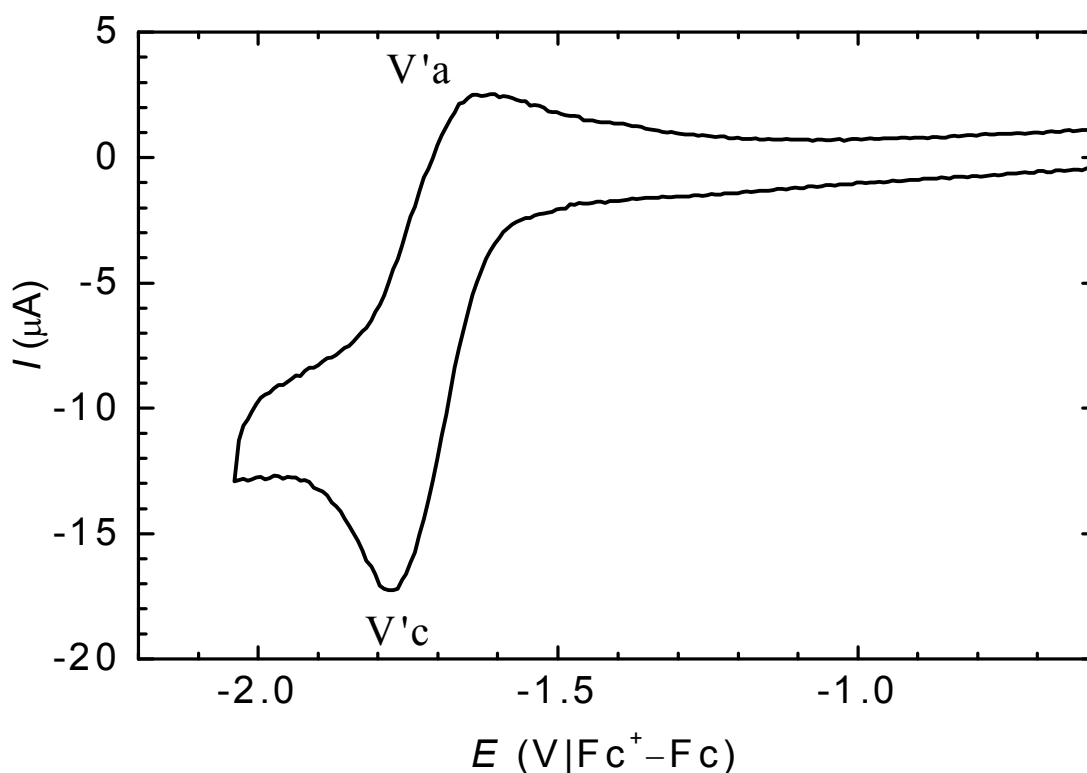


Figura 5.4.5c. Voltamperometría cíclica (barrido catódica) del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (1×10^{-3} M) obtenidas en el electrolito soporte $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}, 0.1 \text{ M}]$ sobre electrodo de GC a 100 mVs^{-1} . El barrido de potencial se inicia en la región catódica (-0.2 a $2.1 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$)

Cuando comparamos las voltamperometrías cíclicas de los compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (Figuras 5.4.4a y 5.4.5b respectivamente), se puede llegar a confirmar que las señales IIIa, IVa, IIIc₁ y IIIc₂ son de oxidación y reducción de los Cl^- del contraión tetraclorocobaltato del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$. Entonces, las señales que presenta en la

región anódica, I'a/I'c se pueden asignar sin ambigüedad al proceso rédox de $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$. Por la tanto, el sistema V'a/V'c que se presenta en la región catódica se puede asignar al proceso rédox de $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$.

Entonces, cambiar el contraión tetraclorocobaltato $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ por hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ sirvió para evitar la interferencia provocada por los Cl^- en las señales de oxidación y reducción del cobalto que presenta en el catión.

5.4.5. Electroquímica del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$

Los voltamperometrías cíclicas del compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se muestran en la figura 5.4.6.

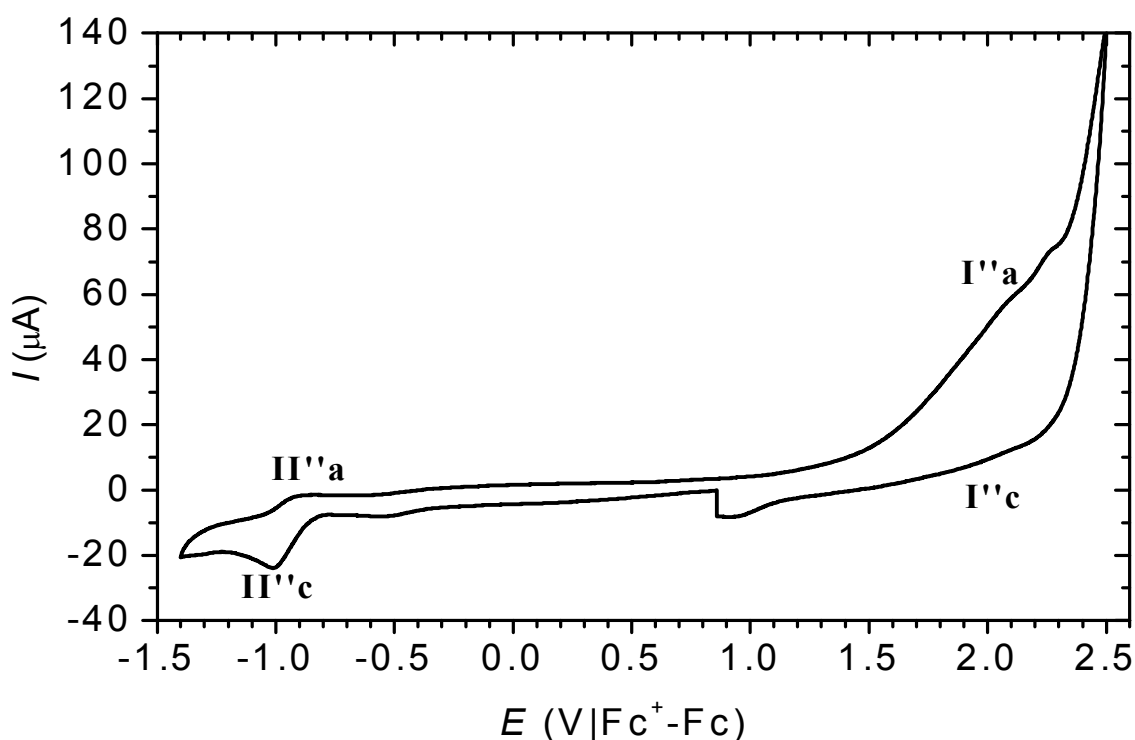


Figura 5.4.6. Voltamperometría cíclica (barrido catódica) del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (1×10^{-3} M) obtenida en disolución electrolito ($\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, 0.1 M) sobre el electrodo de trabajo GC vs Fc^+/Fc , a $v = 100 \text{ mVS}^{-1}$

En la región anódica, se observa un sistema irreversible con valor de potencial

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

anódica del señal, $E_{ap} = 2.07$ V. Por otra parte, en la región catódica se observa varios procesos de reducción y de oxidación. En la región catódica se observan un sistema *quasi* reversible de $II''c/II''a$ con el valor de potencial de media onda, $E_{1/2} = -0.96$ V, sin embargo, en la región anódica no es posible asignar las señales sin equivocación para el sistema Co^{III}/Co^{II} porque la señal $I''a$ es muy intensa y no se presenta ninguna característica típica de su reversibilidad. Para este sistema se puede proponer que el ligante *tmpc* coordinado está involucrado en el proceso de oxidación. Esta proposición está basada en que el ligante *tmpc* resulta ser electroactivo y su voltamperometría cíclica (Figura. 5.4.2a y 5.4.2b) muestra un proceso de oxidación irreversible al potencial $E_{ap} = 1.80$ V. Esto puede ser debido a un proceso de adsorción.

La diferencia entre los valores de potencial rédox observados en *tmpc* y el potencial, $E_{pa} = 2.07$ V observado en el compuesto $[Co_2(tmpc)Cl_2](PF_6)_2$ se atribuye al efecto de coordinación del ligante *tmpc*. Por otra parte, el sistema $II''a/II''c$ que se presenta en la región catódica se asigna al proceso Co^{II}/Co^I del compuesto $[Co_2(tmpc)(NO_3)_2][NO_3]_2 \cdot MeOH$.

Las voltamperometrías cíclicas de los compuestos $[Co_2(tmpc)Cl_2][CoCl_4]$, $[Co_2(tmpc)Cl_2](PF_6)_2$ y $[Co_2(tmpc)(NO_3)_2][NO_3]_2 \cdot MeOH$ fueron comparadas para establecer el efecto de la esfera de coordinación interna de estos compuestos sobre el cobalto(II). Las señales que se observan en la región anódica de estos compuestos no fueron tomadas en cuenta por la interferencia de las señales de los iones Cl^- y Co^{II} que se presenta en el contraión $[CoCl_4]^{2-}$. El análisis de comparación se realizó con las señales que se observan en la región catódica, particularmente en la zona de los procesos de Co^{II}/Co^I . El barrido catódico de los compuestos $[Co_2(tmpc)Cl_2][CoCl_4]$ y $[Co_2(tmpc)Cl_2][PF_6]_2$ muestran las señales de reducción de Co^{II} a Co^I con el

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

valor de potencial casi idéntico ($E_{1/2} = -1.71$ V). Por otra parte, el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ muestra el valor de potencial ($E_{1/2} = -0.96$ V) de la señal de reducción de Co^{II} a Co^{I} . Esto se interpreta como que el ambiente de coordinación del Co^{II} es menos favorable comparado con el de los compuestos de $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$.

CAPÍTULO VI

6.0. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III) CON TMPC

Los resultados y discusión de los compuestos de cromo(III) con el ligante *tmpc* se presentan en cuatro secciones. En la sección 6.1 se describe la síntesis y características espectroscópicas de los compuestos mononucleares de cromo(III) *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][PF₆]₂. En la sección 6.2 se discute la estructura molecular del compuesto *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH. En la sección 6.3 se describe el estudio cinético y la reactividad del compuesto *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][PF₆]₂. Al final en la sección 6.4 se explican los potenciales redox de los compuestos mononucleares de cromo(III) obtenidos.

6.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III) CON TMPC

6.1.1. Síntesis

De la reacción entre la sal anhidra de cloruro de cromo(III) y *tmpc* en etanol anhidro, se obtuvieron los compuestos *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][PF₆]₂. Estas reacciones fueron repetidas varias veces y en todas las veces se obtuvieron los mismos productos. El análisis elemental de estos compuestos coincidieron con los formulas correspondientes a C₃₅H₄₉N₈O₂CrZnCl₆ y C₃₄H₄₅N₈CrCl₂P₂F₁₂ respectivamente.

6.1.2. Espectroscopía IR

El compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (Figura 6.1.1a) muestra las señales de $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2833_m [$\nu(\text{CH}_2)$], 1607_{mf} [$\nu(\text{C}=\text{N})$] y 1571_f [$\nu(\text{C}=\text{C})$] desplazados con respecto al ligante libre.

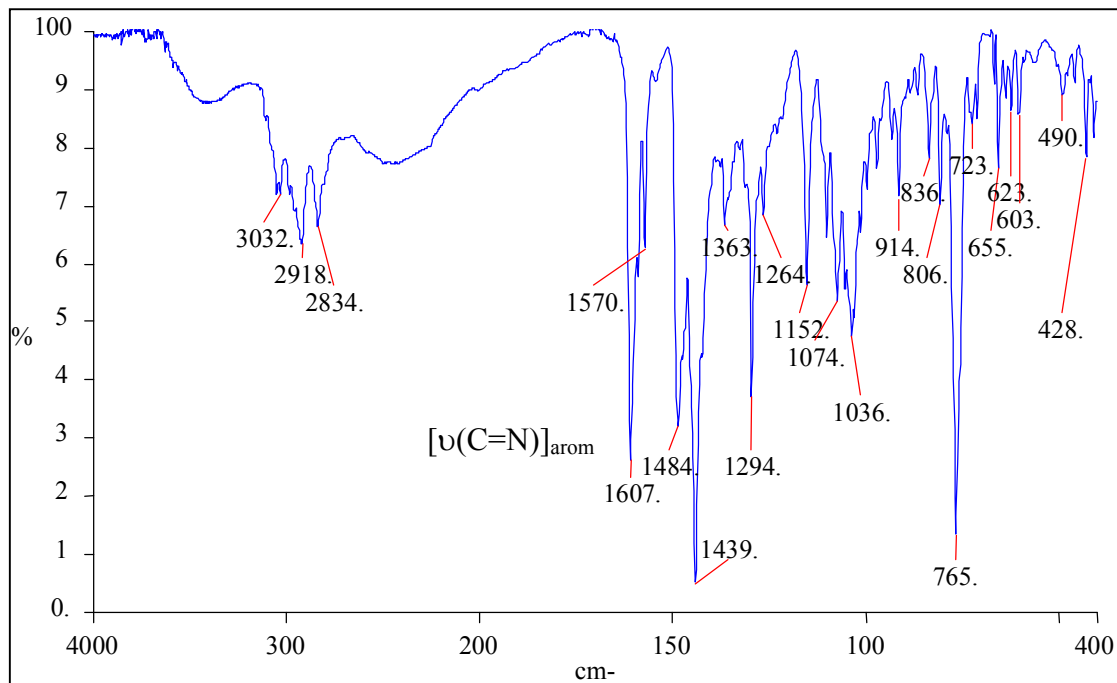


Figura 6.1.1a. Espectro IR cercano del *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH a 298 K. El espectro de IR lejano del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (Figura 6.1.1b) muestra las señales $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ de un doblete a 364_{mf} (ν_3), 346_{mf} (ν_3) que son asignadas a las vibraciones de Cr-Cl^{1,2} del catión *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺. También se muestra las señales $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ de un doblete a 286_{mf} (ν_3), 268_{mf} (ν_3) que son asignadas a las vibraciones de Zn-Cl del anion

¹Nakamoto, K. “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 5th Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1997.

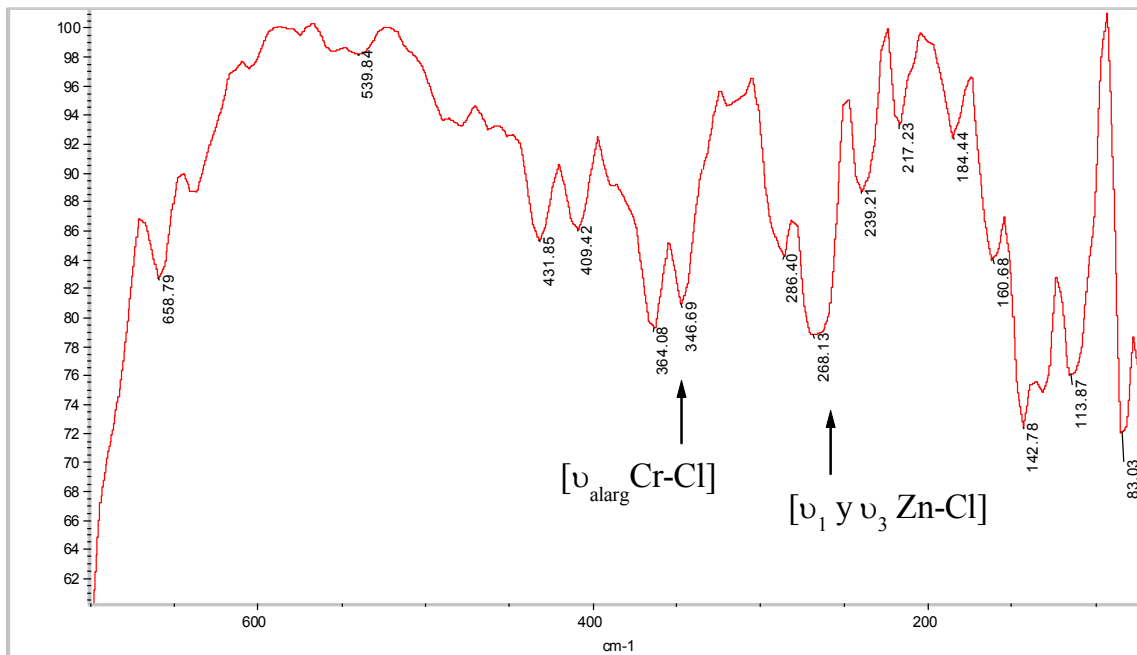


Figura 6.1.1b. Espectro de IR lejano del *cis*- $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$ a 298 K

²Asato, E., Kida, S., Murase, I. *Inorg. Chem.*, 28, 800, 1989.

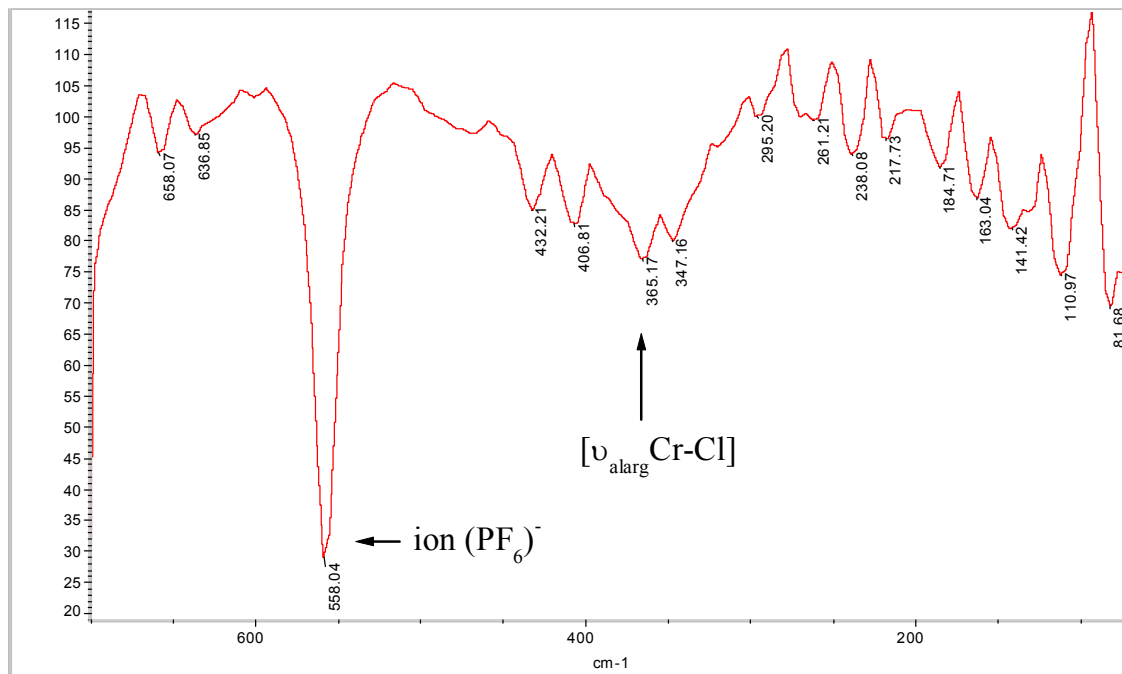


Figura 6.1.2a. Espectro de IR lejano del $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ a 298 K

RESULTADOS Y DISCUSION

$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. El uso de la espectroscopía *infrarroja* para diferenciar entre los compuestos *cis* y *trans* Cr^{III} -*ciclam* ha sido explorado ampliamente y se encontró que la región entre $790\text{--}910\text{ cm}^{-1}$ proporciona evidencias que confirman la estructura independiente de los metales y contraiones presentes.³ De aquí que los complejos *trans* muestran generalmente dos grupos de bandas en esta región, un doblete cerca de 890 cm^{-1} debido a la vibración del metileno. Los espectros de los isómeros *cis* por otro lado, es más complejo, tiene por lo menos tres bandas entre 840 y 890 cm^{-1} y dos entre 790 y 810 cm^{-1} . En el caso del presente compuesto *cis*- $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ existen tres bandas entre 837 y 866 cm^{-1} y dos bandas entre 780 y 807 cm^{-1} que indican la presencia de isómero *cis*.⁴ El estiramiento de las bandas de los ligantes metálicos se presenta en el infrarrojo lejano. Las vibraciones a 409 y 431 cm^{-1} pueden asignarse al modo de estiramiento del $\text{Cr}\text{--}\text{N}(\text{ciclam})$ en el compuesto como muestra la referencia publicada⁵ también se observaron las vibraciones del contraión $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ en $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 268_{mf} (ν_1 y ν_3).

Por otro parte, en el espectro infrarrojo cercano (Figura 6.1.2a) del compuesto *cis*- $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ se observan las señales de las vibraciones del enlace $[\text{Cr}\text{--}\text{Cl}]$ del catión *cis*- $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$ se observan en el doblete de $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 365_{mf} (ν_3) y 347_{mf} (ν_3) y los iones libres de hexafluorofosfato 558_{mf} (ν_3). Aparte en el espectro infrarrojo cercano (Figura 6.1.2b) se observaron las señales de $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ $2,843_{\text{m}}$ [$\nu(\text{CH}_2)$], $1,611_{\text{mf}}$ [$\nu(\text{C}=\text{N})$] y 1573_{f} [$\nu(\text{C}=\text{C})$] y las vibraciones típicas de los iones libres de hexafluorofosfato a 840_{mf} (ν_3).

³Postmus, C., Ferrero, J. R., Quattrochi, A., Shobatake, K., Nakamoto, K. *Inorg. Chem.*, 8(9), 1851, **1969**.

⁴Poon, C. K., Pun, K. C. *Inorg chem.*, 19, 568, **1980**.

⁵Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 14, 118, **1993**.

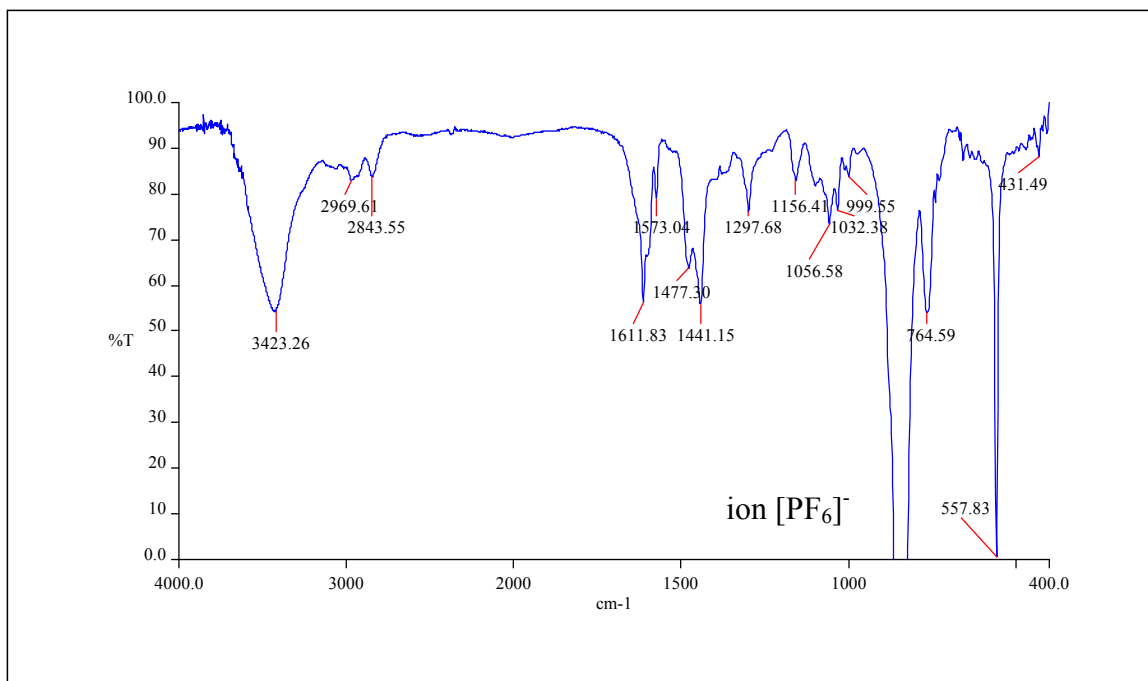
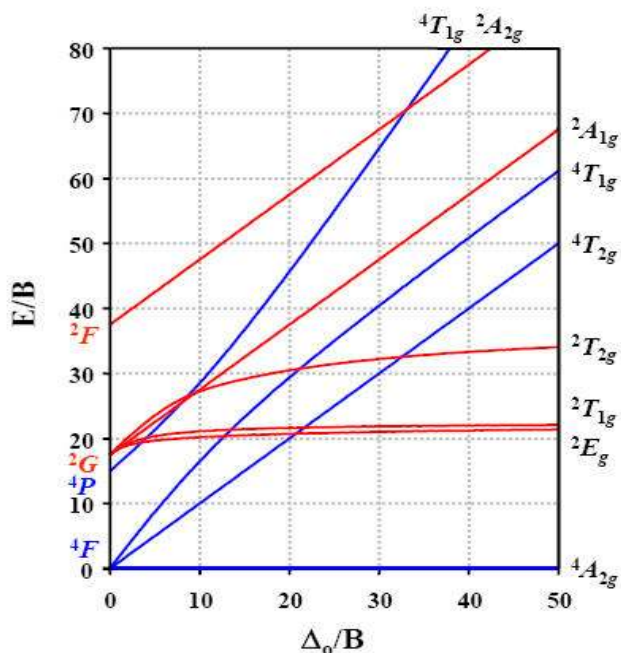


Figura 6.1.2b. Espectro IR cercano del *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ a 298 K

6.1.3. Espectroscopía electrónica

Para los compuestos mononucleares del cromo *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa en la región de visible en estado de sólido. El compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (Figura 6.1.3) muestra las tres transiciones *d-d* esperadas ⁴A_{2g}→⁴T_{2g}(F), ⁴A_{2g}→⁴T_{1g}(F) y ⁴A_{2g}→⁴T_{1g}(P) para Cr^{III}, d³ de geometría octaédrica (*Oh*) (ver esquema 6.1), en el caso del [Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ se observan dos transiciones ⁴A_{2g}→⁴T_{2g}(F), ⁴A_{2g}→⁴T_{1g}(F) del Cr^{III} d³.



Esquema 6.1. Diagrama de Tanabe–Sugano para un sistema d³ en ambiente octaédrico

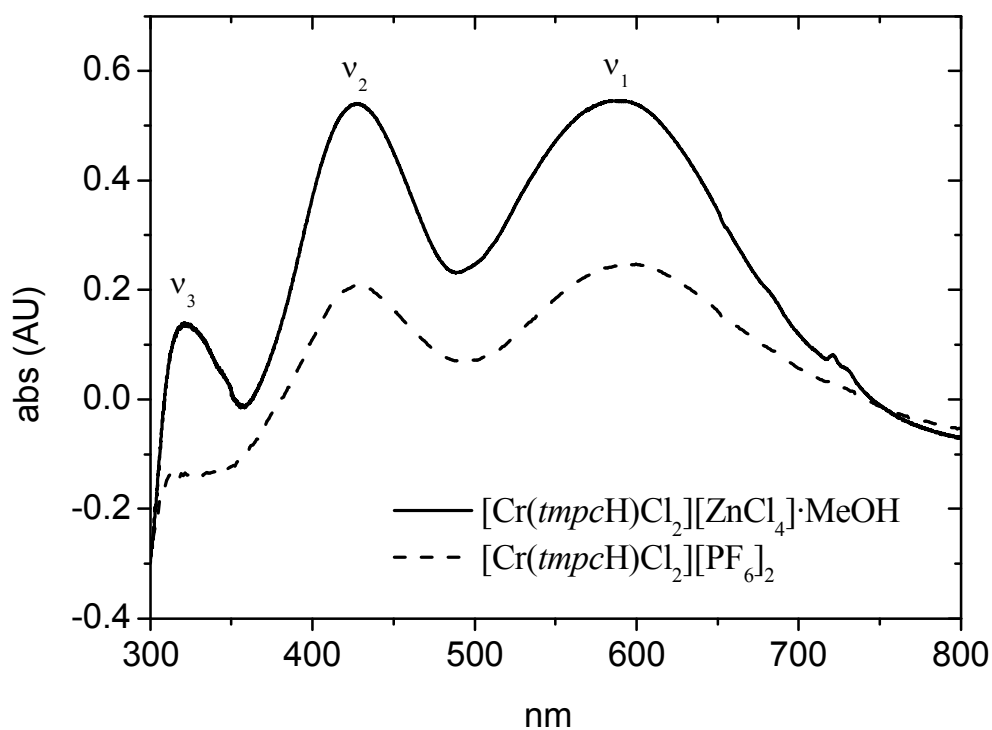


Figura 6.1.3. Espectro UV–Vis del compuesto *cis* [Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (—) *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ (---) en estado de sólido a 298 K

RESULTADOS Y DISCUSION

Por otro parte, los espectros de absorción electrónica en disolución de acetonitrilo de los compuestos cis - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ y cis - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (Figura 6.1.4) presentan las transiciones de $d-d$ de la geometría octaédrica de cromo(III) d^3 .

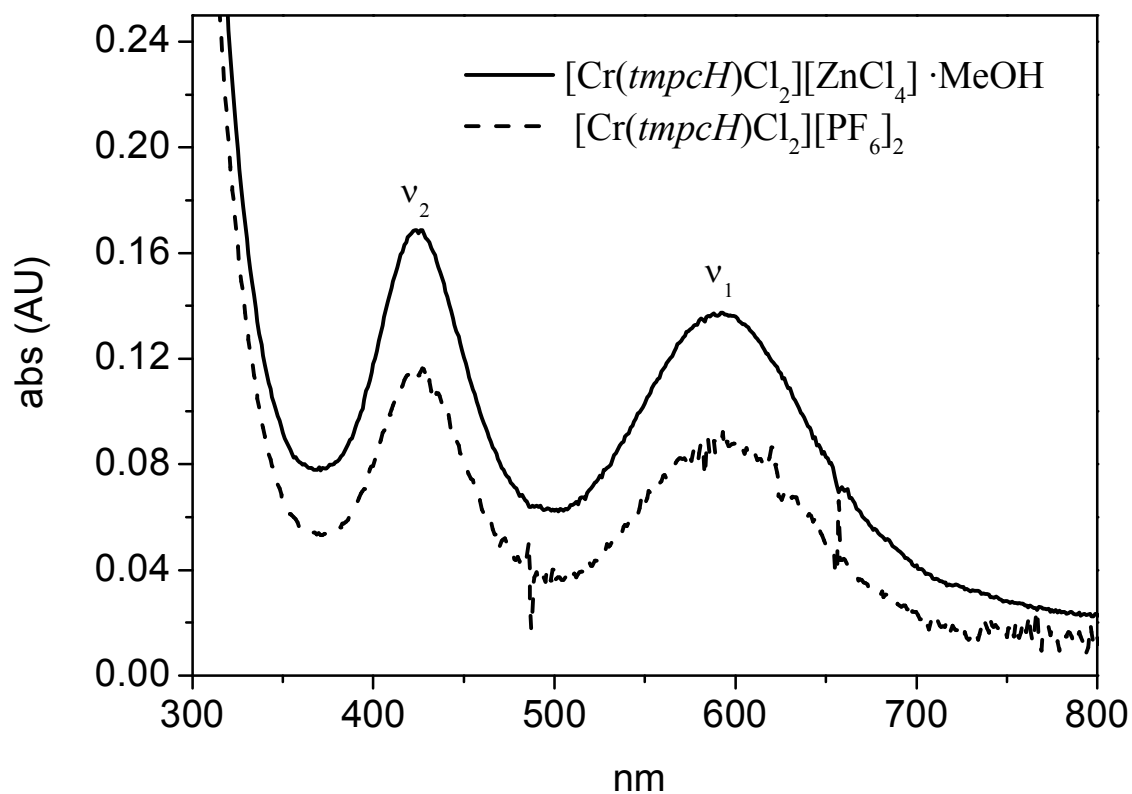


Figura 6.1.4. Espectro UV-Vis del compuesto cis - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ (—) cis - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (---) en MeCN (1×10^{-3} M) a 298 K

Los valores de λ nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) de las transiciones correspondientes para los compuestos cis - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ y cis - $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ en estado sólido y en acetonitrilo se resumen en la siguiente tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1. Transiciones electrónicas permitidas para los compuestos mononucleares de cromo(III) de geometría octaédrica

Transiciones electrónicas	<i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂][ZnCl ₄]·MeOH		<i>cis</i> -[Cr(<i>tmpcH</i>)Cl ₂][PF ₆] ₂	
	Estado sólido nm	CH ₃ CN nm (ε/M ⁻¹ cm ⁻¹)	Estado sólido nm	CH ₃ CN nm (ε/M ⁻¹ cm ⁻¹)
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} (F) (v ₁)	585	593 (137)	591	595 (88)
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g} (F) (v ₂)	425	424 (168)	426	425 (115)
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g} (P) (v ₃)	318	-----		-----

6.1.4. Susceptibilidad magnética de los compuestos de cromo(III) con *tmpc*

Para ambos compuestos de cromo(III) *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ se midió la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y las susceptibilidades magnéticas molares calculadas (χ_M). Como se señala en la parte experimental, fueron corregidas por diamagnetismo, y con la formula $\mu_{ef} = 2.828(\chi_M T)^{1/2}$ se calcularon los momentos magnéticos efectivos experimentales (μ_{ef}) para estos compuestos. En la tabla 6.1.2, se muestran los valores de las correcciones de susceptibilidad diamagnéticas (χ_D) para los compuestos *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂

Tabla 6.1.2. Valores de correcciones diamagnéticas para los compuestos de cromo(III) con *tmpc*

Compuesto	P.M (g/mol)	χ_D ($\times 10^{-6}$ cm ³ mol ⁻¹)
<i>cis</i> -[Cr(<i>tmpc</i> H)Cl ₂][ZnCl ₄]·MeOH	927.89	-574.3
<i>cis</i> -[Cr(<i>tmpc</i> H)Cl ₂][PF ₆] ₂	930.48	-566.0

Para los valores teóricos del momento magnético efectivo en los compuestos de cromo(III), se calculó usando la siguiente fórmula,

$$\mu_{ef} = [\sum g_i^2 S_i (S_i + 1)]^{1/2} \quad (6.1.1)$$

donde S = 3/2 para cromo(III) d³. En la siguiente tabla (Tabla 6.1.3) se muestran los valores de μ_{ef} obtenidos experimentalmente para los compuestos de cromo(III).

Tabla 6.1.3. Comparación de los valores de μ_{ef} medidas en la balanza de Gouy y los calculados por la ecuación 6.1.1.

Compuesto	μ_{ef} (MB) Encontrado	μ_{ef} (MB) Calculado
<i>cis</i> -[Cr(<i>tmpc</i> H)Cl ₂][ZnCl ₄]·MeOH	3.81	3.87
<i>cis</i> -[Cr(<i>tmpc</i> H)Cl ₂][PF ₆] ₂	3.80	3.87

Los valores de μ_{ef} para los compuestos *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][PF₆]₂ muestran un comportamiento típico para la configuración d³ de Cr^{III}.

6.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

6.2.1. Estructura molecular del *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH

Para determinar la estructura molecular del compuesto *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH se hizo un estudio de difracción de rayos-X en los cristales obtenidos a partir de metanol. Los datos cristalográficos del compuesto *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH se resumen en la siguiente tabla 6.2.1.

Tabla 6.2.1. Resumen de los datos cristalográficos del *cis*-[Cr(*tmpc*H)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH

Compuesto	[Cr(<i>tmpc</i>)Cl ₂]ZnCl ₄ ·MeOH
Fórmula	C ₃₄ H ₄₈ Cl ₆ CrN ₈ Zn, CH ₃ OH
<i>M</i>	927.89
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	16.9284(12)
<i>b</i> / Å	12.9024(9)
<i>c</i> / Å	20.0535(15)
<i>β</i> / °	109.6790(10)
<i>U</i> / Å ³	4124.2(5)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> / Mg m ⁻³	1.494
<i>μ</i> (Mo- <i>K_α</i>) / mm ⁻¹	1.273
Dimensiones del cristal / mm	0.10 x 0.32 x 0.37
Reflexiones totales medidas	38519
No. de reflexiones	7266
No. de reflexiones observadas ^{a,b}	5966
No. Variables	655
GOOF	1.061
<i>R^c</i>	0.038
<i>wR^d</i>	0.096
<i>Δρ_{max}</i> (e Å ⁻³)	0.63
<i>Δρ_{min}</i> (e Å ⁻³)	-0.28

^a $F_o > 4 \sigma(F_o)$; ^b θ limitadas $2 < \theta < 25$

^c $R = \Sigma(F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$; ^d $R_w = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

RESULTADOS Y DISCUSION

A partir de la estructura molecular del catión $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ descrita en la figura 6.2.1 se puede observar que solamente cuatro de los ocho átomos de nitrógeno del ligante están coordinados al centro metálico, cuya esfera de coordinación se completa con dos átomos de cloro.

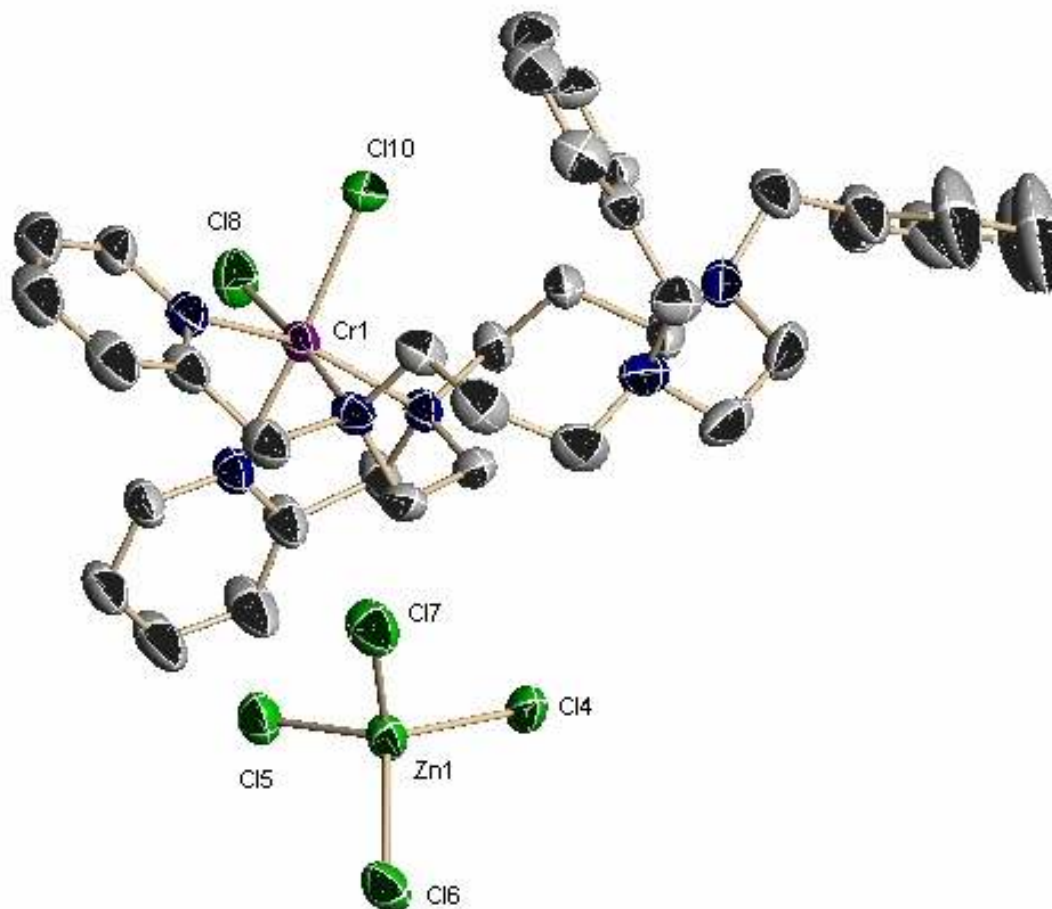


Figura 6.2.1. Diagrama ORTEP del catión $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ y anión $[ZnCl_4]^{2-}$

Se ha reportado un modo de coordinación similar al *tmpc* para un compuesto de renio(V) en el que se coordina con una parte del fenilimido y una parte del etanol como ligantes complementarios⁶. Sin embargo, en el caso presente uno de los átomos de nitrógeno terciario no coordinado está unido a un protón con

⁶Masood, M. A., Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.*, 33, 2488, 1994.

lo que genera una doble carga positiva para el complejo catiónico de cromo(III). En la siguiente tabla (Tabla 6.2.2) se resumen los longitudes de enlace, los ángulos de enlace y ángulos de torsión del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄].MeOH.

Tabla 6.2.2. Longitudes de enlace selectas (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos de torsión (°)

Longitudes de enlace (Å)			
Cr(1)–N(1)	2.051(2)	Cr(1)–N(4)	2.094(2)
Cr(1)–N(2)	2.125(2)	Cr(1)–Cl(1)	2.3172(9)
Cr(1)–N(3)	2.143(2)	Cr(1)–Cl(2)	2.2953(8)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)–Cr(1)–N(2)	80.39(9)	N(2)–Cr(1)–Cl(2)	96.75(6)
N(1)–Cr(1)–N(3)	161.54(9)	N(3)–Cr(1)–N(4)	81.02(8)
N(1)–Cr(1)–N(4)	90.16(9)	N(3)–Cr(1)–Cl(1)	95.64(7)
N(1)–Cr(1)–Cl(1)	99.65(8)	N(3)–Cr(1)–Cl(2)	100.61(6)
N(1)–Cr(1)–Cl(2)	89.93(7)	N(4)–Cr(1)–Cl(1)	84.52(7)
N(2)–Cr(1)–N(3)	83.32(9)	N(4)–Cr(1)–Cl(2)	173.70(7)
N(2)–Cr(1)–N(4)	89.48(9)	Cl(1)–Cr(1)–Cl(2)	89.26(3)
N(2)–Cr(1)–Cl(1)	173.99(7)		
Ángulos de torsión (°)			
N(1)–C(1)–C(6)–N(2)	25.3(4)	N(5)–C(18)–C(19)–N(6)	–48.2(4)
N(2)–C(7)–C(8)–N(3)	–55.7(3)	N(5)–C(24)–C(25)–N(7)	–44.1(4)
N(3)–C(9)–C(10)–N(4)	26.6(5)	N(7)–C(26)–C(27)–N(8)	87.4(5)

Los tres tipos diferentes de centros de coordinación (dos átomos de nitrógeno de la piridina, dos átomos de nitrógeno terciarios y dos átomos de cloro) están orientados entre ellos en forma *cis* y por eso generan una geometría octaédrica ligeramente distorsionada para el tipo M(A[^]B)₂C₂. La distorsión de la

RESULTADOS Y DISCUSION

geometría octaédrica ideal, puede verse a partir de los ángulos de enlace entre los átomos con orientación *trans* $N1-Cr-N3 = 161.54(9)$, $N2-Cr-Cl1 = 173.99(7)$ y $N4-Cr-Cl2 = 173.70(7)^\circ$. Los demás ángulos varían entre $80.39(9)$ y $100.61(6)^\circ$, por lo cual los valores más pequeños corresponden a los ángulos de enlace de $N-Cr-N$ que están formando parte de tres anillos quelato, $N1-Cr-N2 = 80.39(9)$, $N2-Cr-N3 = 83.32(9)$ y $N3-Cr-N4 = 81.02(8)^\circ$. La tensión angular en los anillos quelato puede verse también en el intervalo cubierto por los ángulos de enlace alrededor de los átomos de nitrógeno terciarios $N2$ y $N3$ y su desviación de la geometría tetraédrica ideal, $103.78(17) - 114.18(16)^\circ$ para $N2$ y $104.5(2) - 118.26(18)^\circ$ para $N3$. Los ángulos dihédricos correspondientes a $N-C-C-N$ son $N1-C1-C6-N2 = 25.3(4)$, $N2-C7-C8-N3 = -55.7(3)$ y $N3-C9-C10-N4 = 26.6(5)^\circ$. Al comparar los seis ángulos de enlace alrededor de nitrógeno protonado $N7$ varían solo entre $105.2(3)$ y $113.0(3)^\circ$. Los ángulos dihédricos para los átomos de nitrógeno no coordinados son $N5-N8$, $N5-C18-C19-N6 = -48.2(4)$, $N5-C24-C25-N7 = -44.1(4)$ y $N7-C26-C27-N8 = 87.4(5)$.

Los enlaces entre el ion metálico y los dos átomos de nitrógeno de los anillos piridina, $Cr-N1 = 2.051(2)$ y $Cr-N4 = 2.094(2)$ Å, los enlaces de $Cr-N$ con los átomos de nitrógeno terciarios, $Cr-N2 = 2.125(2)$ y $Cr-N3 = 2.143(2)$ Å, tanto como las longitudes de enlace $Cr-Cl$, $Cr-Cl1 = 2.3172(9)$ y $Cr-Cl2 = 2.2953(8)$ Å, están en el intervalo observado para otros compuestos de cromo(III) que contienen una mitad de *N,N'*-bis(2-piridilmetil)-1,2-etano di amina en el ligante de coordinación ($2.035-2.086$ Å para $Cr-N_{piridina}$, $2.039-2.169$ Å para $Cr-N_{tetramina}$ y $2.287-2.314$ Å para $Cr-Cl$).⁷ La

⁷(a). Allen, F. H. The CSD System, *Acta Cryst.*, B58, 380, **2002**; (b). Bruno, I. J., Cole, J. C., Edington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., Taylor R. *Acta Cryst.*, B58, 389, **2002**; (c). Hata, Y., Yamamoto, Y., Shimura, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1255, **1981**; (d). Heinrichs, M. A., Hodgson, D. J., Michelsen, K., Pedersen, E. *Inorg. Chem.*, 23, 3174, **1984**; (e).

conformación de la segunda mitad (Figura 6.2.2) del anillo *ciclam* tetrasustituido se fija por la interacción del enlace de hidrogeno N–H...N entre

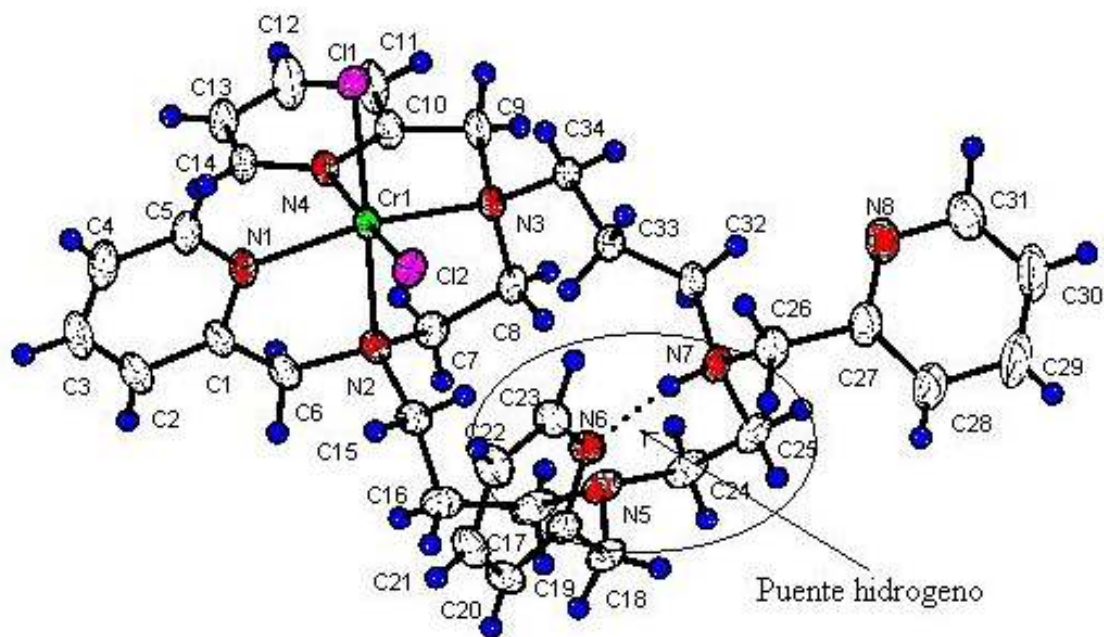


Figura 6.2.2. Diagrama ORTEP del catión *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺ que muestra el puente hidrogeno

el átomo de nitrógeno protonado N7 y el átomo del anillo piridina N6, N7–H...N6 = 1.98 Å (2.82 Å, 162 °) que en relación al centro metálico está colocado en la cara opuesta de la estructura del anillo macrociclo. En la red cristalina (Tabla 6.2.3) existe solamente una interacción intermolecular relativamente débil del tipo C–H...Cl entre cationes y aniones.

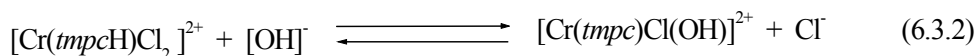
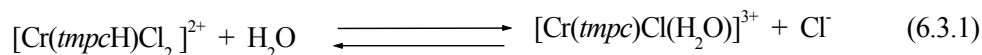
Goodson, P. A., Glerup, J., Hodgson, D. J., Michelsen, K., Rychlewska, U. *Inorg. Chem.*, **33**, 359, **1994**; (f). Fallon, G. D., McLachlan, G. A., Moubaraki, B., Murray, K. S., O'Brien, L., Spiccia, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2765, **1997**; (g). Ardon, M., Bino, A., Michelsen, K., Pedersen, E., Thompson, R. C. *Inorg. Chem.*, **36**, 4147, **1997**; (h). Eriksen, J., Goodson, P., Hazell, A., Hodgson, D. J., Michelsen, K., Monsted, O., Rasmussen, J. C., Toftlund, H. *Acta Chem. Scan.*, **53**, 1083, **1999**.

Tabla 6.2.3. Interacciones de enlace de hidrógeno intra e intermolecular

Tipo	Donador–H...Aceptor	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A ángulo [°]
Intra	N(7)–H(70)···N(6)	1.98	2.82	162
Inter	C(7)–H(71)···Cl(6)	2.72	3.48	141
Inter	C(11)–H(111)···Cl(5)	2.77	3.65	155
Inter	C(16)–H(162)···Cl(5)	2.70	3.69	166
Inter	C(25)–H(251)···Cl(3)	2.71	3.62	153

6.3. MEDICIONES CINÉTICAS DEL COMPUESTO DE CROMO(III) *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂

Se determinó la ley de velocidad correspondiente a la sustitución para las siguientes reacciones:



En ambas reacciones se obtuvieron los espectros en el intervalo de 800–190 nm durante un período de tiempo constante, a pH y temperatura constantes, con el objetivo de registrar las curvas isobélicas de la reacción en curso. Los cambios de absorbancia se registraron durante las primeras tres vidas medias. Una vez obtenidos estos registros se determinó el valor de la longitud de onda, en la cual se midieron los cambios en la absorbancia durante la reacción, para determinar la constante de velocidad de la reacción. De las gráficas obtenidas para las mediciones de absorbancia en función del tiempo, se probó un modelo matemático adecuado para reacciones de *pseudo primer orden*. El modelo matemático se basa en valores de absorbancia y requiere del conocimiento del

RESULTADOS Y DISCUSION

valor de absorbancia al final de la reacción, en la longitud de onda de trabajo, la cual se define como absorbancia infinita (A_α). El valor de A_α se obtuvo empleando los métodos algebraicos de *Swinbourne*⁸ el cual se muestra a continuación:

$$A_t = A_{t+\Delta t} e^{k\Delta t} + A_\alpha(1 - e^{k\Delta t}) \quad (6.3.3)$$

$y = mx + b$ (pendiente de la línea)

$$b = A_\alpha(1 - e^{k\Delta t})$$

$$A_\alpha = b/(1 - e^{k\Delta t}) = b/1 - m \quad (6.3.4)$$

El valor A_α se obtuvo de la gráfica $\ln|A_t - A_\alpha|$ vs $|A_{t+\tau} - A_\alpha|$, donde A_t representa el intervalo de valores de absorbancia entre 0 y t , donde t representa el tiempo de avance de la reacción el cual se encuentra entre los tres primeros tiempos de vida media y $A_{t+\tau}$ los valores de absorbancia después del tiempo t . La gráfica de $\ln|A_t - A_\alpha|$ vs t , donde A_t y A_α son la absorbancia al tiempo t y al final de la reacción respectivamente, da una línea recta. La reacción fue estudiada bajo condiciones de *pseudo primer orden*. Para las reacciones de primer orden la representación gráfica obedece a una línea recta, el valor de la pendiente en esta recta es la constante de velocidad de la reacción, (k_{obs}). La expresión algebraica que representa esta recta es:

$$\ln|A_t - A_\alpha| = \ln|A_0 - A_\alpha| - k_{obs} * t \quad (6.3.5)$$

A_0 representa el valor de la absorbancia inicial. Se probó este modelo con todos los datos de absorbancia a 190 nm de las reacciones que se realizaron y con la ayuda del análisis por regresión lineal se determinaron los valores de

⁸Swinbourne, E. S. "Studies in Modern Chemistry-Analysis of Kinetic Data", C. Tinling & Co.,

constantes de velocidad. La concentración de los cloruros iónicos al final de todas las reacciones se determinó por la precipitación de iones cloruros con AgNO_3 y el peso equivalente corresponde a un mol de AgCl . Este valor comprueba que sólo un ion cloruro se sustituye de la esfera de coordinación del ion $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$.

La evaluación de los parámetros de activación se realizó con la información obtenida de mediciones a diferentes temperaturas a 38, 43, 50 °C en los casos de pH 1 y pH 2.

Cuando se analizaron los resultados obtenidos para cada caso de pH en cada temperatura experimental, se encontró que hay una diferencia entre los resultados obtenidos para pH 1 de los demás pH experimentales. Esta variación se nota en los espectros electrónicos registrados a pH 1. Por lo tanto, el compuesto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestra dos diferentes tipos de comportamiento cinéticos para la hidrólisis. A continuación se describe la acuación del $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ en pH 1 y enseguida se explica la hidrólisis básica en pH: $1 < \text{pH} < 5$.

6.3.1. Acuación de $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$

La acuación del $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ se representa en la reacción 6.3.1. Los cambios observados en los espectros electrónicos del compuesto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ en ácido nítrico (0.1 M) de pH 1, con fuerza iónica $\mu = 0.5$ M a la temperatura 43 °C se muestra en la siguiente figura (Figura 6.3.1.1).

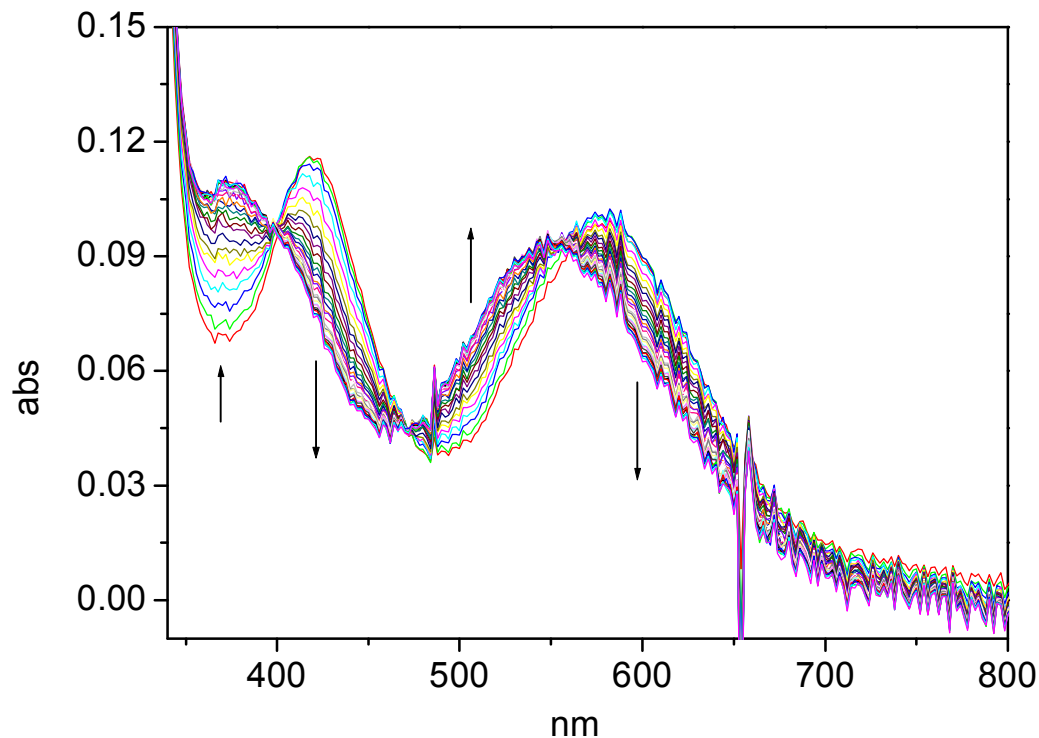


Figura 6.3.1.1. Espectros de absorción en el visible de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ en ácido nítrico 0.1 M, pH = 1, $\mu = 0.5$ M a 43 °C

Los espectros que se registraron durante el transcurso de la reacción en el intervalo de 190 a 800 nm y los puntos isobéuticos registrados son λ : 399 y 558 nm para esta reacción. De acuerdo al método *Swinbourne* que se muestra en la ecuación (6.3.3) se gráfican los valores de $\ln |A_t - A_\alpha|$ vs t . (Figura 6.3.1.2). Del análisis estadístico de los valores obtenidos para k_{obs} en cada uno de los experimentos realizados, se obtienen las incertidumbres para cada uno de los valores indicados.

RESULTADOS Y DISCUSION

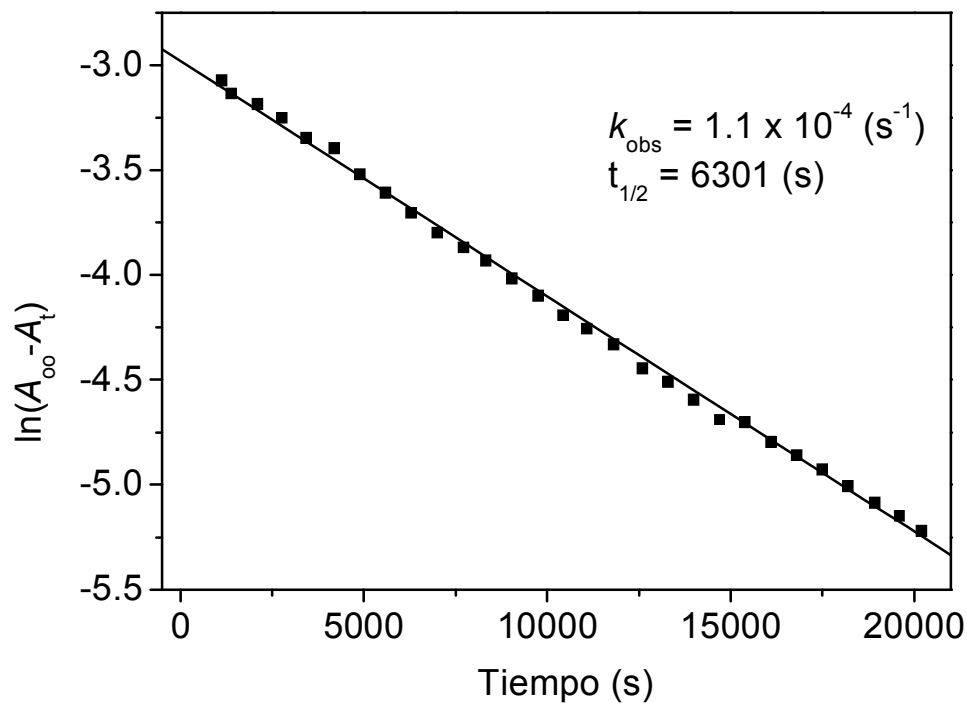


Figura 6.3.1.2. Ajuste para *pseudo primer orden* de la hidrólisis de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$, ácido nítrico 0.1 M, pH = 1, $\mu = 0.5$ M a 43° C

La evaluación de las constantes (k_{obs}) para cada uno de los experimentos realizados para cada temperatura en pH 1 se resume en la siguiente tabla 6.3.1.

Tabla 6.3.1. Valores obtenidos para la acuación del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ en ácido nítrico 0.1 M, pH = 1, $\mu = 0.5$ M a temperaturas 38, 43, 50 °C

Temperatura (°C)	Concentración	k_{obs} (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
38	0.1	7.9×10^{-5}	8774
43	0.1	1.1×10^{-4}	6301
50	0.1	2.4×10^{-4}	2888

RESULTADOS Y DISCUSION

La variación de la constante de velocidad observada k_{obs} con la temperatura para la acuación de $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$ en ácido nítrico 0.1 M a pH 1, indica que la velocidad de acuación es dependiente de la temperatura.

6.3.1.1. Evaluación de los parámetros ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger

Con el objetivo de determinar los parámetros de activación de la reacción de sustitución de agua. Se graficaron (Figura 6.3.1.3) los valores de $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ vs $1/T$ para el pH = 1 a diferentes temperaturas.

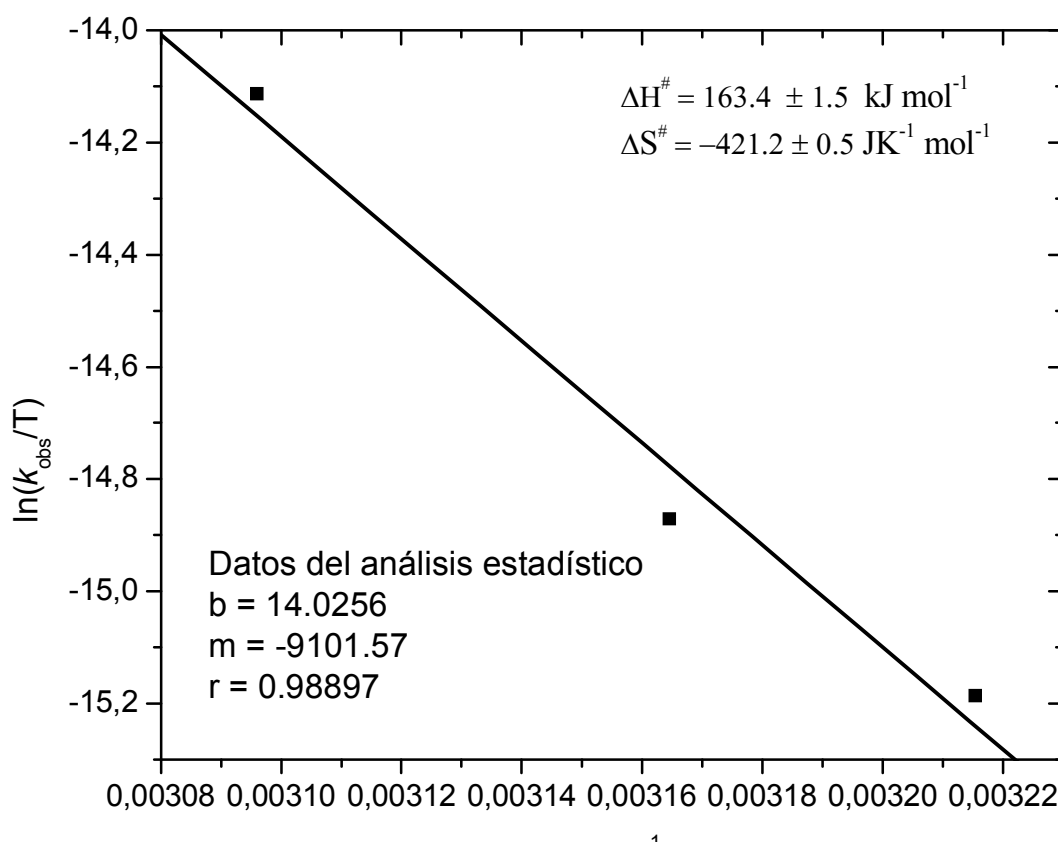


Figura 6.3.1.3. Parámetros de activación del hidrólisis de $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$ en ácido nítrico 0.1 M, pH = 1, $\mu = 0.5 \text{ M}$ a 43 °C

Se calcularon los parámetros de entalpía y entropía de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger de la reacción usando la ecuación de estado de transición derivado por *Eyring*.⁹

$$k = (RT/Nh) e^{-\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R} \quad (6.3.6)$$

donde h es constante Planck.

La representación gráfica (Figura 6.3.1.3) de los datos para la hidrólisis ácida en disolución 0.1 M de HNO₃ a diferentes temperaturas y el análisis estadístico de la gráfica permiten obtener los parámetros de entalpía y entropía de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger los cuales tienen los valores $163.4 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-421.2 \pm 0.5 \text{ JK mol}^{-1}$, respectivamente. El valor de la entalpía grande y positiva indica que la velocidad de la reacción es lenta¹⁰ a pH 1.

6.3.2. Hidrólisis básica de $cis\text{-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$

Para el caso de la reacción 6.3.2 se empleo el mismo procedimiento descrito con anterioridad. Se registraron los espectros electrónicos del compuesto $cis\text{-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ a diferentes valores de pH: $1 < \text{pH} < 5$. En los diferentes pH, se realizó la cinética a tres diferentes temperaturas 38, 43 y 50 °C. Los espectros de absorción en el visible registrados para el ion $cis\text{-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$, en ácido nítrico (0.01 M), a pH 2, $\mu = 0.5 \text{ M}$, a la temperatura 43 °C se muestra en la siguiente figura 6.3.2.1.

⁹(a). Eyring, H. *J. Chem. Phys.*, 3, 107, **1935**; (b). Laidler, K.J., King M.C. *J. Phys. Chem.*, 87, 2657, **1983**.

¹⁰(a). Ahmed, E., Tobe, M. L. *Inorg. Chem.*, 14, 1, **1975**; (b). Lichtig, J., Sosa Torres, M. E., Tobe, M. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 581, **1984**.

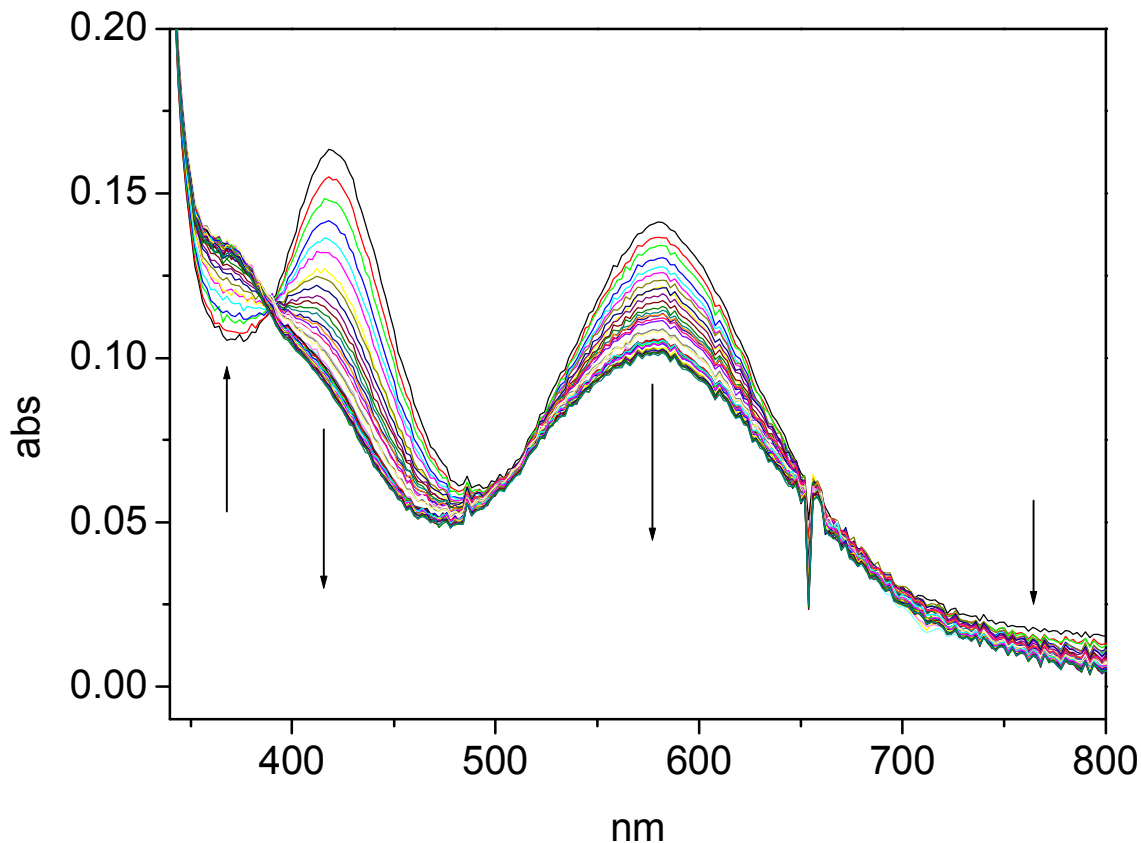


Figura 6.3.2.1. Espectros de absorción en visible de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ en ácido nítrico 0.01 M, pH = 2, $\mu = 0.5$ M a 43 °C

Durante la reacción se observaron dos puntos isobéuticos λ : 388 y 513 nm. Del análisis estadístico de los valores obtenidos para (k_{obs}) en cada uno de los experimentos realizados, se obtuvieron las incertidumbres para cada uno de los valores indicados.

De acuerdo al procedimiento descrito anteriormente se graficaron los valores de $\ln |A_t - A_\infty|$ vs t . (Figura 6.3.2.2).

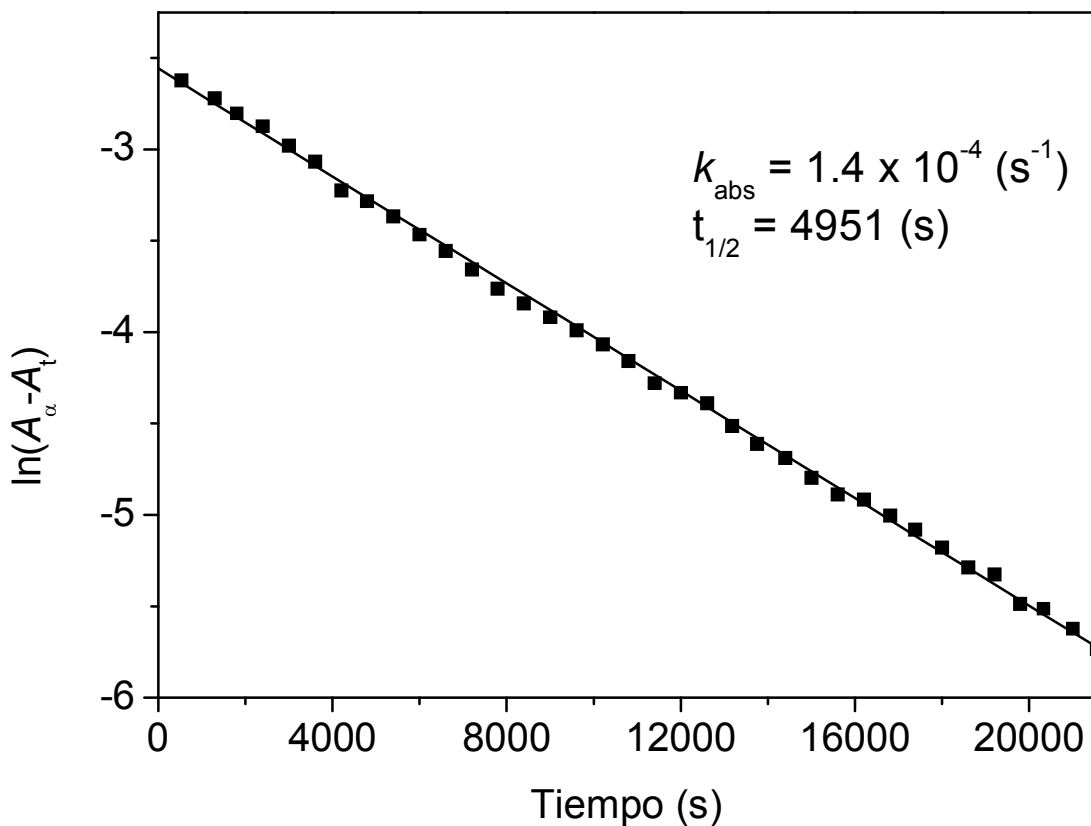


Figura 6.3.2.2. Ajuste para *pseudo primer orden* de hidrólisis de *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺, ácido nítrico 0.01 M, pH = 2, $\mu = 0.5$ M a 43° C

La evaluación de las constantes (k_{obs}) para cada uno de los experimentos realizados para cada pH, a cada temperatura experimental, se resume en la tabla 6.3.2.

Tabla 6.3.2. Valores de las constantes de velocidad observadas para la acuación de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ a diferentes valores de pH, $\mu = 0.5$ M a 38, 43, 50 °C

Temperatura (°C)	pH	k_{obs} (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
38	2	9.3×10^{-5}	7453
	5	9.8×10^{-5}	7072
43	2.00	1.4×10^{-4}	4951
	3.63	1.5×10^{-4}	4620
	5	1.6×10^{-4}	4332
50	2	2.6×10^{-4}	2665
	5	2.7×10^{-4}	2567

6.3.2.1. Influencia de pH en la hidrólisis básica de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$

Con el objetivo de encontrar la influencia del pH en la hidrólisis básica del ion $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$, se graficaron los valores de pH contra los valores de la constante de velocidad (k_{obs}) obtenidos para la temperatura 43 °C (Figura 6.3.2.3) y se observó que cuando aumenta el valor de pH aumenta la velocidad de hidrólisis básica del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$. Se puede decir que cuando aumenta la concentración de OH⁻, aumenta la velocidad de la reacción. Esto significa que la reacción efectuada es la hidrólisis está catalizada por los iones OH⁻.

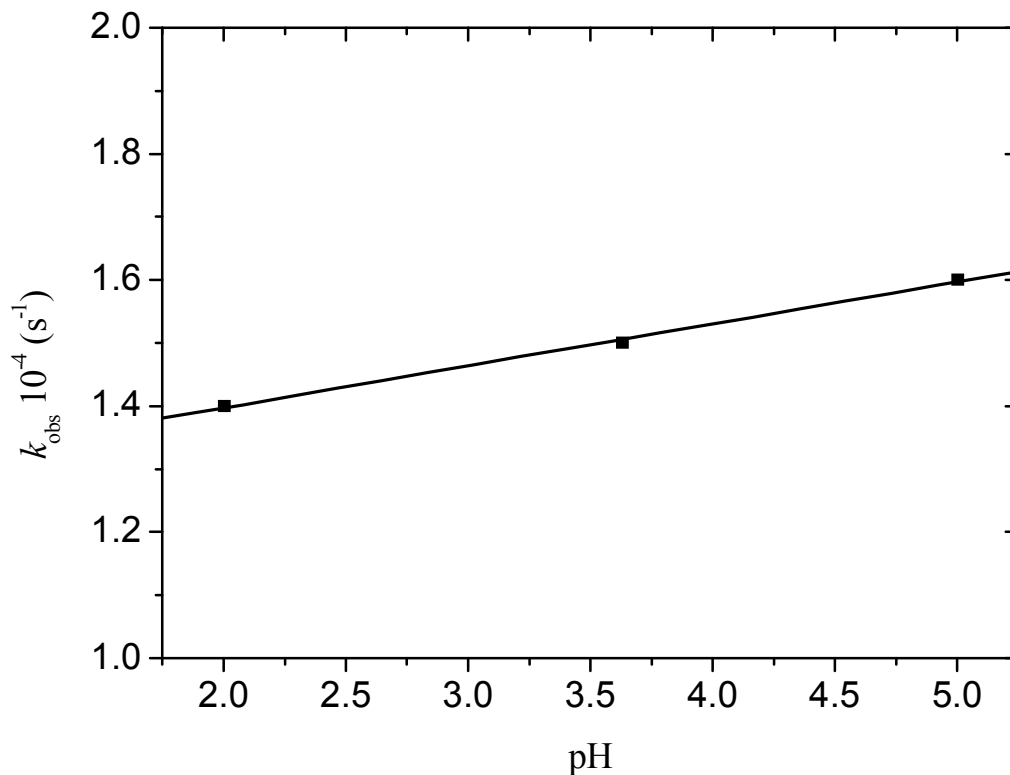


Figura 6.3.2.3. Influencia de pH en la hidrólisis de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ a diferentes valores de pH, $\mu = 0.5 \text{ M}$, a $43 \text{ }^\circ\text{C}$

La tabla (Tabla 6.3.3) muestra los valores de k_{obs} para cada pH a temperatura $43 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 6.3.3. Valores de la constante de velocidad y tiempo de vida media para la hidrólisis del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ a diferentes pH, $\mu = 0.5 \text{ M}$, a $43 \text{ }^\circ\text{C}$

pH	$k_{obs} \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (s)}$
2	1.4	4951
3.63	1.5	4620
5.00	1.6	4332

6.3.2.2. Evaluación de los parámetros ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger

Con el objetivo de determinar los parámetros de activación de la hidrólisis básica del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂, se graficaron los valores de $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ vs $1/T$ para el caso de pH 2, a todas las temperatura experimentales. Con el mismo método anterior se calcularon los parámetros de entalpía y entropía de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger de la reacción usando la ecuación de estado de transición derivado por *Eyring*. La representación gráfica (Figura 6.3.2.4) de los datos para la hidrólisis básica en disolución 0.01 M de HNO₃ a diferentes temperaturas y el análisis estadístico de la gráfica permiten obtener los parámetros de entalpía y entropía de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , los cuales tienen los valores $59.52 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-90.38 \pm 0.8 \text{ J K mol}^{-1}$, respectivamente. Como se puede ver en la tabla 6.3.2, la constante de velocidad observada para esta hidrólisis catalizada por (OH⁻) es dependiente de la temperatura.

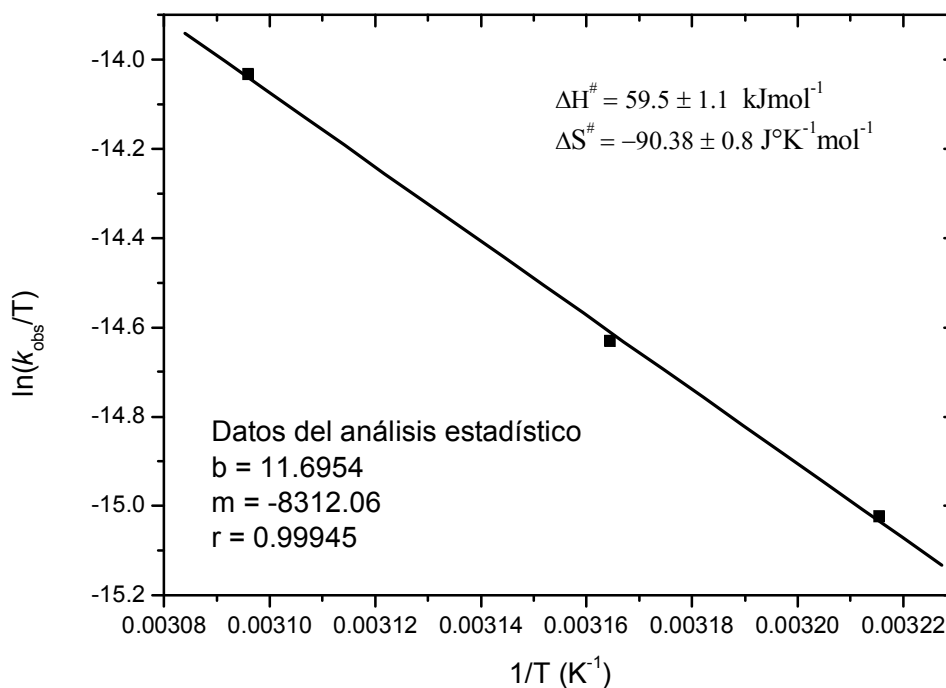


Figura 6.3.2.4. Parámetros de activación de la hidrólisis de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ en ácido nítrico 0.01 M, pH = 2, $\mu = 0.5M$ a 43 °C

En el caso de pH = 2, el valor de la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) es pequeño y positivo, lo que indica un comportamiento característico de velocidad de reacción rápida². Por otro lado, a pH = 1, el valor de la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) es grande y positivo indicando que la velocidad de la reacción es lenta. Este comportamiento también se muestra en el espectro de absorbancia registrado para pH = 1 a 43 °C (Figura 6.3.1) que es diferente que los observados para $1 > \text{pH} \leq 5$. Por otro lado, el valor de la entropía (ΔS^\ddagger) de activación es pequeño y negativo lo que sugiere un comportamiento característico de una velocidad de reacción rápida que se presenta a pH > 1, en cambio el valor (ΔS^\ddagger) alto y negativo comprueba que la reacción es lenta.

6.3.3. MECANISMOS PARA LA CINÉTICA DEL *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺

La hidrólisis del compuesto en la solución acuosa es de *pseudo primer orden* y su velocidad de reacción se puede describir como lo siguiente¹¹,

$$\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = k[\text{complejo}] \quad (6.3.7)$$

Donde *k* significa la constante de velocidad de *pseudo primer orden*. En la solución acuosa existen tres posibles formas de hidrólisis: (a) catalizado por ácido (H⁺), (b) catalizado por base (OH⁻) y (c) el ataque de la molécula de agua sin catalizarlo. Cuando ocurren todos los tres procesos, la constante *k* sería la siguiente,

$$k = k_H [H^+] + k_{ac} + k_{OH} [OH^-] \quad (6.3.8)$$

En el caso del presente compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺ existen dos procesos distintos de hidrólisis, en valor de pH 1, la reacción se lleva a cabo es una acuación espontánea, en cambio, en los valores de pH: 1 < pH < 5 la reacción efectuada es una hidrólisis catalizada por una base (OH⁻). Después de analizar los resultados obtenidos de los estudios cinéticos del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺, se observó que en el primer caso, en la constante de velocidad de reacción (*k*) involucra sólo *k_{ac}* y se puede representar como lo siguiente:

¹¹(a). Tobe, M. L. "Advance in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms-Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Vol. 2, Academic Press, London, 1983; (b) Marangoni G., Panayotou, M., Tobe M. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1973; (c). Ahmed E., Tobe M. L., *Inorg. Chem.*, 13, 2956, 1974; (d) Lichtig, J., Sosa-Torres, M. E., Tobe, M. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 581, 1984.

$$k = k_{ac}[\text{c o m p l e j o}] \quad (6.3.9)$$

En el segundo caso, en la constante de velocidad de reacción (k) están involucradas k_{ac} y k_{OH} , pero k_{OH} está predomina. Cada paso del proceso se describe con más brevedad a continuación. Entonces la ecuación (6.3.8) se puede modificar como sigue:

$$k = k_{ac}[\text{c o m p l e j o}] + k_{OH}[\text{O H}^-][\text{c o m p l e j o}] \quad (6.3.10)$$

6.3.3.1. Mecanismo propuesto para la acuación del cis -[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺

Los resultados de los experimentos realizados para el cis -[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺ en la disolución de ácido nítrico 0.1 M mostraron cambios en los espectros UV-Vis que tentativamente, pueden ser atribuidos a la ruptura del enlace Cr-Cl. La disolución que originalmente presenta dos máximos en 422 y 573 nm. Después de terminar la reacción hubo una disminución de la absorbancia en toda la zona del 422 nm y la absorbancia máxima de 422 nm se mueve a 371 nm. Este comportamiento se muestra en la figura 6.3.1.1. El producto final de esta cinética se hizo reaccionar con la solución de nitrato de plata y se comprobó que la reacción que se llevó a cabo fue la sustitución de un ion cloruro por una molécula de agua. La variación de la constante de velocidad observada k_{obs} con la temperatura, indica que la velocidad de acuación es dependiente de la temperatura. La ley de velocidad para esta acuación de cis -[Cr(*tmpcH*)Cl₂]²⁺, se puede representar en la manera siguiente,

$$-\frac{d(\text{complejo})}{dt} = k_{ac}[\text{complejo}] \quad (6.3.11)$$

donde k_{ac} es la constante de velocidad para la acuación espontánea del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ de *primer orden*.

El proceso de acuación espontánea involucra atacar la molécula de agua al compuesto original en el paso que determina la constante de velocidad de la reacción. En el mismo paso que determina la constante de velocidad puede estar involucrada la salida del átomo de cloro y la entrada simultánea de la molécula de agua en la esfera de coordinación del Cr^{III} . La formación del compuesto $cis-[Cr(tmpcH)Cl(H_2O)]^{3+}$ es el producto final.

6.3.3.2. Mecanismo propuesta para la hidrólisis básica del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$

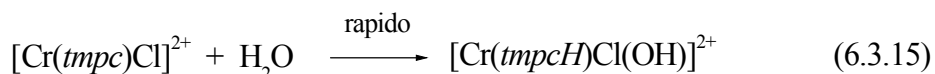
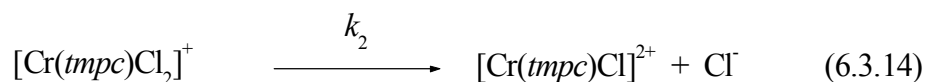
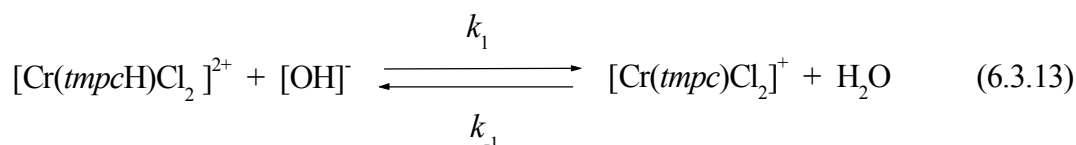
La expresión de la ley de velocidad para esta hidrólisis catalizada por $[OH^-]$ de $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$, se puede representar de la manera siguiente,

$$-\frac{d(\text{complejo})}{dt} = k_{ac}(\text{complejo}) + k_{OH}(\text{complejo})(OH^-) \quad (1.3.12)$$

k_{ac} es la constante de velocidad de la acuación espontánea aunque no es apreciable y k_{OH} es la constante de velocidad para la hidrólisis catalizada por una base (OH^-). Los cambios observados en los espectros UV-Vis de los experimentos realizados con la disolución de HNO_3 0.01 M (pH 2) y ácido acético-acetato de sodio (pH 3.6 y pH 5) pueden ser atribuidos a la ruptura de los enlaces Cr-Cl. Igual que en el caso anterior de cinética, el espectro originalmente presenta dos máximos en 422 y 579 nm (Figura 6.3.2.1), después de tres tiempos de vida media de la reacción se observa la misma

RESULTADOS Y DISCUSION

forma de disminución de la absorbancia en 422 nm. En este caso, también el producto final de reacción fue reaccionado con nitrato de plata y se comprobó que la reacción efectuada es la sustitución de un ion cloruro. Después de analizar los valores de la constante de velocidad observada (k_{obs}) para diferentes valores de pH, la hidrólisis básica del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$, se puede representar por el siguiente mecanismo;



La constante de velocidad observada para la hidrólisis catalizada por la base se plantea como;

$$k = k_{ac} [c o m p l e j o] + k_{OH} [O H^-] [c o m p l e j o] \quad (6.3.16)$$

donde k_{ac} es el constante de velocidad para la acuación espontánea del $cis-[Cr(tmpcH)Cl_2]^{2+}$ de *primer orden* y k_{OH} se describe con la constante de velocidad para la reacción catalizada por $[OH^-]$ de *segundo orden* y se puede describir como;

$$k_{OH} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (6.3.17)$$

Para el producto final de esta hidrólisis se puede proponer que es la formación del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl(OH)]²⁺.

6.4. ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE CROMO(III) CON TMPC

El empleo de técnicas electroquímicas en este trabajo, busca analizar los potenciales redox de cromo(III) de los sistemas de cromo(III)-*tmpc*. Todos los estudios electroquímicos de los compuestos de cromo fueron investigados en una solución no acuosa. Los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron con un electrodo de vidrio de carbón (GC), con un electrolito soporte (Bu₄NPF₆ 0.10 M) en una solución de acetonitrilo. Para establecer la independencia de cada una de las señales de oxidación y su reducción, todo este trabajo electroquímico se sometió a estudios para potencial inverso ($E_{+\lambda}$ y $E_{-\lambda}$). El estudio de potencial de inversión, permite establecer la independencia de cada una de las señales de reducción de Cr^{III} a Cr^{II} que se observan y asociar a cada una de éstas, su correspondiente señal de oxidación. Para explicar sin ambigüedad las señales que presentan en las voltamperometrías cíclicas del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH, los resultados obtenidos de este compuesto fueron comparados con los estudios electroquímicos del ligante *tmpc* y *t*-butilamoníaco (Bu)₄NCl que se describen en el capítulo 5.4.

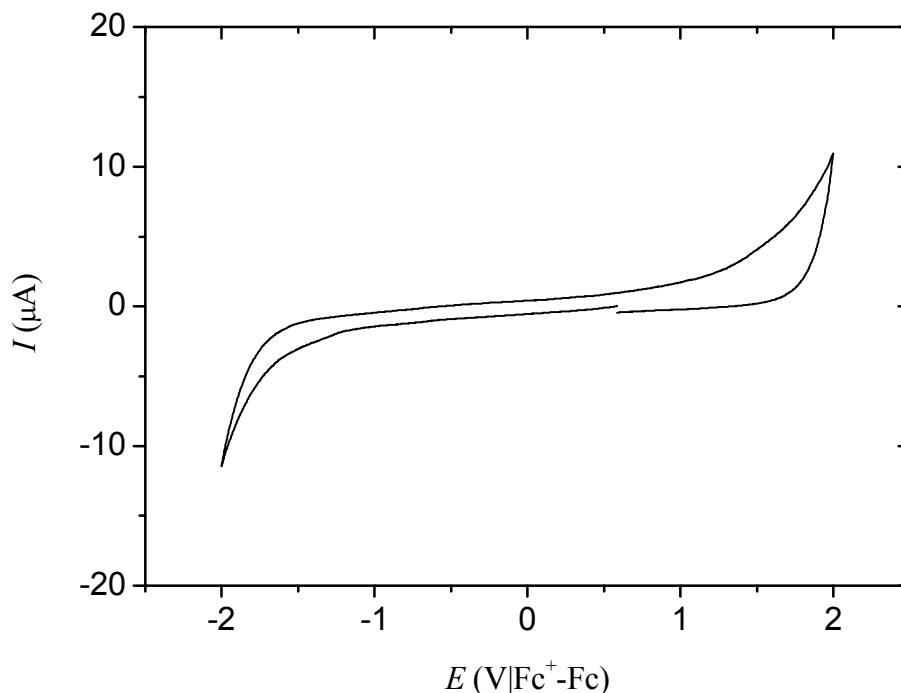


Figura 6.4.1. Voltamperometría cíclica del electrolito soporte de $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6 (0.1 \text{ M})]$ en acetonitrilo sobre electrodo de trabajo GC a $v = 100 \text{ mVS}^{-1}$ y electrodo referencia de Fc^+/Fc .

6.4.1 Electroquímica del compuesto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$

Se colocaron 0.0046 g, 1 mmol del compuesto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ en 5 mL de electrolito soporte $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ (0.1 M). Como se puede ver de las mediciones de la solución electrolítica, no existe ninguna transformación electrónica entre el electrodo de vidrio de carbón (GC) y la solución electrolítica $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}]$ dentro de los potenciales estudiados. Se registró la voltamperometría cíclica del compuesto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ en ambas direcciones de los potenciales de carga positiva y negativa, partiendo del potencial de corriente nula e iniciando el barrido de potencial primero en sentido positivo y después en sentido negativo, cuidando que las condiciones de análisis sean las mismas que en los casos anteriores. La figura 6.4.2 se muestra la voltamperometría

RESULTADOS Y DISCUSION

cíclica (barrido catódico) del cis -[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH, el barrido de potencial se inicia en sentido negativo. Para interpretar los señales sin ambigüedad, cada una de las voltamperometrías cíclicas de cis -[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH fueron analizadas individualmente en la región anódica y la región catódica. En la región anódica se presentan cuatro procesos de oxidación irreversibles (Ia, IIa, IIIa y IVa) con los valores de potencial anódico $E_{pa} = 0.39, 0.73, 1.05$ y 1.4 V, respectivamente. En la dirección negativa, después de llegar al potencial de inversión anódica la voltamperometría cíclica muestra sólo una señal de reducción (Vc) irreversible con el valor de potencial ($E_{pc} = -0.73$ V).

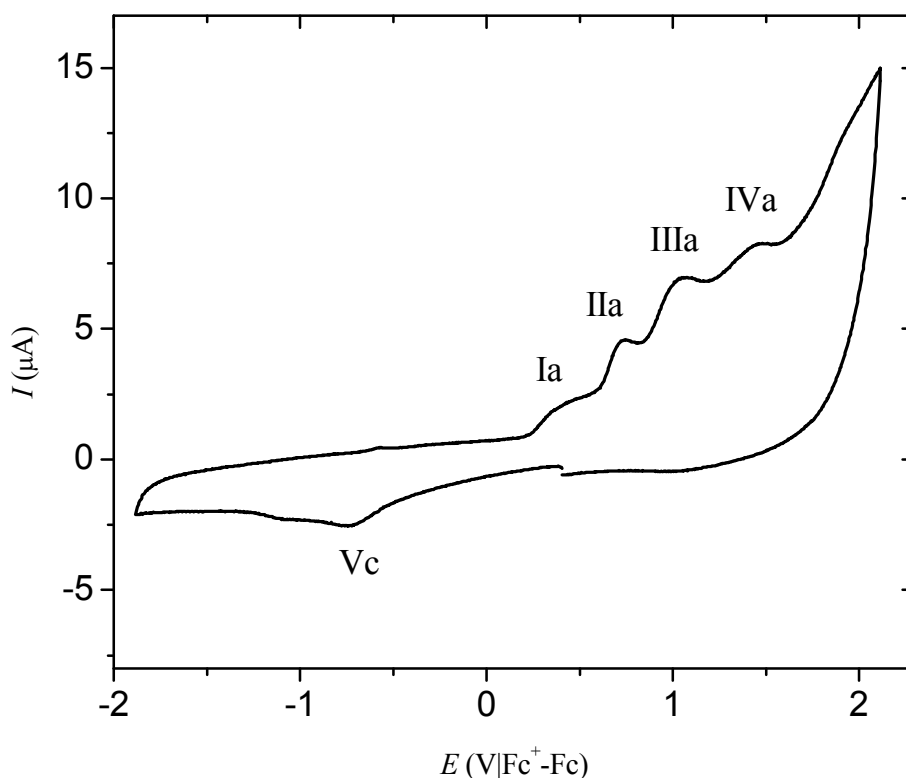


Figura 6.4.2. Voltamperometría cíclica (barrido catódico) del cis -[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (1×10^{-3} M) en electrolito soporte de Bu₄NPF₆/MeCN a 100 mVs^{-1} sobre electrodo GC

RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando se realizó el estudio de potencial catódico de inversión variable, no se observó ninguno cambio en las señales de los voltamperogramas cíclicos.

Por lo que obtuvo el voltamperograma cíclico del *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (Figura 6.4.3a) en las mismas condiciones anteriores (desde -1.9 hasta 2.1V), pero ahora el barrido de potencial se inició en dirección anódica. La región anódica (Figura 6.4.3a) presenta tres señales de oxidación irreversibles Ia, IIa y IIIa con los valores de potencial anódicos $E_{pa} = 0.48, 0.86$ y 1.05 V, respectivamente y una señal de reducción (Vc) irreversible con un valor de potencial catódico $E_{pc} = -0.73$ V. Estas señales fueron similares a las del voltamperograma obtenido con el barrido de potencial que iniciado en dirección catódica (Figura 6.4.2), pero ahora no aparece la señal IVa. La pequeña diferencia de valor de potencial de la señal Ia en el barrido anódico, puede deberse a que en el barrido de potencial anódico, el compuesto sufre primero por una oxidación.

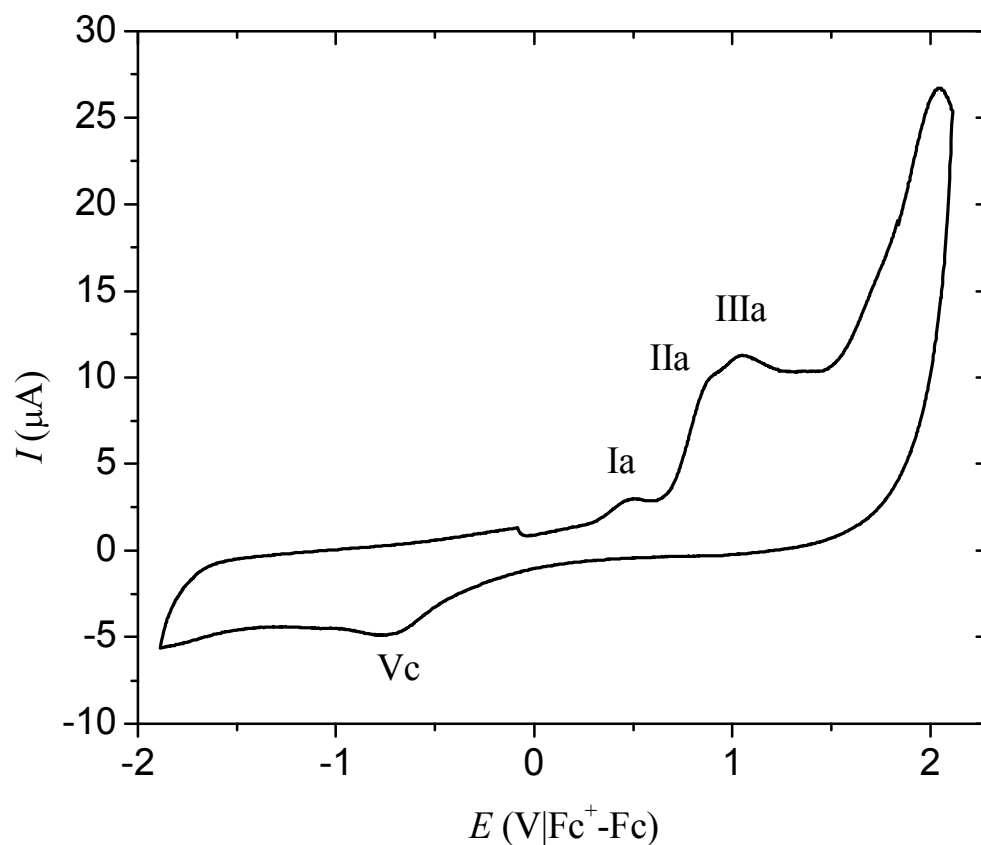


Figura 6.4.3a. Voltamperometría cíclica del *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (1×10^{-3} M) en electrolito soporte de Bu₄NPF₆/MeCN a 100 mVs^{-1} sobre electrodo GC

Después de realizar el estudio de potencial anódico de inversión variable, se pudieron encontrar las señales de reducción catódicas Ic y IIIc con los valores de potencial anódico $E_{pc} = 0.3$ y 0.01V que corresponden a la reducción del producto oxidado de Ia y IIIa (Figura 6.4.3b y 6.4.3c) respectivamente.

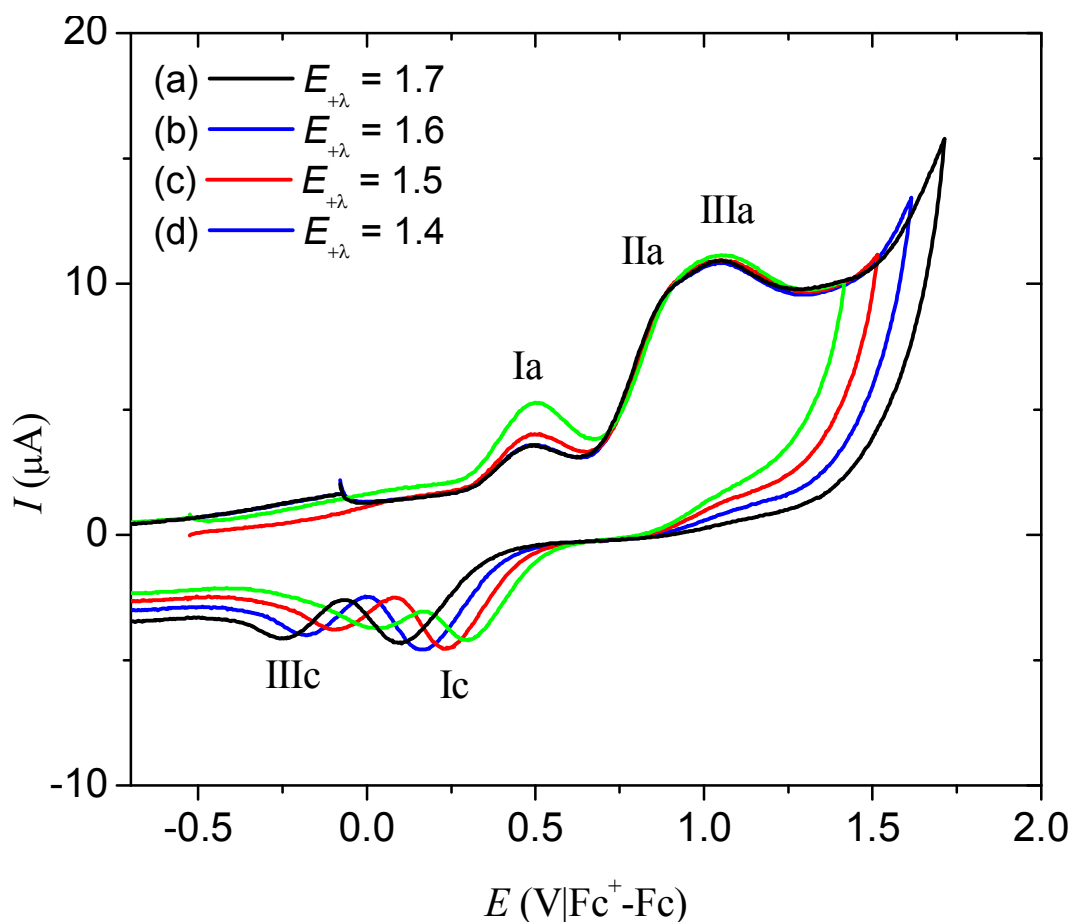


Figura 6.4.3b. La región anódica de las voltamperometrías cíclicas de *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (1×10^{-3} M) en electrolito soporte de Bu₄NPF₆/MeCN a 100 mVs^{-1} sobre electrodo GC. El barrido de potencial se inicia en dirección anódica desde $E_i = 0$ a diferentes potenciales de inversión ($E_{+\lambda}$): (a). 1.7; (b). 1.6, (c). 1.5, (d). 1.4 en V/Fc⁺-Fc

Se observó que el proceso Ia/Ic fue un sistema reversible con valor de potencial de media onda: $E_{1/2} = 0.38 \text{ V}$. También se observó que la señal IIIc es el proceso de reducción del producto oxidado IIIa. Las figura 6.4.3c muestra más claramente la independendencia del proceso Ia/Ic.

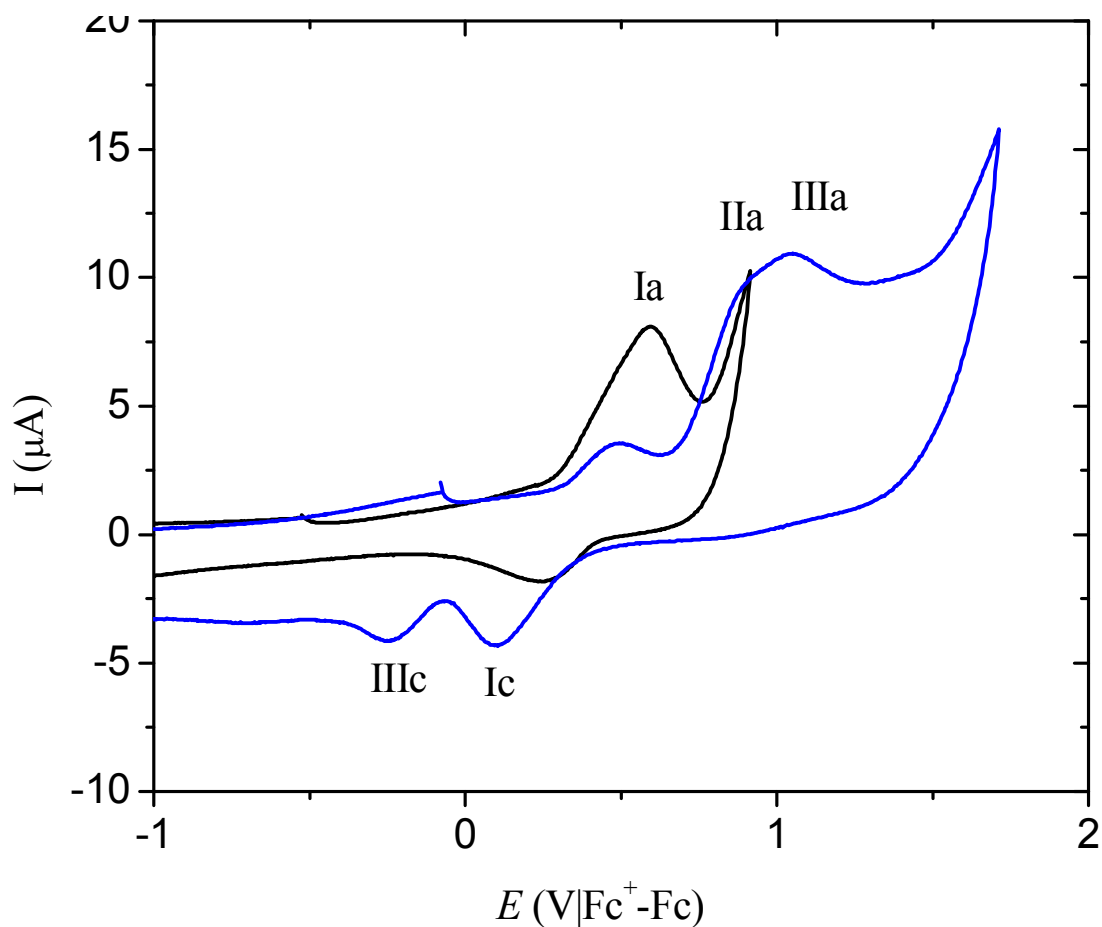


Figura 6.4.3c. Comparación de las voltamperometrías cíclicas de *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (1×10^{-3} M) en electrolito soporte de Bu₄NPF₆/MeCN a 100 mVs^{-1} sobre electrodo GC. El barrido de potencial se inicia en la dirección anódica desde $E_i = 0$ hasta ($E_{+\lambda}$): (a) = 1.7. (b) = 0.9 en V/Fc⁺-Fc

En la región catódica (Figura 6.4.4) del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH se muestra dos señales de reducción irreversible V_c y V_{Ic} con valores de potencial catódico: $E_{pc} = -1.14$ y -0.86 V respectivamente.

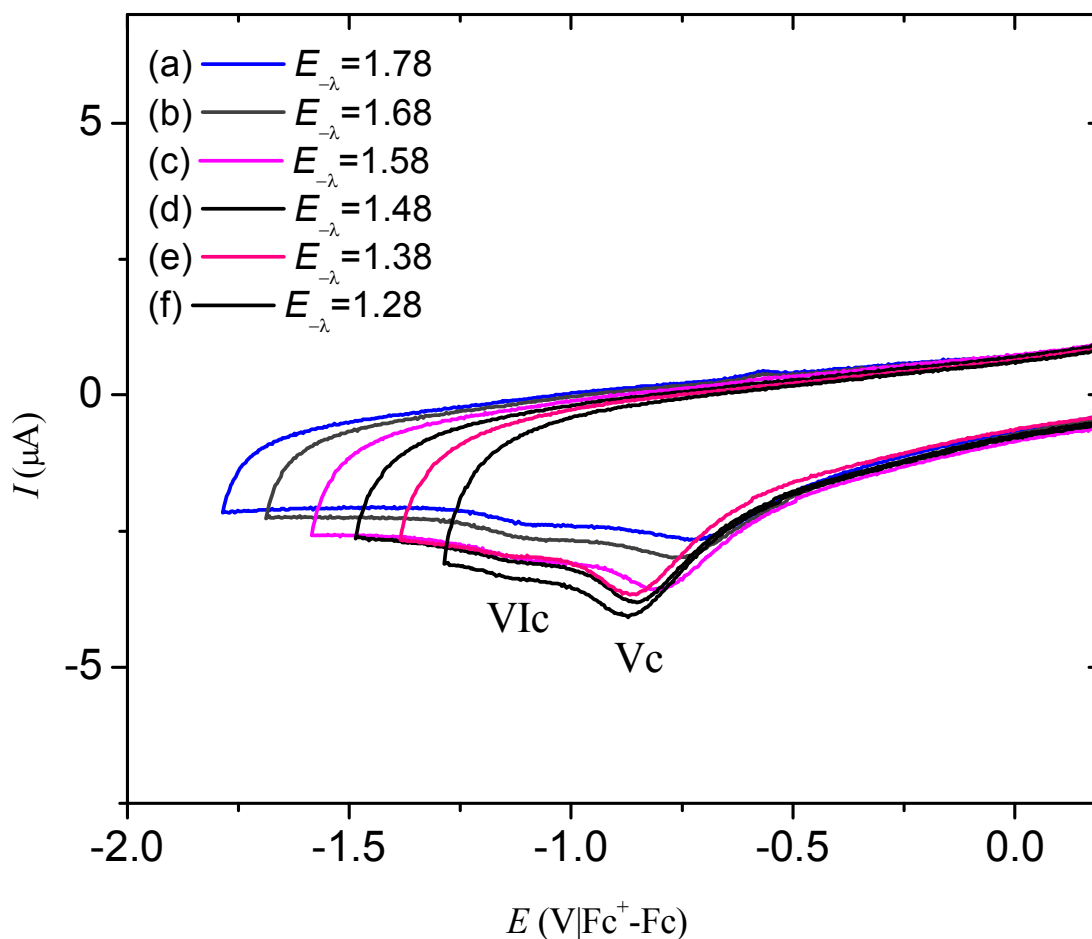


Figura 6.4.4. La región catódica de las voltamperometrías cíclicas de *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH (1 x 1.0⁻³ M) en electrolito soporte de Bu₄NPF₆/MeCN a 100 mVs⁻¹ sobre electrodo GC. El barrido de potencial se inicia en la dirección catódica desde E_i = 0 hasta E_i = 0 hasta (E_{-λ}): (a) 1.78. (b) 1.68. (c) 1.58. (d) 1.48. (e) 1.38. (f) 1.28 en V/Fc⁺-Fc

Las señales mas intensas de IIIa y IIIc (Figura 6.4.3b) fueron comparadas con las voltamperometrías cíclicas de los iones cloruros de la solución (0.001 M Et₄NCl) obtenidas bajo las mismas condiciones (Figura 5.4.3b en el capítulo V). Estas señales fueron similares a las señales de los iones cloruros (E_{ap} = 1.44 y 0.77V, Figura 5.4.3b). Por lo tanto, los señales de IIIa y IIIc se pueden asignar a los iones cloruros coordinados. Sin embargo, se pudo observar un pequeño desplazamiento en los valores de IIIa y IIIc del

compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH. Esta variación puede considerarse que es debida al efecto de coordinación con la especie tetraclorozincato. Estos valores también coinciden con los valores de sal de cloruros referenciados¹² en el capítulo 5.

Para confirmar los valores del potencial redox del cromo(III) que presenta en el centro de coordinación, se intercambiaron el anión tetracloozincato por hexafluorofosfato. Se registraron las voltamperometrías cíclicas bajo las mismas condiciones electroquímicas.

6.4.2. Electroquímica de los compuestos *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂

El estudio electroquímico se realiza con 1×10^{-3} M *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ en 5.0 mL de electrolito soporte Bu₄NPF₆/CH₃CN. Se obtienen las voltamperometrías cíclicas partiendo del potencial de corriente nula e iniciando el barrido de potencial primero en sentido positivo y después en sentido negativo, cuidando que las condiciones sean las mismas que en los casos anteriores.

¹²Ortiz-Frade, L.A., Ruiz-Ramirez, L., González, I., Marín-Becerra, A., Alcarazo, M., Alvarado-Rodríguez, J. G., Moreno-Esparza, R. *Inorg. Chem.*, 42, 1825, **2003**.

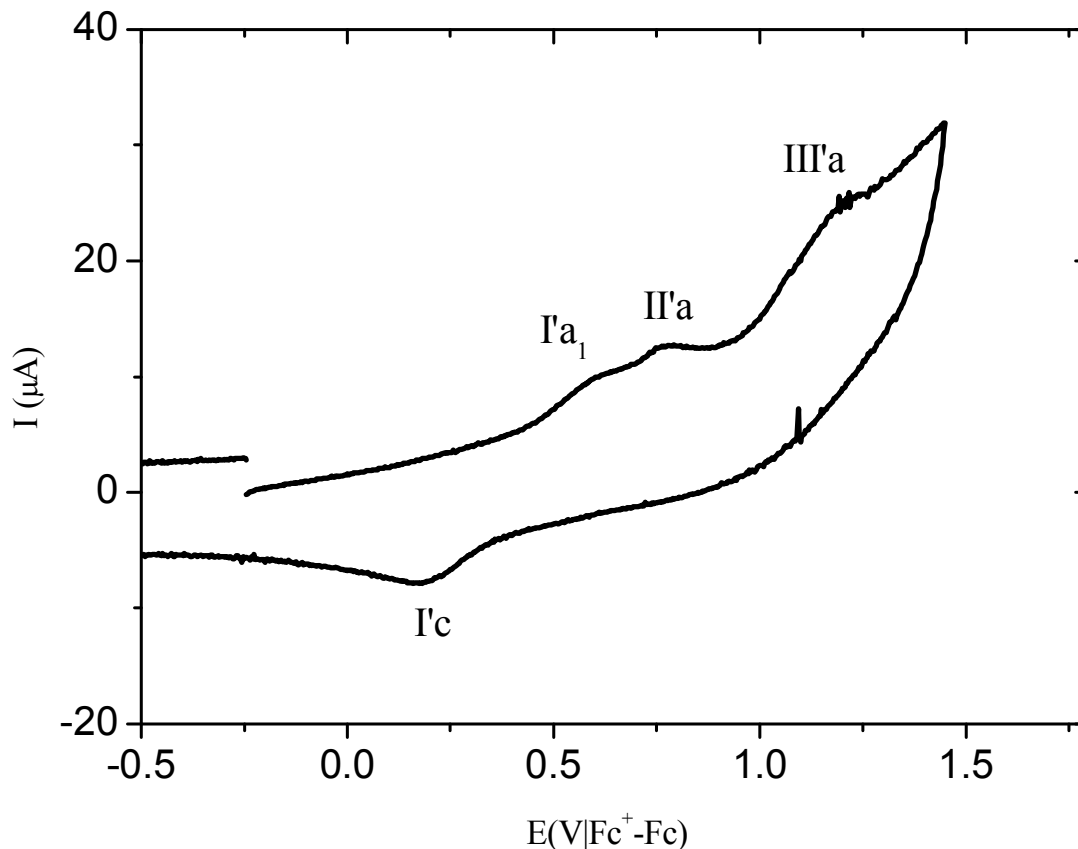


Figura 6.4.5a. La región anódica de la voltamperometría cíclica típica del *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ (1×10^{-3} M) en electrolito soporte de Bu₄NPF₆/MeCN a $v = 100\text{mV}\text{S}^{-1}$ sobre electrodo de GC. El barrido de potencial se inicia en dirección anódica desde $E_i = 0$ hasta $E_{+\lambda} = 1.1$ en V/Fc⁺-Fc

La región anódica (de -1.5 a 1.1) (Figura 6.4.5a) del voltamperometría cíclica de *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ muestra tres señales de oxidación (I'a₁, I'a₂ y II'a) con los potenciales de oxidación anódica $E_{\text{pa}} = 0.58$ y 0.76 y 1.2 V. Cuando se alcanza el potencial de inversión y el barrido es en sentido inverso se observa una señal de reducción (I'c), con el valor de potencial pico en 0.18 V. El proceso I'a/I'c fue un sistema *quasi* reversible con un valor de potencial de media onda, $E_{1/2} = 0.39$ V se puede asignar al proceso oxidación Cr^{III} →

Cr^{IV} . Este valor coincide con el valor del potencial del sistema de oxidación de $\text{Cr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ que se encuentra en la literatura^{10,13}.

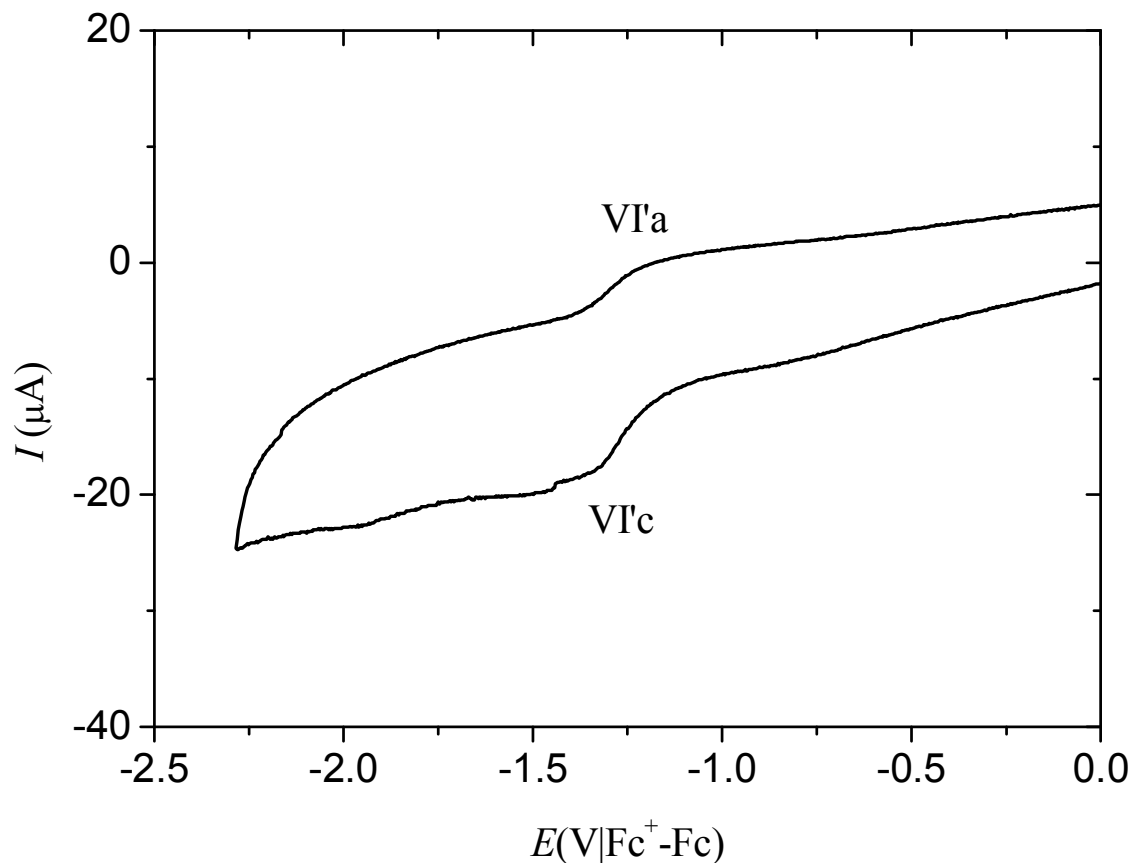


Figura 6.4.5b. La región catódica de la voltamperometría cíclica típica del $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (1×10^{-3} M) en electrolito soporte de $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ a $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ sobre electrodo de GC. El barrido de potencial se inicia en dirección catódica desde $E_i = 0$ hasta $E_{-\lambda} = 2.28$ en $\text{V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$

Por otro parte, la región catódica (de -2.28 a 0 V) (Figura 6.4.5b) del compuesto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{tpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestra un proceso reversible de reducción, VI'a/VI'c con el valor de potencial de media onda, $E_{1/2} = -1.3$ V.

¹³(a). Leung, W. H., Xiang, M. J., Wing-Wah, V. Y., Che, C. M., Poon, C. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1071, **1991**; (b). Guldi, D., G., Wasgestian, F. Meyerstein, D. *Inorg. Chim. Acta.*, 194, 15, **2001**.

RESULTADOS Y DISCUSION

Por lo que el sistema IV'a/IV'c, $E_{1/2} = -1.3$ V se puede asignar al proceso redox de $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$. Este valor concuerda con los valores de potenciales redox del sistema cromo(III) que se encuentran en la literatura.¹⁴

Cuando comparamos las voltamperometrías cíclicas de los compuestos *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH y *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ (Figura 6.4.3b y 6.4.5a) se puede llegar a confirmar que la asignación de las señales IIIa y IIIc son de oxidación y reducción de los Cl⁻ del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH. El proceso reversible que presenta en la región anódica, Ia/Ic, $E_{1/2} = 0.39$ V se puede asignar sin ambigüedad al proceso redox de $\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{IV}}$. Por la tanto, el sistema VIa/VIc que se presenta en la región catódica se puede asignar al proceso redox $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$. Por otro parte, no se presenta ninguna señal con un valor de potencial $E_{\text{pc}} = -0.73$ V en el compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][PF₆]₂ indica que la señal (Vc) que presenta en la región catódica del compuesto *cis*-[Cr(*tmpcH*)Cl₂][ZnCl₄]·MeOH se puede asignar al proceso $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{0}}$ ¹⁵ que presenta en contraión tetraclorozincato del mismo.

¹⁴Hecht, M., Schultz, F. A., Speiser, B. *Inorg. Chem.*, 35, 5555, 1996.

¹⁵Hames, D.A., Plambeck, J. A. *Can. J. Chem.*, 46, 1727, 1968.

CAPÍTULO VII

7.0. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se obtuvieron los cristales del ligante macrociclo 1,4,8,11-*tetrakis*(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*tmpc*) y se determinó su estructura molecular por difracción de rayos-X. La molécula se encuentra en un centro de simetría cristalográfica y los grupos de metilpiridil doblados ocupan las posiciones ecuatoriales alrededor del anillo macrociclo con los átomos de nitrógeno coordinados apuntando hacia afuera de la cavidad macrocíclica. Resulta evidente, que el *tmpc* presenta la característica flexibilidad de los macrociclos, esto quiere decir que está prácticamente volteado al revés y los átomos de nitrógeno están forzados en la geometría *endo*-dentada observada en la estructura del *ciclam*. El macrociclo *tmpc* adquiere la geometría *exo*-dentada con los átomos de nitrógeno sobre el perímetro del esqueleto del macrociclo, conformando un proceso de *pseudo* rotación para una interconversión entre geometrías.

Se sintetizaron tres nuevos compuestos binucleares de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ y se caracterizaron por análisis elemental y diferentes métodos espectroscópicos.

Se estudió mediante difracción rayos-X los monocristales de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ muestra que los iones metálicos de cobalto(II) se coordinan *exo*-dentadamente con el

RESUMEN Y CONCLUSIONES

macrociclo *tmpc*. El compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ tiene una geometría bipirámide trigonal con dos átomos de nitrógeno del macrociclo, dos átomos de nitrógeno del piridina y un átomo de cloruro. En cambio en el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$, por el modo de coordinación (bidentado) de los iones de nitrato, el número de coordinación aumenta a seis, la geometría de coordinación para este compuesto es octaédrica. Los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ son pentacoordinados con geometría bipirámide trigonal, mientras que el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ es hexacoordinado con geometría octaédrica distorsionada.

El espectro electrónico tanto en estado sólido como en disolución de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestra las transiciones electrónicas parecido para la geometría bipirámide trigonal, en cambio para el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ se muestra las transiciones electrónicas para una geometría octaédrica distorsionada.

El espectro RPE de todos los compuestos binucleares de cobalto(II) sintetizados muestra un espectro *pseudo-rómbico* y de banda ancha debido al tiempo de relajación de *espín* del cobalto(II) d^7 alto *espín*.

Se encontraron los momentos magnéticos: $\mu_{ef} = 8.2, 7.6$ y 7.1 MB a temperatura 298 K para los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ respectivamente. Los altos valores de μ_{ef} se explican por la presencia del acoplamiento *espín-orbita* para los compuestos binucleares de Co^{II} d^7 alto *espín*.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

El estudio de susceptibilidad magnética ($1/\chi$) en función de temperatura de todos los compuestos binucleares de cobalto(II) muestra un mejor ajuste de Curie-Weiss en el intervalo de temperatura estudiado (de temperatura ambiente hasta 50 K), lo cual indica la presencia del ordenamiento antiferromagnético con temperatura Curie-Weiss $\Theta_{CW} = -25.09$ K. En cambio, a bajas temperaturas desde 50 hasta 2 K, se muestra una desviación del Curie-Weiss. Los resultados del análisis del momento magnético efectivo (μ_{ef}) en función de temperatura (el valor μ_{ef} disminuye con la temperatura hasta 2K) confirman la presencia de acoplamiento antiferromagnético.

El estudio magnético isotérmico a baja temperatura muestra el comportamiento de histéresis para todos los compuestos binucleares de cobalto(II). También fue encontrado que la característica coercitiva (H_C) de estos compuestos disminuye cuando aumenta la temperatura.

Ningún intento de oxidación de los compuestos binucleares sintetizados fue exitoso. La dificultad de oxidación de estos compuestos se explica por los altos valores de potenciales redox, los cuales hacen que estos compuestos sean más estables hacia la oxidación. Los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestran los valores de potencial del proceso $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$: $E_{1/2} = 1.00$ V y del proceso $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$: $E_{1/2} = -1.71$ V. En cambio el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ muestra el valor de potencial del proceso: $E_{1/2} = -1.0$ V. La variación entre los valores de potenciales de redox del $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ con los compuestos $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ y $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ indica que hay una variación en el ambiente de coordinación presente en el compuesto $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$. Los

RESUMEN Y CONCLUSIONES

altos valores de potencial de oxidación de estos compuestos se pueden explicar por la ausencia de flexibilidad del ligante, el efecto macrociclo y la presencia de impedimento estérico de los grupos piridínicos.

Por otro parte, se sintetizaron dos nuevos compuestos mononucleares de cromo(III) $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ y $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ y se caracterizaron por análisis elemental y diferentes métodos espectroscópicos.

Los rayos-X del compuesto $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ muestran que un ion de cromo(III) se coordina *exo*-dentadamente con *tmpc*. El compuesto $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ es hexacoordinado con geometría octaédrica; el cromo(III) está coordinado con dos átomos de nitrógeno del macrociclo, dos átomos de nitrógeno del piridina y dos átomos de cloruros en posición *cis*. La estructura molecular de $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ muestra la presencia del puente hidrogeno N–H...N entre el átomo de nitrógeno del anillo macrociclo y el átomo de nitrógeno del piridina.

Los espectros electrónicos en estado de sólido y en disolución de los compuestos $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{MeOH}$ y $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestran las transiciones correspondientes a $d^3 \text{Cr}^{\text{III}}$ para la geometría octaédrica.

El compuesto $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ muestra dos diferentes tipos de comportamiento cinético para la hidrólisis en disolución acuosa. En la hidrólisis del $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$ con concentración alta de ácido nítrico (pH 1), se observa una acuación, El valor de la constante de velocidad observada para la acuación es $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 43 °C y los parámetros de activación $\Delta H^\ddagger = 163.4 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -421.2 \pm 0.5 \text{ J K mol}^{-1}$. En cambio, el estudio de

RESUMEN Y CONCLUSIONES

hidrólisis del $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2]^{2+}$ en los valores de pH: $1 < \text{pH} < 5$ muestra una hidrólisis catalizada por $[\text{OH}^-]$. La constante de velocidad observada para esta reacción fue $k_{\text{obs}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $43 \text{ }^\circ\text{C}$ y los parámetros de activación $\Delta H^\ddagger = 59.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -90.3 \text{ J K mol}^{-1}$. La hidrólisis catalizada por $[\text{OH}^-]$ es dependiente de la temperatura, la velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura. Se comprobó que, en ambos casos, la reacción efectuada fue una sustitución de un átomo de cloro de la esfera de coordinación por una molécula de agua en el primer caso y por un ion hidróxido (OH^-) en el segundo caso.

El estudio electroquímico de los compuestos mononucleares de cromo(III) en solución por voltamperometría cíclica muestra los valores de potenciales redox del sistema de $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$. Para confirmar los valores de potenciales redox del sistema $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ del $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{MeOH}$, realizaron el estudio electroquímico del compuesto $[\text{Cr}(\text{tmpcH})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$. El proceso $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ fue un proceso reversible con el valor de potencial $E_{1/2} = 0.39 \text{ V}$, por otro lado el proceso $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ se muestra un sistema reversible con el valor potencial $E_{1/2} = -1.3 \text{ V}$.

New dinuclear cobalt(II) octaaza macrocyclic complexes with high oxidation redox potentials: Their crystal structure and unusual magnetic properties

Jayanthi Narayanan^a, Alejandro Solano-Peralta^a, Víctor Manuel Ugalde-Saldivar^a, Roberto Escudero^b, Herbert Höpfl^c, Martha Elena Sosa-Torres^{a,*}

^a División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, 04510 México DF, México

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, 04510 México DF, México

^c Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ave. Universidad 1001, Cuernavaca, 62209 Morelos, México

Received 1 December 2007; accepted 29 January 2008

Available online 13 February 2008

Abstract

Dinuclear cobalt(II) complexes were synthesised from 1,4,8,11-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (*tmpc*), [Co₂(*tmpc*)Cl₂][CoCl₄] (**1**), [Co₂(*tmpc*)Cl₂][PF₆]₂ (**1a**) and [Co₂(*tmpc*)(NO₃)₂][NO₃]₂ · MeOH (**2**) and characterised by magnetic, spectroscopic and electrochemical techniques and by single-crystal X-ray diffraction. The X-ray structures of **1** and **2** demonstrate that in both complexes the metal ion is *exo*-coordinated with respect to the macrocyclic ligand. In **1**, the Co(II) ions are fivefold coordinated with trigonal bipyramidal geometry, while in **2** they are sixfold coordinated with a distorted octahedral geometry. The high magnetic moments obtained for these complexes are explained in terms of a *spin-orbit* coupling. Magnetic measurements show a deviation from the Curie–Weiss law at low temperatures. Two magnetic orderings were observed, at high temperatures an antiferromagnetic coupling was found, below 20 K a change to a weak ferromagnetic coupling was observed. Isothermal magnetic measurements at low temperature show a weak hysteresis, which was confirmed by the small coercive field found at low temperature. In addition, for the first time an explanation for the observation that these cobalt(II) compounds are very stable towards oxidation is offered in terms of the high redox potential values obtained for **1**, **1a**, and **2**.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: High spin dinuclear cobalt(II); X-ray diffraction; Pentacoordination; *exo*-Coordination of *N*-substituted macrocyclic ligand; Magnetic properties; EPR and electrochemistry

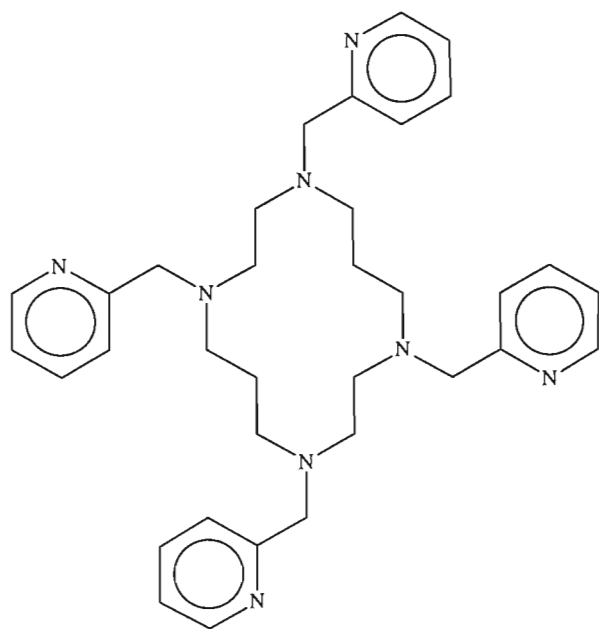
1. Introduction

The pyridyl substitution of nitrogen atoms in tetraaza-macrocyclic compounds has been shown to stabilise the lower oxidation states of transition metal compounds [1]. The modification of tetraazamacrocyclic ligands to control and tune the redox properties of coordinated metal centres has been the subject of continuing interest. Variations can be introduced by altering the size of the

macrocyclic ring by placing the substituents on the nitrogen donors and/or on the ring framework [2]. Tetraaza-macrocycles having four pendant coordinating groups attached to the four nitrogen atoms have been suggested as ligands for the formation of binuclear metal complexes [3]. Vuckovic et al., have recently reported on binuclear Co(II) and Cu(II) complexes [4] with the ligand 1,4,8,11-tetrakis-(2-methylpyridyl)-1,4,8,11 tetraazacyclotetradecane *tmpc*, Scheme 1, in which each metal ion is coordinated by two cyclam ring nitrogen atoms and two pendant pyridyl nitrogen atoms, additional atoms of the macrocyclic ligands are acting as a bridge between the two metal centres.

* Corresponding author.

E-mail address: mest@servidor.unam.mx (M.E. Sosa-Torres).



Scheme 1. 1,4,8,11-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (*t MPC*) [5].

Alternatively, complexes with high spin d^7 configuration are of great interest since they might exhibit interesting magnetic properties. Thus, because of our interest in exploring the intrinsic properties that influence the electronic configuration on the dinuclear hs Co(II) complexes, a complete study of $[\text{Co}_2(\text{t MPC})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (**1**), $[\text{Co}_2(\text{t MPC})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (**1a**) and $[\text{Co}_2(\text{t MPC})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (**2**) was carried out. This includes the synthesis and characterisation by spectroscopic, magnetic and electrochemical studies. Moreover, the crystal and molecular structures of **1** and **2** are reported. The results obtained offer an explanation for the reason why this ligand can stabilise the cobalt ions in low oxidation states.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

All reagents were purchased from Aldrich Chemical Co. Solvents were dried according to procedures reported in the literature.

Elemental analyses for C, H and N were carried out using a Fisons instrument microanalyzer model EA 1108 at the USAI – Facultad de Química, UNAM, México.

Fourier transformed infrared spectra on KBr pellets in the range of $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ were recorded on a Perkin-Elmer/1600 FT IR instrument, while in the range of $700\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ were recorded on a NICOLET/740 FT IR spectrophotometer.

Electronic absorption spectra were measured on a Hewlett-Packard 8452 Diode Array spectrophotometer, and

diffuse reflectance spectra were recorded on a Cary 5E UV/Vis/NIR instrument.

EPR spectra were recorded on polycrystalline samples with a Bruker Elexsys E500 spectrometer using the X-band (9.45 GHz) microwave frequency operating at 100 kHz. The X-band EPR at low temperature was performed with an Oxford liquid helium continuous flow cryostat. The g -values were determined by measuring the magnetic field H and the microwave frequency.

The magnetic susceptibility measurements were obtained by using the Gouy balance at 300 K which was calibrated with $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ as standard. The effective magnetic moments were calculated from the expression: $\mu_{\text{eff}} = 2.83\sqrt{\chi_{\text{Mcd}} \cdot T}$ BM. Magnetization versus temperature was measured in the presence of 1000 Oe from 2 to 300 K and carried out using a MPMS SQUID magnetometer. Isothermal magnetization studies as a function of field strength (0–10000 Oe) were made at several temperatures. All magnetic measurements were performed on microcrystalline powdered samples and corrected for the diamagnetic contribution using Pascal's constants. The value of $140 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ was used as the temperature-independent paramagnetism ($N\alpha$) of Co(II) ion.

The voltammetric measurements were carried out on an EG&G Potentiostat–Galvanostat model PAR 273-A, using a three-electrode potentiostatic system in acetonitrile containing 0.10 M Bu_4NPF_6 as a supporting electrolyte in each case and were carried out with a glass carbon electrode (surface area 7.1 mm^2), $\text{Ag}^0\text{--AgCl}$ as a reference electrode and platinum wire as a counter electrode. The ferrocene–ferrocenium couple served as an internal reference, potentials being given in V referred to ferrocene–ferrocenium ($E_{1/2} = 0.685 \text{ V/Ag--AgCl}$). Cyclic voltammograms of the *t MPC*, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and *t*-butylammonium chloride were also performed.

2.2. Synthesis of ligand 1,4,8,11-bis(tetramethylphenyl)-1,4,8,11-tetraazatetracyclododecane (*t MPC*)

This ligand was prepared as previously published. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8$: C, 72.30; H, 7.84; N, 19.84. Found: C, 72.46; H, 8.11; N, 20.02% [6].

2.3. Synthesis of $[\text{Co}_2(\text{t MPC})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (**1**)

The *t MPC* ligand (0.564 g, 1 mmol) was dissolved in ethanol (10 mL at 40°C) and added to an ethanolic (10 mL at 40°C) solution of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.714 g, 3 mmol), which was kept under vigorous stirring for 20 min; when room temperature was reached, a blue solid precipitated (0.9 g, 95%). A methanolic solution of this compound was allowed to evaporate slowly until the fine shining deep royal blue crystals suitable for X-ray analysis were obtained: *Anal.* Calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Co}_3\text{Cl}_6$: C, 42.79; H, 4.65; N, 11.74. Found: C, 43.26; H, 4.91; N, 11.94%.

2.4. Synthesis of $[Co_2(tpmc)Cl_2][PF_6]_2$ (**1a**)

This compound was obtained from compound **1**. A saturated solution of NH_4PF_6 in methanol was added to a methanolic (10 mL at 40 °C) solution of **1** (0.954 g, 1 mmol). A pale blue solid precipitated and was washed several times with methanol (1.0 g, 98%). *Anal. Calc.* for $C_{34}H_{44}N_8Co_2Cl_2P_2F_{12}$: C, 39.15; H, 4.26; N, 10.75. Found: C, 39.38; H, 4.06; N, 10.24%.

2.5. Synthesis of $[Co_2(tpmc)(NO_3)_2][NO_3]_2 \cdot MeOH$ (**2**)

This compound was prepared as **1**, but by using *tpmc* (0.564 g, 1 mmol) and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.582 g, 2 mmol) in methanol. A pink crystalline compound was obtained (0.9 g, 97%). This compound was recrystallized from a mixture of methanol and acetonitrile. Bright pink crystals suitable for X-ray analysis were obtained. *Anal. Calc.* for $C_{35}H_{48}N_{12}Co_2O_{13}$: C, 43.67; H, 5.03; N, 17.46. Found: C, 43.64; H, 5.27; N, 17.34%.

2.6. Crystallographic studies

X-ray diffraction studies of single crystals for compounds **1** and **2** were conducted at room temperature on a BRUKER-AXS APEX diffractometer equipped with a CCD area detector ($\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$, monochromator: graphite). Frames were collected via ω/Φ -rotation at 10 s per frame [7]. The measured intensities were reduced to F^2 and corrected for absorption with SADABS [8]. The cell parameters were determined by using reflections from all frames collected. Structure solution, refinement and data output were carried out with the SHELXTL-NT program package [9]. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in geometrically calculated positions using a riding model. The asymmetric unit of compound **1** contains two independent molecule halves located at crystallographic inversion centres, of which one is partially disordered over two positions (occupation factors: 0.61 and 0.39 for conformer IIA and IIB, respectively). In the case of compound **2** there is only one independent molecule half that is also located at a crystallographic inversion centre.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The reaction in anhydrous ethanol (**1** and **1a**) and methanol (**2**) between the cobalt salts $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and the *tpmc* ligand gave compounds **1**: $[Co_2(tpmc)Cl_2][CoCl_4]$, **1a**: $[Co_2(tpmc)Cl_2][PF_6]_2$ and **2**: $[Co_2(tpmc)(NO_3)_2][NO_3]_2 \cdot MeOH$. The reactions were repeated several times, always the same products being obtained.

3.2. Infrared spectra

The IR spectrum for **1** shows ν_{max}/cm^{-1} 2858m [$\nu(CH_2)$], 1606vs [$\nu(C=N)$] and 1569s [$\nu(C=C)$], which agree well with a coordinated *tpmc*. ν_{max}/cm^{-1} 270m (ν_1) and a doublet at 293vs (ν_3), 306vs (ν_3) and 128(ν_4) are assigned to the Co–Cl vibrations of the tetrahedral tetrachlorocobaltate counterion [10]. Compound **1a** shows ν_{max}/cm^{-1} 2885m [$\nu(CH_2)$], 1610vs [$\nu(C=N)$] and 1573s [$\nu(C=C)$] and free ionic hexafluorophosphate vibrations at 840vs (ν_3). Compound **2** shows ν_{max}/cm^{-1} 2933m [$\nu(CH_2)$], 1606vs [$\nu(C=N)$] and 1569s [$\nu(C=C)$], which are shifted to higher energy when compared with the free *tpmc* ligand, thus indicating its coordination. Besides, there are bands corresponding to a coordinated nitrate [11] ion that shows ν_{max}/cm^{-1} 1477m, [$\nu_1(A_1)-NO_3$], 1286m [$\nu_5(B_2)-NO_3$], 1021s [$\nu_2(A_1)-NO_3$], 820m, 833s [$\nu_3(A_1)-NO_3$] and 725s [$\nu_6(B_1)-NO_3$]. ν_{max}/cm^{-1} 1766m, 1700vw [$\nu(\nu_2 + \nu_3)-NO_3$] being diagnostic of the coordinated mode. Thus, the difference between these two frequencies (60–80 cm^{-1}) can tentatively be assigned to an asymmetric chelating bidentate nitrate [12]. It is important to mention that a very strong band centred at 1383 cm^{-1} and normally assigned to ionic nitrates was also observed.

3.3. Electronic spectra

The solid state reflectance spectrum of **1** (Fig. 1) shows the bands that are expected for the transitions corresponding to a d^7 Co(II) high spin species in a trigonal bipyramidal (tbp) geometry (Table 1), see Scheme 2 [13]. Furthermore, the transitions of the counterion of **1**, a d^7 Co(II) tetrahedral (tet) species appear as a multiple absorption in the visible region (λ_{max}/nm 695–631). In an acetonitrile solution, the visible spectrum of **1** in Fig. 2 shows bands that correspond to the Co(II) high spin (tbp) species. The d^7 Co(II) (tet) species from the counterion remains associated in the acetonitrile solution and appears as the typical multiple absorption. It is to be noted that the spectrum of **1** in the solid state is very similar to that obtained

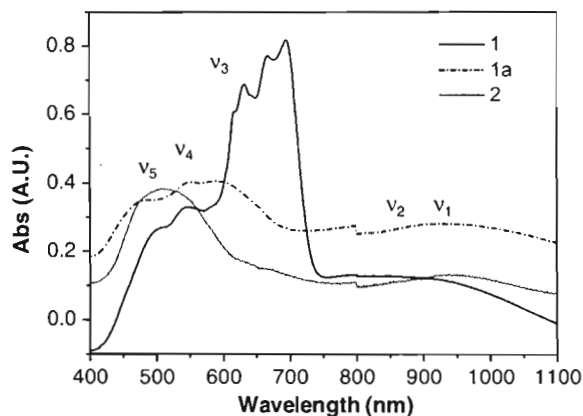
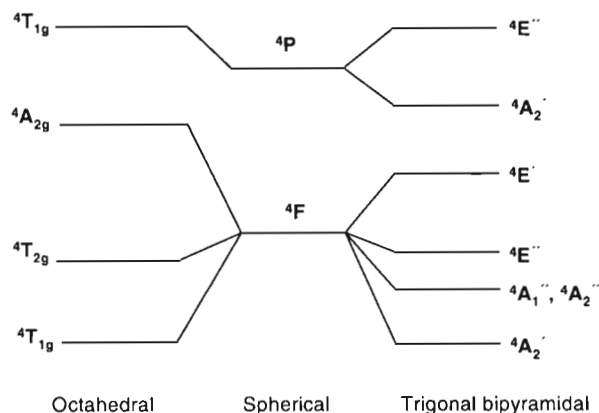


Fig. 1. UV-Vis spectra in the solid state of **1**, **1a** and **2**.

Table 1
Electronic transitions for hs penta-coordinated cobalt(II) complexes **1** and **1a**

	1 , λ nm ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			1a , λ nm ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
	Solid	CH ₃ CN	CH ₃ OH	Solid	CH ₃ CN
$^4A_2' \rightarrow ^4E''$ (P) (ν_5)	500	479 (103)	470 (88)	483	479 (72)
$^4A_2' \rightarrow ^4A_2'$ (P) (ν_4)	545	543 (124)	550 (110)	552	552 (94)
$^4A_2' \rightarrow ^4E'$ (F) (ν_3)	615	590 (330)	590 (122)	590	590 (113)
$^4A_2' \rightarrow ^4E''$ (F) (ν_2), $^4A_2' \rightarrow ^4A_1''$, $^4A_2''$ (F) (ν_1)	945	963 (58)	960 (20)	933	974 (17)
CoCl ₄ ²⁻	631, 666, 695	626, 650, 682	disappeared		



Scheme 2. Energy level diagram for weak octahedral and trigonal bipyramidal fields [13].

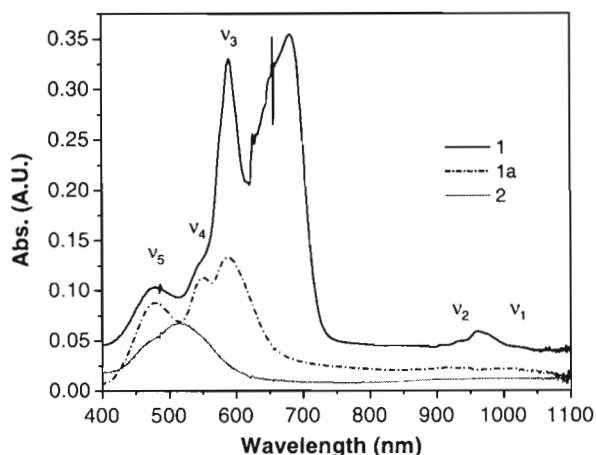


Fig. 2. UV-Vis spectra of **1**, **1a** and **2** in MeCN (1.0×10^{-3} M at 25 °C).

in CH₃CN solution. On the other hand, the transitions that correspond to the cobalt(II) tetrahedral species disappeared when **1** was dissolved in CH₃OH and the transitions corresponding to the tbp species remained, indicating that only the tbp geometry remained in solution.

The solid state reflectance spectrum of **1a** (Fig. 1) shows the corresponding transitions expected for a hs d⁷ Co(II) species in a tbp geometry (Table 1). On the other hand, the visible spectrum of **1a** in acetonitrile (Fig. 2) confirms the Co(II) hs, (tbp) species again, since it presents equivalent transitions.

The diffuse reflectance spectrum of **2** shows (Fig. 1) bands that correspond to a d⁷ Co(II) high spin species in a octahedral (Oh) geometry, listed in Table 2. The absorption spectrum of **2** in acetonitrile (Fig. 2) and methanol shows equivalent spectra, thus indicating that the Oh geometry is maintained in both solutions.

It can be noticed that the electronic spectra of **1** and **1a** are very similar reflecting the similarities between the two electronic environments of the metals in the trigonal bipyramidal geometry in both complexes, in contrast with **2** which possesses a distorted octahedral geometry.

3.4. Electron paramagnetic resonance

In order to characterise the magnetic Co(II) centres in the penta-coordinated complexes **1**, **1a** and **2**, X-band EPR spectra of polycrystalline samples of the compounds were measured in the temperature range from 4 to 300 K. Though no spectra were observed at room temperature, some started to be seen at 10 K (Fig. 3) as a consequence of the fast spin relaxation time of high spin Co(II). Spectra obtained at 4 K as well as at 10 K for **1**, **1a** and **2** complexes, which were very broad and little resolved without hyperfine splitting, showed a pseudo-rhombic signals with effective *g* values of: 6.085, 2.415 and 1.153 for **1**; 3.936, 2.118, 1.536 for **1a** and *g* = 5.453, 1.221 and 0.882 for **2**. This large anisotropy is characteristic for cobalt(II) complexes [14].

3.5. Magnetic susceptibility

For **1**, **1a**, and **2**, the determined magnetic moments were μ_{eff} : 8.2, 7.6 and 7.2 BM, respectively. These values are much larger than the *spin* only values for the dinuclear high-spin cobalt(II) (6.7, 5.4 and 5.4 BM, respectively), as determined by $\mu_{\text{SS}} = [\sum gi^2 Si (Si + 1)]^{1/2}$; with *S* = 3/2 for a hs Co(II). The value for **1**, which has three hs cobalt

Table 2
Electronic transitions of the hexacoordinate cobalt(II) complex **2**

	Solid $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Solution $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
		CH ₃ CN	CH ₃ OH
$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (P) (ν_3)	510	472 (50)	460 (73)
$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ (F) (ν_2)	510	515 (67)	540 (99)
$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ (F) (ν_1)	943	1001 (11)	1000 (15)

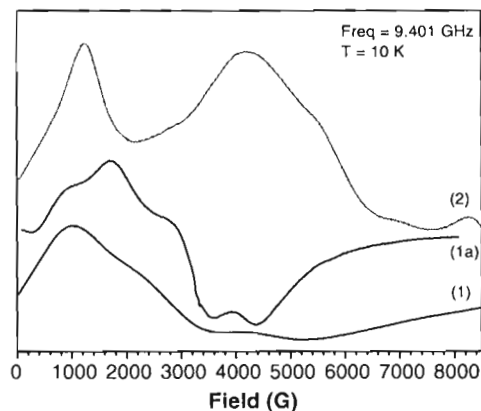


Fig. 3. X-band EPR spectra of microcrystalline samples of **1**, **1a** and **2** at 10 K.

species, is much larger than **1a** and **2**, which has only two hs cobalt species. On the other hand, these values are closer to the expected values, 9.0 and 7.3 and 7.3 BM, if they are calculated considering orbital and spin coupling: $\mu_{LS} = [\sum L_i(L_i + 1) + \sum g_i^2 S_i(S_i + 1)]^{1/2}$, where $L = 3$ and $S = 3/2$ [15]. The Co(II) d^7 ion is strongly anisotropic and the first-order orbital momentum is no longer negligible; thus, the found values can be explained by *spin-orbit* coupling. Therefore, we propose that **1**, **1a** and **2** show the contribution of the orbital angular momentum expected for high-spin cobalt(II) species [16,17].

For each compound the magnetic susceptibility as a function of temperature was studied. Fig. 4 displays the inverse of the magnetic susceptibility, χ^{-1} , versus T , for **2**. From room temperature to about 50 K, a clear Curie–Weiss fit showed an antiferromagnetic ordering with a $\theta_{CW} = -25.09$ K. At lower temperatures, from 50 to 2 K, a deviation from the Curie–Weiss law is observed. Similar magnetic behaviour was observed for **1** and **1a**. The best fit parameters are listed in Table 3.

Fig. 5 shows that the μ_{eff} values decrease as the temperature is lowered to 2 K for the three compounds, this

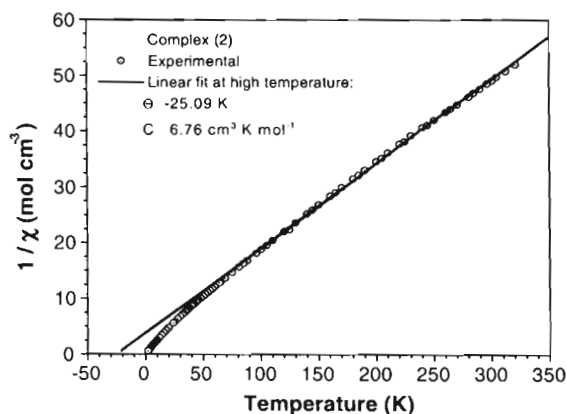


Fig. 4. $1/\chi$ vs. T for **2** (○). The solid line represents the best fit to the Curie–Weiss law.

Table 3

Best-fit parameters of $1/\chi$ vs. temperature (Curie–Weiss law) for **1**, **1a** and **2**

	$T > 50$	
	C ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)	θ (K)
1	8.2829	−9.0
1a	7.8690	−20.0
2	6.7691	−25.0

behaviour being consistent with the antiferromagnetic coupling already discussed.

In order to account for intramolecular magnetic interactions, the susceptibility data were analysed by using an isotropic Heisenberg Hamiltonian equation and the results indicate that this intramolecular exchange interaction is negligible.

To investigate other magnetic effects, isothermal magnetic measurements were carried out and the results indicate that **1**, **1a** and **2** possess a hysteretic behaviour (Fig. 6).

This hysteresis is consistent with the observed deviation of the Curie–Weiss law (Fig. 4) since a weak ferromagnetic ordering at low temperatures takes place. On the other hand, the hysteresis for compound **1** measured at 2 K yields a saturation magnetization (M_s) of 0.7 emu, a remanent magnetization (M_r) of 4.00×10^{-4} emu and a coercivity (H_C) of 5.3 Oe, while for **1a** a M_s of 0.51 emu, a M_r of 3.05×10^{-4} emu and $H_C = 5.60$ Oe and finally for **2** there is a hysteresis loop with M_s approaching 0.65 emu, $M_r = 12.10 \times 10^{-4}$ emu and $H_C = 17.5$ Oe at low temperature. These results confirm the weak ferromagnetic coupling between the hs cobalt(II) ions at low temperature. Fig. 7 shows the coercive field for **1** and **2**: H_C which decreases in a linear form, as the temperature is increased. Accordingly, the ferromagnetic coupling disappears at about 16, and 13 K for **1** and **2**, respectively. It is worth noticing that the change in the counterion produced a slight variation in the magnetic response of the complexes.

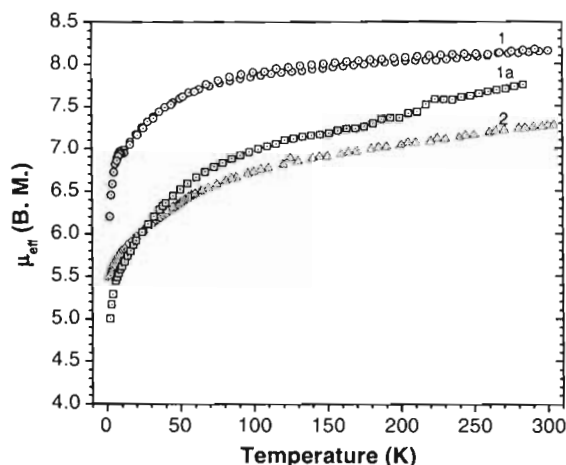


Fig. 5. Experimental μ_{eff} vs. T for **1** (○), **1a** (□) and **2** (Δ).

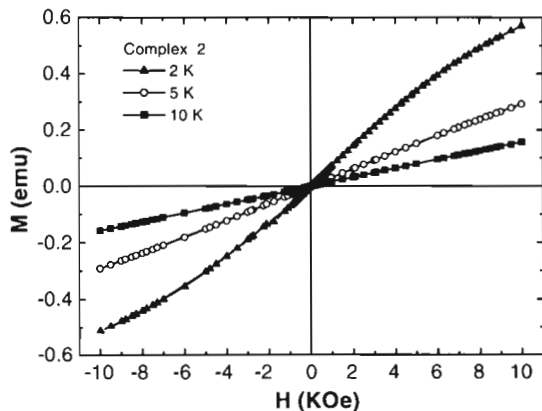


Fig. 6. Isothermal magnetisation of **2** measured in the paramagnetic region at 10 K (■), at 5 K (○) and at 2 K (▲).

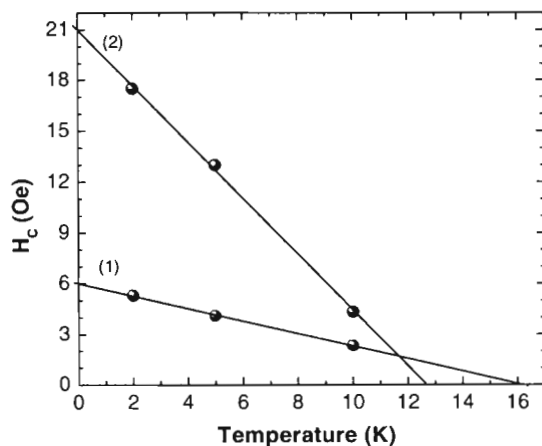


Fig. 7. Coercive field (H_c) versus temperature for compounds **1** and **2**. Accordingly a weak ferromagnetic ordering exist for the two compounds with a Curie temperature about 13 and 16 K.

3.6. X-ray crystallographic studies of **1** and **2**

The binuclear nature of compounds **1** and **2** was confirmed by an X-ray crystallographic study of crystals that were grown from methanol. The most relevant crystallographic data and selected geometric parameters are summarised in Tables 4 and 5.

The asymmetric unit of compound **1** consists of two crystallographically independent molecule halves of $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]^{2+}$ cations both of which are located on inversion centres, and one $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anion as counterion. The propylene groups in one of the two molecule halves are so disordered over two positions (occupation factors 0.6 and 0.4) that a total of three different conformers with C_i point group symmetry are present in the unit cell in a 1:0.6:0.4 stoichiometry. Conformer I is shown in Fig. 8 while conformers IIA and IIB are depicted in Fig. 9.

Comparing the coordination geometries of the two independent metal centres in the asymmetric unit, only relatively small variations of the bond lengths and bond

Table 4
Crystallographic data for compounds **1** and **2**

Compound	1	2
Formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Cl}_6\text{Co}_3\text{N}_8$	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
M	954.26	962.71
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a (Å)	13.1701(13)	8.9361(7)
b (Å)	15.9488(15)	21.7157(17)
c (Å)	18.8950(18)	11.5629(9)
β (°)	92.712(2)	104.6920(10)
U (Å ³)	3964.4(7)	2170.5(3)
Z	4	2
D_{calc} (Mg m^{-3})	1.599	1.473
μ ($\text{Mo K}\alpha$) (mm^{-1})	1.682	0.839
Crystal dimensions (mm)	$0.25 \times 0.32 \times 0.47$	$0.18 \times 0.25 \times 0.43$
Number of reflections measured	28 169	17 306
Number of independent reflections	6988	3005
Number of observed reflections ^{a,b}	6041	2519
Number of variables	459	289
Goodness-of-fit	1.258	1.208
R^c	0.072	0.079
wR^d	0.139	0.212
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å^{-3})	0.97	0.77
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å^{-3})	-0.60	-0.27

^a $F_o > 4\sigma(F_o)$.

^b θ limits $2 < \theta < 25$ for **1** and $2 < \theta < 25$ for **2**.

^c $R = \sum(F_o^2 - F_c^2) / \sum F_o^2$.

^d $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

angles can be found (Table 5); this might be attributed to the intermolecular packing forces. The geometric parameters are also very similar to that determined for $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{BF}_4]_2$ that contains the same cation, with a different anion in the crystal lattice [**4h**]. As can be seen from Figs. 8 and 9, the coordination environments of the penta-coordinate cobalt(II) ions are distorted trigonal bipyramidal, the axial sites being occupied by one pyridine nitrogen and one tertiary nitrogen atom, $\text{Co-N4}/54 = 2.124(5)/2.136(5)$ and $\text{Co-N2}/52 = 2.206(4)/2.231(5)$ Å, respectively. The equatorial sites are formed by the rest of the pyridine and tertiary nitrogen atoms, $\text{Co-N1}/51 = 2.098(4)/2.047(5)$ and $\text{Co-N3}/53 = 2.159(4)/2.113(5)$ Å, respectively, and one chlorine atom, $\text{Co-Cl1}/51 = 2.2697(16)/2.2536(17)$ Å. It should be noticed that the average axial Co–N bonds are significantly longer than the equatorial Co–N bonds; $\Delta d = 0.058$ for the pyridine nitrogen and $\Delta d = 0.083$ Å for the tertiary amine nitrogen atoms.

However, all values are in agreement with the bond lengths observed for other five-coordinate cobalt(II) complexes of the CoN_4Cl -type, 2.051–2.119 for Co-N_{pyr} , 2.121–2.523 for $\text{Co-N}_{\text{tetramine}}$ and 2.219–2.507 for Co-Cl [18]. The distortion from ideal trigonal bipyramidal geometry can be evaluated on the basis of the axial and equatorial N–Co–N bond angles. The *trans*-oriented N–Co–N

Table 5
Selected bond lengths (Å), bond angles (°) and torsion angles (°) for compounds **1** and **2**

Compound	1 ^a		2
<i>Bond lengths (Å)</i>			
Co1–N1	2.098(4)/2.047(5)	Co1–N1	2.113(6)
Co1–N2	2.206(4)/2.231(5)	Co1–N2	2.157(5)
Co1–N3	2.159(4)/2.113(5)	Co1–N3	2.217(5)
Co1–N4	2.124(5)/2.136(5)	Co1–N4	2.103(6)
Co1–Cl1	2.2536(17)/2.2536(17)	Co1–O1	2.130(5)
		Co1–O2	2.240(5)
<i>Bond angles (°)</i>			
N1–Co1–N2	79.11(16)/82.18(18)	N1–Co1–N2	78.6(2)
N1–Co1–N3	116.51(16)/111.05(19)	N1–Co1–N3	115.12(2)
N1–Co1–N4	91.45(17)/95.65(19)	N1–Co1–N4	94.0(2)
N2–Co1–N3	82.52(16)/83.86(18)	N2–Co1–N3	81.8(2)
N2–Co1–N4	152.68(18)/161.13(19)	N2–Co1–N4	154.0(2)
N3–Co1–N4	78.89(18)/79.43(18)	N3–Co1–N4	79.0(2)
N1–Co1–Cl1	111.26(13)/111.11(15)	N1–Co1–O1	139.1(2)
N2–Co1–Cl1	108.66(12)/104.13(14)	N2–Co1–O1	110.3(2)
N3–Co1–Cl1	132.20(12)/137.77(14)	N3–Co1–O1	105.7(2)
N4–Co1–Cl1	98.66(14)/94.16(14)	N4–Co1–O1	91.7(2)
		N1–Co1–O2	82.2(2)
		N2–Co1–O2	99.8(2)
		N3–Co1–O2	162.4(2)
		N4–Co1–O2	103.8(2)
<i>Torsion angles (°)</i>			
N1–C1–C6–N2	–23.9(7)/–7.7(9)	N1–C1–C6–N2	–21.7(8)
N2–C7–C8–N3	–53.9(6)/56.0(7)	N2–C7–C8–N3	–52.3(8)
N3–C9–C10–N4	–32.6(7)/–34.0(7)	N3–C9–C10–N4	–45.2(7)

^a Values are given for the two independent molecule halves present in the asymmetric unit of the crystal lattice (conformers I and II). Only the atom numbering for conformer I is given since the numbering sequence for conformers IIA and IIB is analogous (+50).

bond angles formed between the axial substituents are significantly different from 180° and, furthermore, different from each other, N2–Co–N4 = 152.68(18)° and N52–Co51–N54 = 161.13(19)°. Accordingly, the N–Co–N/Cl bond angles in the equatorial plane vary from 111.26(13)° to 132.20(12)° for Co1 and from 111.05(15)° to 137.77(14)° for Co51, whereas the smaller values correspond to the N_{pyr}–Co–Cl and N_{pyr}–Co–N_{tetramine} and the larger values to the N_{tetramine}–Co–Cl bond angle. An evaluation of the angular strains generated at the metal centres by the formation of three five-membered chelate rings shows that the strain is smallest for the central N,N',N'',N'''-tetrasubstituted ethylenediamine moiety, N_{pyr}–Co–N_{tetramine} = 79.9(2)° and N_{tetramine}–Co–N_{tetramine} = 83.2(2)° (mean values). This observation can be confirmed by the corresponding mean values of the N–C–C–N dihedral angles, which are 24.5(8)° and 55.0(7)°, respectively (Table 5).

As has been already mentioned, the unit cell of compound **1** contains [Co₂(*tmpc*)Cl₂]²⁺ cations with three different conformations for the central macrocyclic ring. The three conformers can be distinguished most easily by their Co–N–C–C dihedral angles. While for conformer I (Fig. 8) the Newman projections show a counter-clockwise rotation of the C16 carbon in relation to the Co atom,

Co1–N2–C15–C16 = 68.8(5)°, for conformers IIA and IIB the corresponding rotations occur in the opposite direction, Co51–N52–C65–C66 = –73.7(2) and Co51–N52–C65B–C66B = –58(3)°. Conformers IIA and IIB can be distinguished by the N–C–C–C dihedral angles; this indicates a *gauche*-configuration for the central C–C bond in the former case, N52–C65–C6–C67 = 86.0(16)° and an approximate *anti*-configuration in the latter case, N52–C65B–C66B–C67 = 150(2)°. According to the refinement realized for the occupation factors of the two conformers, conformer IIA is more highly populated in the crystal lattice than in conformer IIB (60:40). Apart from a difference in thermodynamic stability, this distribution may be affected by intermolecular interactions in the crystal lattice; however, there are only weak C–H···Cl intermolecular interactions.

In contrast to compound **1** the asymmetric unit of compound **2** contains only one crystallographically independent molecule half of the [Co₂(*tmpc*)(NO₃)₂]²⁺ cation that is also located on an inversion centre. As can be seen from Fig. 10 and Table 5, the cobalt centres in complex **2** have very similar coordination environments when compared to complex **1**, the main difference being the coordination of a nitrate ion instead of the chloride. Since the nitrate ions are coordinated in a bidentate mode, Co–O1 = 2.130(5) and Co–O2 = 2.240(5) Å, the coordination number increases to six; however, the overall coordination geometry resembles the environment found for the penta-coordinate complex **1**. For complex **2** the Co–N distances vary from 2.103(6) to 2.217(5) Å and, in this case there is indeed no significant difference between the axial and equatorial bond lengths, Δ*d* = 0.035 Å). The N–Co–N bond angle formed between the axial substituents N2–Co–N4 = 154.0(2)° is slightly increased when compared with compound **1**, 152.7(2)°. The latter observations show that in the axial direction the steric bulk of the chloride ion is larger than that of the nitrate group. The conformation found for the central macrocyclic ring in complex **2** is almost identical to that of conformer I in the crystal lattice of **1**.

In the dinuclear complexes described here the *tmpc* ligands adopt an overall chair conformation in which the two metal centres are coordinated *exo* (Scheme 3) [19]. A similar conformation and coordination mode has been reported previously for a related complex with a copper(II) metal centre, [Cu₂(*tmpc*)Br₂][ClO₄] (**6**). All other dinuclear, five-coordinate complexes that have been characterized by X-ray crystallography so far present a boat conformation in which the two metal centres are bridged by a OH[–], NO₃[–], F[–] or Cl[–] anion (Scheme 3) [4g,20].

3.7. Electrochemistry

The Co(II) series of *tmpc* complexes display peaks associated with Co(II)/(III) and Co(II)/Co(I) redox processes. In order to establish the independence of

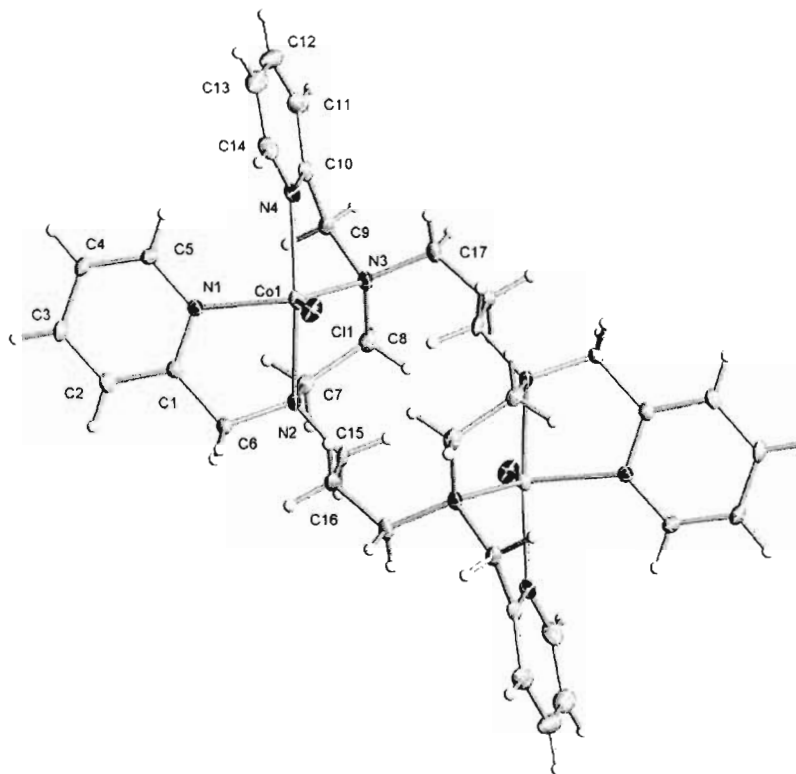


Fig. 8. Perspective view of the molecular structure of the cation of **1** (conformer I).

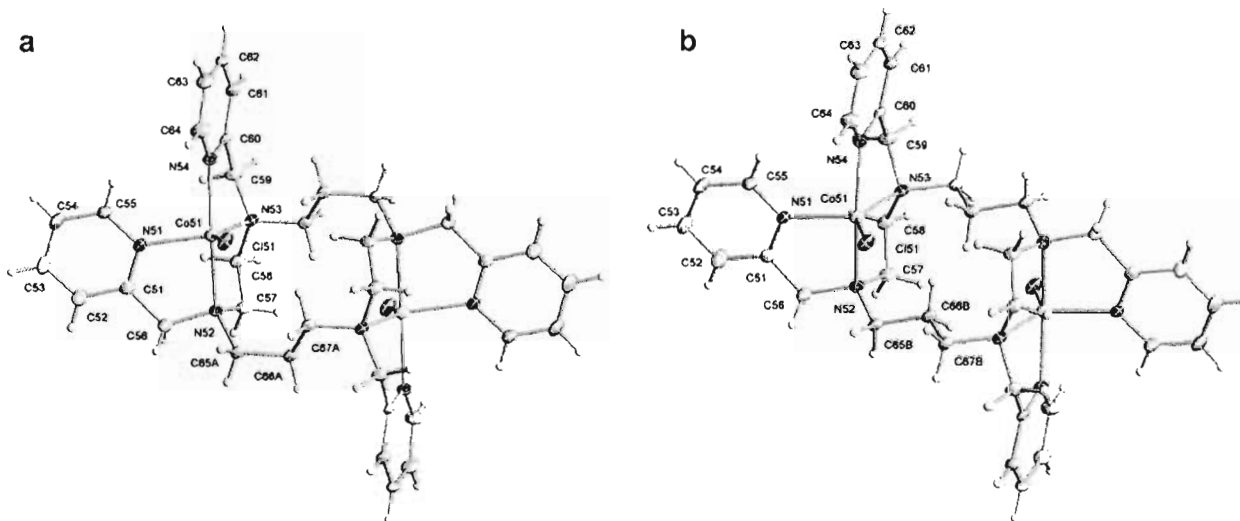


Fig. 9. Perspective view of the molecular structure of the cation of **1** (conformers IIA and IIB).

each oxidation and the reduction signals and the corresponding reverse processes, inversion potential ($E_{+\lambda}$ and $E_{-\lambda}$) studies were carried out in all cases. It is worth mentioning that for the first time these electrochemical measurements were carried out in a suitable media such that they allowed us to open the experimental window and observe a kind of signals that have not been observed before.

3.7.1. $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (**1**)

As can be seen from the reference measurement for the electrolyte solution, there is no electron exchange between the glassy carbon electrode and the electrolyte solution ($\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$) in the potential range studied. The cyclic voltammograms of $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ (**1**) were scanned in both potential directions, positive and negative and these are shown in Fig. 11a and b, respectively. The

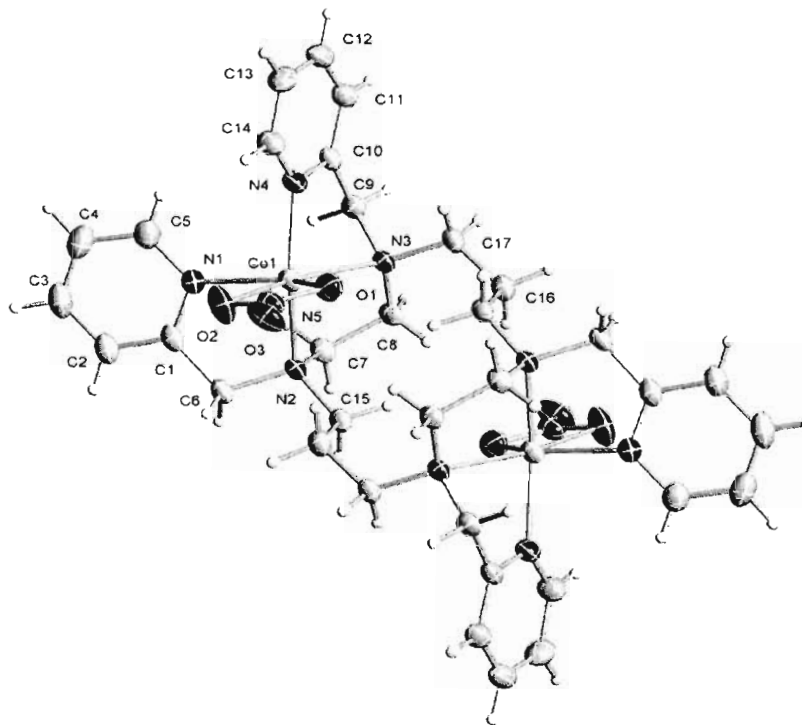
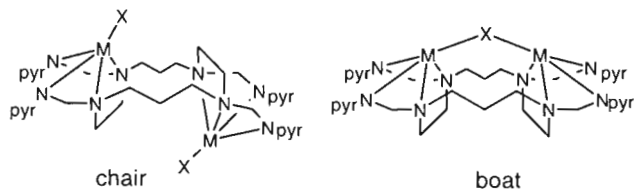


Fig. 10. Perspective view of the molecular structure of the cation of **2**.



Scheme 3. Conformational isomers of the *tmpc* in the binuclear complexes.

cyclic voltammograms were analysed separately in the anodic and the cathodic region in order to interpret them with no ambiguity.

The anodic region (Fig. 11a) of **1** shows four non-reversible oxidation processes (Ia, IIa, IIIa and IVa) at anodic potential peaks values: $E_{ap} = 0.01, 0.63, 1.10$ and 1.19 V, respectively. In the negative direction, after reaching the inverse anodic potential ($E_{+,-} = 1.40$ V), the cyclic voltammogram shows two reduction signals (IIIc₁, and IIIc₂) at

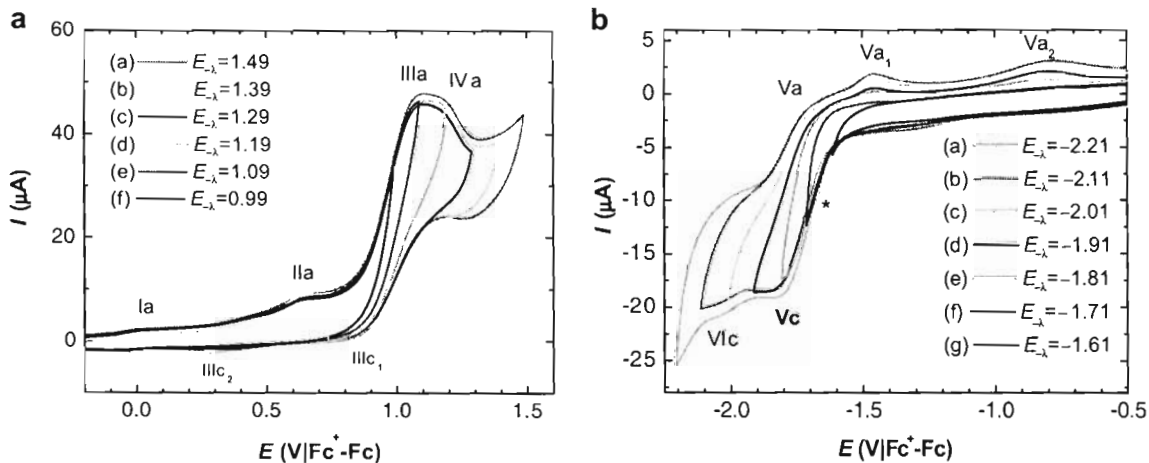


Fig. 11. Cyclic voltammograms of 1 mM of **1** in CH_3CN at 100 mV/s on a GC electrode. Potential scan initiated in (a) the anodic direction from $E_{i=0}$ inverting the scan direction at different ($E_{+,-}$) switching potentials and (b) in the cathodic direction from $E_{i=0}$ inverting the scan direction at different ($E_{-,-}$) switching potentials.

the cathodic potential peaks $E_{pc} = 0.80$ and 0.29 V, respectively. When a variable inverse anodic potential study was carried out, it was possible to verify that the latter cathodic signals, IIIc₁ and IIIc₂, correspond to the reduction of the oxidised product in IIIa.

The cathodic region (Fig. 11b) of **1** shows only two signals: Vc and Vlc at cathodic potential peak values: $E_{pc} = -1.85$ and -2.40 V, respectively. The first, Vc, is a quasi reversible process (Vc/Va at $E_{1/2} = -1.78$ V), while the second, Vlc, is not.

The most intense anodic signals IIIa, and the IIIc₁ and IIIc₂ (Fig. 11a) are very similar to those in the voltammogram of the chloride ion (0.001 M Et₄NCl solution; $E_{ap} = 1.44$ and $E_{cp} = 1.30$ and 0.77 V) obtained under the same conditions. However, a small anodic shift in the potential values of IIIa, IIIc₁ and IIIc₂ in **1** was observed. This difference can be accounted for the coordination effect in the tetrachlorocobaltate species. Hence, the signals IIIa, IIIc₁ and IIIc₂ are assigned to the chloride ions coordinated to the tetrachlorocobaltate anion. This electrochemical behavior coincides well with another reported chloride salt [21].

In order to assign the redox potential values of cobalt in the cation with no ambiguity, the hexafluorophosphate derivative (**1a**) was synthesised and its cyclic voltammograms were registered under the same conditions.

3.7.2. $[Co_2(tpc)Cl_2](PF_6)_2$ (**1a**)

The full cyclic voltammogram of **1a** is displayed in Fig. 12. The anodic region (from -0.20 to 1.70 V) (Fig. 13a) shows a quasi reversible system with a half wave potential, $E_{1/2} = 1.00$ V ($I'a/I'c$). The cathodic region, on the other hand (Fig. 13b), shows several reduction processes and their corresponding oxidation signals, where a quasi reversible system V'a/V'c with a half wave potential: $E_{1/2} = -1.71$ V is observed. Therefore, the system $I'a/I'c$, $E_{1/2} = 1.00$ V is assigned to the Co(III)/Co(II) pair in the cation and the system V'a/V'c to the Co(II)/Co(I).

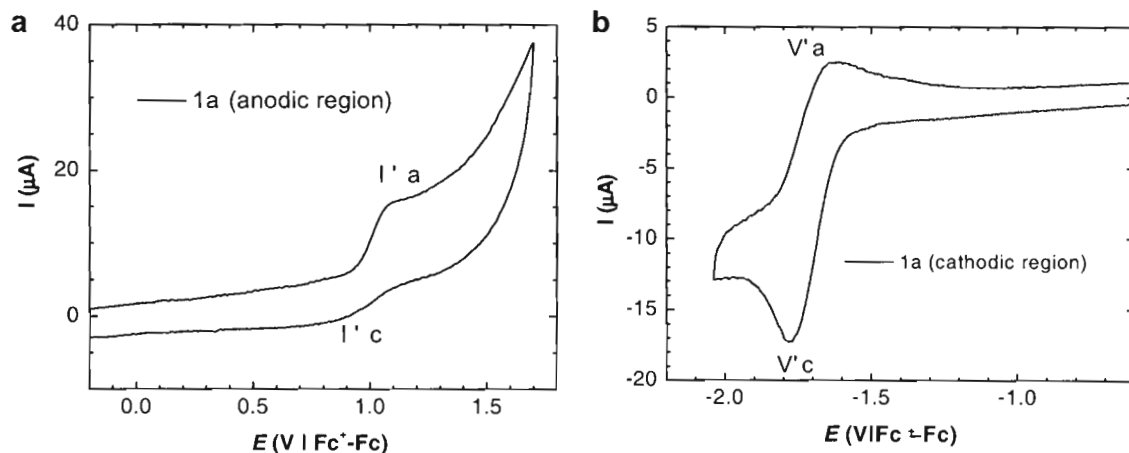


Fig. 13. Cyclic voltammogram of 1 mM of **1a** in CH₃CN at 100 mV/s on a GC electrode. Potential scan initiated in (a) anodic region (-0.2 to 1.7 V/Fc⁺-Fc), (b) Cathodic region (-0.2 to 2.1 V/Fc⁺-Fc).

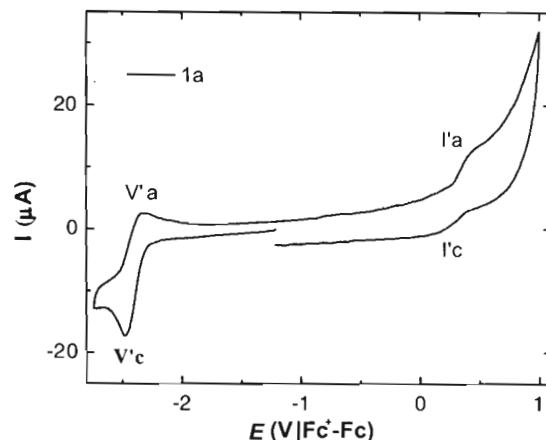


Fig. 12. Cyclic voltammogram of 1 mM of **1a** in CH₃CN at 100 mV/s on a GC electrode. Potential scan initiated in the cathodic direction from $E_{i=0}$ over the full width potential window.

Comparing these voltammograms with those of **1** (Figs. 13a and 11a, respectively), the previous assignment of the signals can be confirmed: IIIa, IVa, IIIc₁ and IIIc₂ for the oxidation and reduction of the Cl⁻ of the counterion of **1**, therefore, the signals in the anodic region, $I'a/I'c$ can be assigned unambiguously to the Co(II) → Co(III) redox process. On the other hand, in the cathodic region, V'a/V'c is assigned to the Co(II) → Co(I) redox process. The change of the counterion proved to be very useful since the signals of the chloride interfered with the clear observation of the oxidation and reduction signals of cobalt in the cation.

3.7.3. $[Co_2(tpc)(NO_3)_2][NO_3]_2 \cdot MeOH$ (**2**)

Fig. 14 shows the voltammogram of **2**. In the anodic region (0.0 – 2.5 V) an irreversible system is observed with an anodic potential signal, $E_{ap} = 2.07$ V. On the other hand, in the cathodic region several reduction processes and their corresponding oxidation processes are observed.

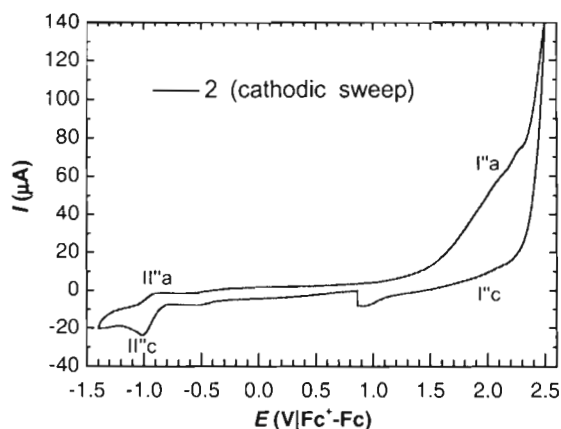


Fig. 14. Cyclic voltammogram of 1 mM of **2** in CH_3CN at 100 mV/s on a GC electrode. Potential scan initiated in the cathodic direction from $E_{i=0}$ over the potential window of -1.4 to 2.5 V/ Fc^+-Fc .

From this, the quasi reversible system $\text{II}''\text{c}/\text{II}''\text{a}$ has a half wave potential, $E_{1/2} = -0.96$ V. In this case, in the anodic region it is not possible to assign signals unequivocally to the system $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ since the signal $\text{I}''\text{a}$ is very intense and it does not present typical features of reversibility. It is very likely that the coordinated ligand *tmpc* is undergoing an oxidation process. This proposal is based on the observation of the *tmpc*, which resulted electroactive showing an irreversible oxidation process at $E_{\text{ap}} = 1.80$ V proceeded by a signal probably due to an adsorption process. The redox potential value difference between these signals in *tmpc* and that observed for **1a** at $E_{\text{ap}} = 2.07$ V is attributed to the coordination effect of the ligand *tmpc*. On the other hand, in the cathodic region, the $\text{II}''\text{a}/\text{II}''\text{c}$ is assigned to the $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ pair in **2**.

In order to establish the effects of the inner coordination sphere of compounds **1**, **1a** and **2** on the Co(II) , their voltammograms were compared. Due to the interferences in the anodic region of the $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ counterion and the pos-

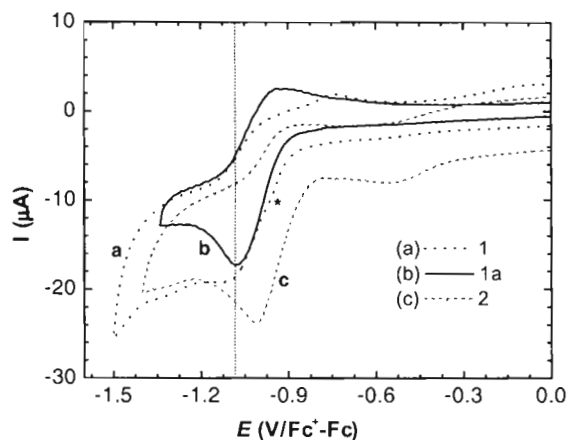


Fig. 15. Cathodic region (0.0 to -1.5 V/ Fc^+-Fc) of cyclic voltammograms, obtained at 100 mV/s on a GC electrode, for 1 mM of: (a) **1**, (b) **1a** and (c) **2** solutions in CH_3CN .

sible oxidation signals of the coordinated *tmpc*, an analysis of the cathodic region was carried out, particularly in the zone of the signals of $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$. The voltammograms of **1**, **1a** and **2** are shown in Fig. 15. When the cathodic sweep starts, it can be noticed for **1** and **1a** (Plots **a** and **c**, Fig. 15) that the reduction signals from Co(II) to Co(I) , present potential values that are almost identical ($E_{1/2} = -1.01$ V). The signal (*) corresponds to the reduction of Co(II) that is found in the counterion in compound **1**. Again the reduction signals from Co(II) to Co(I) present potential values at ($E_{1/2} = -0.96$ V) in compound **2**, which is interpreted as the coordination environment for Co(II) is slightly less favourable in **2** compared with **1** and **1a**.

4. Summary and conclusions

By using the sterically hindered *tmpc* ligand, three new high spin cobalt(II) complexes $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2]\text{CoCl}_4$ (**1**), $[\text{Co}_2(\text{tmpc})\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ (**1a**) and $[\text{Co}_2(\text{tmpc})(\text{NO}_3)_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{MeOH}$ (**2**) were synthesised and characterised by different techniques. The X-ray crystal structures of **1** and **2** demonstrate that in both complexes the metal ion has *exo*-coordination with the macrocyclic ligand. In compound **1** the Co(II) ions are five coordinated with trigonal bipyramidal geometry but in compound **2** the Co(II) ions are six coordinated with a distorted octahedral geometry. The electronic spectra of **1** and **1a** are very similar reflecting the similarities between the electronic environments of the metals in the trigonal bipyramidal geometry in both complexes, in contrast with **2** which possesses a distorted octahedral geometry. The EPR spectra obtained at 10 K for **1**, **1a** and **2** showed the pseudo-rhombic spectra. The magnetic moments, $\mu_{\text{eff}} = 8.2, 7.6$ and 7.2 BM at 298 K found for **1**, **1a** and **2** clearly showed the expected *spin-orbit* coupling for high spin, d^7 dinuclear Co(II) complexes. Magnetic measurements show a deviation from the Curie–Weiss law at low temperatures. Two magnetic orderings were observed, at high temperatures, an antiferromagnetic coupling with a Curie–Weiss temperature $\theta = -9.0, -20.0$ and -25.0 for **1**, **1a** and **2**, respectively, was found, below 20 K a change to a weak ferromagnetic coupling was observed, this explains the deviation of the Curie–Weiss graph at low temperatures. Isothermal magnetic measurements at low temperature show a weak hysteresis which was confirmed by the small coercive field found at low temperature. In addition, the chemical oxidation of **1**, **1a** and **2** did not take place even with strong oxidants, for the first time an explanation for the observation that these cobalt(II) compounds are very stable towards oxidation is offered in terms of their high redox potential values obtained for **1**, **1a**, and **2**. Our electrochemical studies in solution by cyclic voltammetry show very high redox potential values. The electrochemical interpretation of **1** was more complicated because of the presence of chloride ions and a cobalt counteranion. The exchange of the counteranion to hexafluorophosphate helped to confirm the oxidation potential of Co(II) to Co(III) ions in the

coordination sphere ($E_{1/2} = 1.00$ V). The variation of the reduction potential values for Co(II) to Co(I) of **2** from **1** and **1a** indicates that the slight variation in the coordination sphere of **2**. Analysis of the inversion electrochemical studies proved that these complexes are relatively more stable towards its electrochemical reduction. This may be due to the absence of ligand flexibility, the macrocyclic effect and the presence of strong steric hindrance of the pyridine groups. For the first time an explanation to the unusual oxidation property for cobalt(II) is offered in terms of redox potential values.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support of DGAPA-UNAM, research project IN212805, and of CONACYT, research project 41128-Q for the acquisition of an EPR spectrometer and of the USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química) for analytical services. R.E. thanks DGAPA-UNAM for a research project too.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 620506 and 620507 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.ica.2008.01.049](https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.01.049).

References

- [1] C.M. Che, W.T. Tang, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 2879.
- [2] (a) D. Meyerstein, *Coord. Chem. Rev.* 141 (1999) 185; (b) M.A. Masood, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2488; (c) X.H. Bu, X.C. Cao, W.Q. Zhang, R.H. Zhang, *Transition Met. Chem.* 22 (1997) 513.
- [3] (a) I. Murase, M. Mikuriya, H. Sonoda, Y. Fukuda, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 953; (b) M. Mikuriya, S. Kida, T. Kohzuma, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 2666; (c) I. Murase, G. Vuckovic, M. Kodera, H. Harada, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 728; (d) E. Asato, S. Kida, I. Murase, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 800; (e) S.G. Kang, S.J. Kim, J.H. Jeong, *Polyhedron* 17 (1998) 3227.
- [4] (a) G. Vuckovic, V. Stanic, S.P. Sovilj, M.A. Nikolic, J. Mrozinski, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 1121; (b) H. Harada, M. Kodera, G. Vuckovic, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1190; (c) G. Vuckovic, D. Oспенica, S.P. Sovilj, D. Poleti, *J. Coord. Chem.* 47 (1999) 331; (d) S.P. Sovilj, G. Vuckovic, K.B. Babc'-Samardzija, N. Matsumoto, V.M. Jovanovic, J. Mrozinski, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 29 (1999) 785; (e) Z.M. Miodragovi, G. Vuckovic, V.M. Leovac, V.M. Buzash, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 30 (2000) 57; (f) G. Vuckovic, E. Asato, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* 171 (1990) 45; (g) E. Asato, H. Toftlund, S. Kida, M. Mikuriya, K.S. Murray, *Inorg. Chim. Acta* 165 (1989) 207; (h) G. Vuckovic, S.B. Tanaskovic, U. Rychlewska, D.D. Radanovic, J. Mrozinski, M. Korabik, *J. Mol. Struct.* 827 (2007) 80.
- [5] J. Narayanan, M.E. Sosa-Torres, R.A. Toscano, *J. Chem. Crystallogr.* 31 (2001) 129.
- [6] N.W. Alcock, K.P. Balakrishnan, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 1743.
- [7] Bruker Analytical X-ray Systems, SMART: Bruker Molecular Analysis Research Tool, vol. 5, 2000, p. 618.
- [8] Bruker Analytical X-ray Systems, SAINT+NT Version 6.0, 2001.
- [9] Bruker Analytical X-ray Systems, SHELXL-NT Version 6.10, 2000.
- [10] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [11] F.M. Ramírez, M.E. Sosa-Torres, R. Escudero, J. Padilla, J.A. Ascencio, *J. Coord. Chem.* 50 (2000) 1.
- [12] F.M. Ramírez, M.E. Sosa-Torres, M. Castro, E. Basurto-Urbe, R. Zamorano-Ulloa, F. Del Río-Portilla, *J. Coord. Chem.* 41 (1997) 303.
- [13] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier Science Publishers Company Inc., New York, 1984, p. 491.
- [14] J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [15] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.
- [16] M. Arnold, D.A. Brown, O. Deeg, W. Errington, W. Haase, K. Herlihy, T.J. Kemp, H. Nimir, R. Werner, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2920.
- [17] (a) M.E. Lines, *Phys. Rev.* 131 (1963) 546; (b) B.N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F.E. Mabbs, G.A. Webb, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2086; (c) H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 2097.
- [18] The CSD System: (a) F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 380; (b) I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 389; (c) N.A. Bailey, E.D. McKenzie, J.M. Worthington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 763; (d) T. Sakurai, K. Kobayashi, A. Hasegawa, S. Tsuboyama, K. Tsuboyama, *Acta Crystallogr., Sect. B* 38 (1982) 107; (e) C.M. Che, S.T. Mak, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4705; (f) S. Tsuboyama, J. Fujimoto, S. Hanabira, N. Yasuda, K. Kobayashi, T. Sakurai, K. Tsuboyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 45; (g) M.S. Lah, M. Moon, *Bull. Korean Chem. Soc.* 18 (1997) 406; (h) P. Planinic, D. Matkovic-Calogovic, H. Meider, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 3445; (i) M. Du, Z.L. Shang, Q. Xu, R.H. Zhang, X.B. Leng, X.H. Bu, *Acta Crystallogr., Sect. C* 56 (2000) 769; (j) L. Broge, U. Pretzmann, N. Jensen, I. Sotofte, C.E. Olsen, J. Springborg, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2323; (k) J.W. Lim, M. Mikuriya, H. Sakiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 2131; (l) K. Kreischer, J. Kipke, M. Bauerfeind, J. Sundemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 1023; (m) M. Du, Z.L. Shang, X.B. Leng, X.H. Bu, *Polyhedron* 20 (2001) 3065; (n) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, K.P. Tellmann, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1159.
- [19] G. Vuckovic, D. Oспенica, S.P. Sovilj, D. Poleti, M. Avramov-Ivic, *J. Coord. Chem.* 42 (1997) 241.
- [20] G. Vuckovic, E. Asato, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* 171 (1990) 45.
- [21] L.A. Ortiz-Frade, L. Ruiz-Ramirez, I. González, A. Marín-Becerra, M. Alcarazo, J.G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1825.

1,4,8,11-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane

Jayanthi Narayanan,⁽¹⁾ Martha Elena Sosa-Torres,^{(1)*} and Rubén Alfredo Toscano⁽²⁾

Received December 22, 2000

The crystal structure of the ligand 1,4,8,11-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (*tpmc*) has been determined. The compound crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 6.1927(3)$, $b = 11.3771(3)$, $c = 11.8229(3)$ Å; $\alpha = 84.368(2)$, $\beta = 98.77(1)$, $\gamma = 78.533(2)^\circ$; $V = 810.84(5)$ Å³; and $Z = 1$.

KEY WORDS: 14-Membered tetraaza ring; octaazamacrocyclic ligand; 2-pyridylmethyl; exodentate geometry.

Introduction

The chemical and physical properties of tetraazamacrocycles continue to attract a huge amount of research interest, owing to the many intriguing features of this class of ligands. For instance, these ligands form stable complexes with a variety of metal ions, often with their very high thermodynamic and kinetic stability with respect to metal ion dissociation.^{1,2} However, macrocycles bearing additional arms, i.e., mono-, di-, tri-, or tetra-N-substituted coordinating groups, have been of particular interest, as their properties and selectivity for certain metal ions over others may be quite different from those of the unsubstituted parent macrocycles. The selectivity of

complexation of such ligands toward metal ions can be tuned by adjusting the ring size, the number or kind of coordinating atoms in the ring, and the type of side chain.^{3,4} Their versatility with regard to coordination of the metals is under the control of a number of factors,⁵ including the functionalization of the coordination nitrogen.⁶ Many complexes of macrocyclic ligands having 2-pyridylmethyl pendent arms have been studied in the last few years, specially triaza^{7,8} and tetraaza^{9,10} macrocycles. The dinuclear complex structures of *tpmc* with cobalt^{11–13} and copper have been reported.¹⁴ In which the metal atoms remain coordinated outside the macrocyclic ring. It has also been observed that mononuclear species with this ligand have not been stabilized so far. Besides, the properties of the cobalt complexes are very different from those usually found in typical macrocyclic compounds, and this has been attributed to the exodenticity of the ligand. Therefore, in order to establish the nature of the ligand and to understand the unusual properties found in these dinuclear complexes, the crystallographic structure of *tpmc* was fully determined in this paper.

⁽¹⁾ División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D. F. 04510, México.

⁽²⁾ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D. F. 04510, México.

* To whom correspondence should be addressed at División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D. F. 04510, México.

Experimental

Physical measurements

Infrared spectra were obtained from KBr on a Perkin Elmer 599-B spectrophotometer in the range of 4000–200 cm^{-1} . ^1H and ^{13}C NMR spectra were collected in CDCl_3 , on a Varian NMR Unity Plus 500 and Varian 300 NMR Unity-Inova spectrometers using TMS as a standard. Mass spectra were obtained from mass spectrometer JEOL JMS-SX102A, DIP (Direct Introduction Probe), in the range of 33–800 u. Elemental analyses were obtained on a Fisons instrument EA 1108 chin-0.

Synthesis

tpmc was synthesized according to the reported method.¹⁴ A solution of this compound in ethanol was allowed to evaporate slowly until fine shining colorless prisms of suitable size were obtained; m.p., 169.8°C. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8$: C, 72.30; H, 7.84; N, 19.84. Found: C, 72.46; H, 8.11; N, 20.02. ^1H (CDCl_3 -TMS) NMR (in ppm), (s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quintet): 1.90 (4H, q), 2.61 (8H, t), 2.90 (8H, s), 3.90 (8H, t), 7.19 (4H, t), 7.54 (4H, d), 7.65 (4H, t), 8.52 (4H, d), and ^{13}C (CDCl_3) NMR: 23.55, 50.60, 51.57, 59.21, 122.84, 124.36, 136.85, 149.11, 156.76. MS (EI+): m/z 135 [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2$ (o-Py) + H^+] (100%), 565 [$\text{M} + \text{H}^+$] (9%).

The crystallographic study

Accurate unit cell parameters were obtained by least-squares refinement vs. $\sin\theta/\lambda$ values for 38 reflections ($10 < \theta < 28^\circ$) carefully centered using Cu $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Data reduction included corrections for background, Lorentz, and polarization effects. An empirical absorption correction¹⁵ based on ψ -scans was applied (Min. transmission: 0.790; max. transmission: 0.906). Refinement was by full-matrix least squares, with neutral-atom

scattering factors. The weighting scheme was $[\sigma^2(F_o^2) + (0.0629P)^2 + 0.1808P]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Positional parameters for the hydrogen atoms were calculated to give a C–H distance of 0.96 \AA . SIR97¹⁶ was used to solve the structure, and SHELXL-97¹⁷ was used for structure refinement. Experimental details are listed in Table 1.

Results and discussion

The macrocyclic ligand *tpmc* belongs to the class of octaazamacrocyclic ligands derived from *cyclam*. This ligand has been found to form dinuclear complexes with two metal ions coordinated

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement

Compound	1,4,8,11-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane
CCDC no.	CCDC-1003/6013
Color/shape	Colorless/prism
Chemical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8$
Formula weight	564.77
Temperature, K	293(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 6.1927(3) \text{ \AA}$ $b = 11.3771(3) \text{ \AA}$ $c = 11.8229(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.368(2)$ $\beta = 98.77(1)$ $\gamma = 78.533(2)$
Volume, \AA^3	810.84(5)
Z	1
Density (calculated), Mg/m^3	1.144
Absorption coefficient, mm^{-1}	0.551
Diffractometer/scan	Siemens P4/PC/ $\omega:2\theta$
θ range for data collection, deg	1.50 to 56.75
Reflections measured	2414
Independent/observed reflections	2171 ($R_{\text{int}} = 0.0172$)/1796 [$I > 2\sigma(I)$]
Data/restraints/parameters	2171/0/191
Extinction Coefficient	0.0207(17)
Goodness of fit on F^2	1.023
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0429$, $wR2 = 0.1144$
R indices (all data)	$R1 = 0.0532$, $wR2 = 0.1244$
Extinction coefficient	0.0207(17)
Largest diff. peak and hole, e/\AA^{-3}	0.192 and -0.121

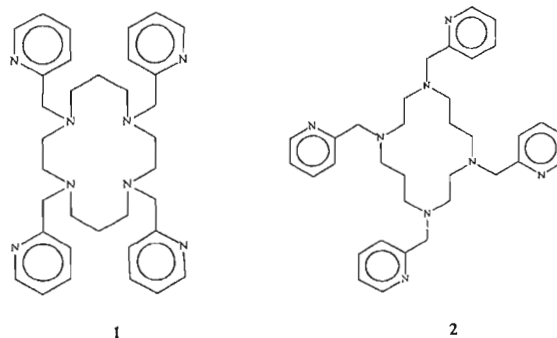
Table 2. Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement

Atom	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2)^a$
N1	0.2205(3)	0.71110(14)	0.96490(13)	0.0497(4)
C2	0.1836(4)	0.6396(2)	1.07168(17)	0.0600(6)
C3	0.3353(4)	0.65464(17)	1.16158(16)	0.0552(5)
N4	0.3672(3)	0.55181(14)	1.24786(13)	0.0529(5)
C5	0.5064(4)	0.44198(17)	1.20659(17)	0.0548(5)
C6	0.7454(4)	0.44701(19)	1.17121(19)	0.0603(6)
C7	0.8755(4)	0.32923(19)	1.13033(17)	0.0585(6)
C8	0.1328(4)	0.83893(18)	0.97534(17)	0.0567(6)
C9	0.2257(3)	0.91753(17)	0.88184(16)	0.0503(5)
C10	0.4475(4)	0.9207(2)	0.8712(2)	0.0735(7)
C11	0.5262(5)	0.9967(3)	0.7870(3)	0.0867(8)
C12	0.3804(5)	1.0672(2)	0.7155(2)	0.0781(7)
C13	0.1642(4)	1.0575(2)	0.7303(2)	0.0697(7)
N14	0.0832(3)	0.98501(15)	0.81146(14)	0.0577(5)
C15	0.4490(4)	0.5853(2)	1.35015(16)	0.0589(6)
C16	0.2726(4)	0.65881(17)	1.42334(15)	0.0514(5)
C17	0.0583(4)	0.6408(2)	1.43561(19)	0.0660(6)
C18	-0.0909(4)	0.7068(3)	1.5093(2)	0.0789(7)
C19	-0.0217(5)	0.7888(3)	1.5675(2)	0.0817(8)
C20	0.1915(5)	0.8019(2)	1.5504(2)	0.0810(8)
N21	0.3404(3)	0.73893(18)	1.47977(16)	0.0678(5)

$$^a U_{eq} = 1/3 \sum U_{11} + U_{22} + U_{33}.$$

outside the macrocyclic ring (exo-coordination). Additional ligands can act as a bridge between two metal ions. Dinuclear cobalt(II) complexes with *tpmc*, which as bridging ligands contain some simple anions, are stable against air oxidation—unexpected for tetraamine cobalt(II) complexes. However the crystal structure of the *tpmc* ligand has not been reported before. Since our aim is to contribute to the understanding of this anomalous behavior, we present the molecular structure of the *tpmc*. Table 2 lists the atomic coordinates

and equivalent isotropic displacement of *tpmc*, which is illustrated in Fig. 1. The molecule resides on a crystallographic center of symmetry with an overall molecular shape for the macrocycle remarkably flat and disk-like (mean deviation from the least-squares plane of 0.438 Å). As can be seen from Table 3 the 14-membered tetraaza-macrocyclic ring adopts a [3434] conformation¹⁸ with an RSSR pattern of chiralities at the nitrogen atoms (the trans-IV configuration of Bosnich, Poon, and Tobe classification¹⁹). Another notable feature concerning the title compound is the great flexibility displayed by the macrocycle. As shown in Fig. 1, *tpmc* has essentially been turned “inside out” as the four nitrogen atoms have been forced from the endodentate geometry **1** observed in the structure of *cyclam*.²⁰ The macrocycle has, in effect, assumed an exodentate geometry **2**, with the nitrogen atoms occupying positions around the perimeter of the macrocyclic skeleton.



Similar, but not identical, exodentate geometry has been found in tetrakis

Table 3. Selected Geometric Parameters

	<i>tpmc</i>	<i>thc14</i> ²¹	<i>thpc14</i> ²²	<i>cyclam</i> ²⁰
C7 ^a —N1—C2—C3	163.17(18)	172.6	172.6	169.9, 175.1
N1—C2—C3—N4	-156.41(17)	-41.9	-44.1	-63.4, -61.2
C2—C3—N4—C5	72.3(2)	-67.0	-65.1	175.1, 168.8
C3—N4—C5—C6	64.3(2)	167.2	174.4	179.0, 174.3
N4—C5—C6—C7	179.80(16)	-173.4	-175.7	66.5, 71.6
C5—C6—C7—N1 ^a	57.0(3)	67.9	59.9	-70.8, -66.3
C6 ^a —C7 ^a —N1—C2	-74.1(2)	76.7	74.0	-171.4, -179.8
N1—C8—C9—N14	117.3(2)	—	—	—
N4—C15—C16—N21	-147.77(18)	—	—	—

^a 1 - x, 1 - y, 2 - z.

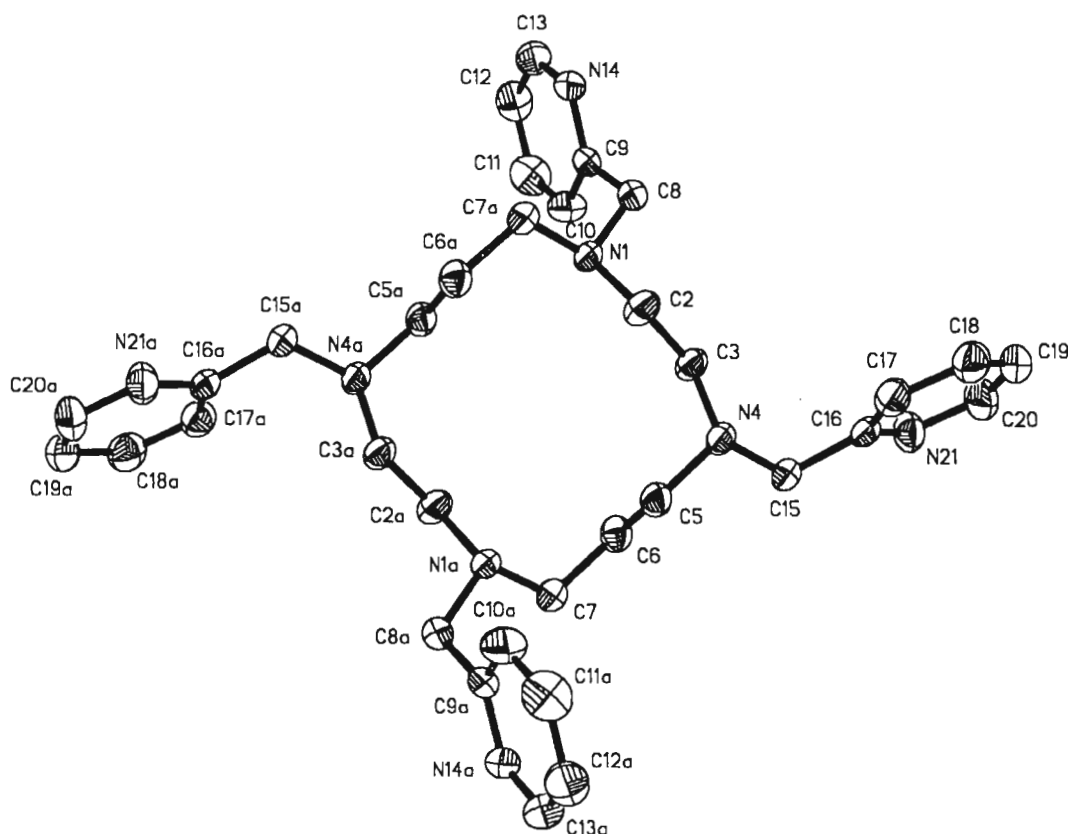


Fig. 1. ORTEP view of 1,4,8,11-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (TPMC), thermal ellipsoids at 30% probability level. Atom with suffix "a" generated by center of inversion.

(2-hydroxyethyl)cyclam (*thec14*)²¹ and tetrakis-(3-hydroxypropyl)cyclam (*thpc14*),²² confirming a pseudo-rotation process for the interconversion between the endodentate geometry **1** and the exodentate geometry **2**, as suggested by De Simone and Glick for the 1,4,8,11-[14]ane-S₄ ligand.²³

The pendant 2-pyridylmethyl groups occupy "equatorial" positions around the macrocycle, with the coordinating nitrogen atoms of the pyridine group pointing out of the cavity (Table 3).

Acknowledgments

J.N. acknowledges the Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) for a PhD scholarship. Authors are grateful for the economical support to

the DGAPA-UNAM research project IN117200. Also, thanks to QFB. R. I. Del Villar (USAI-Facultad de Química) for the NMR spectra and to Q. Marisela Gutiérrez Franco for the IR spectra.

References

1. Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; Mac Nicol, D.D.; Vogtle, F.; Lehn, J.M. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon: Oxford, 1996; Vols. 1 & X.
2. Lindoy, L.F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*; Cambridge University Press: Cambridge, 1989.
3. Wainwright, K.P. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 255.
4. Meyer, M.; Dahanoui-Gindrey, V.; Lecomte, C.; Guillard, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1313-1405.
5. (a) Rojas-Lima, S.; Farfán, N.; Santillán, R.; Castillo, D.; Sosa-Torres, M.E.; Hopfl, H. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6427. (b) Ramírez, F.M.; Sosa-Torres, M.E.; Castro, M.; Basutro-Urbe, E.; Zamorano-Ullao, R.; Del Río-Portilla, F. *J. Coord. Chem.* **1997**, *41*, 303. (c) Sosa-Torres, M.E.; Toscano, R.A. *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1585. (d) Flores-Vélez, L.M.;

- Sosa-Rivadeneira, J.; Sosa-Torres, M.E.; Rosales-Hoz, M.J.; Toscano, R.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3243.
- (e) Castillo-Blum, S.E.; Sosa-Torres, M.E. *Polyhedron* **1994**, *14*, 223.
- (f) Jiménez-Sandoval, O.; Ramírez-Rosales, D.; Rosales-Hoz, M.J.; Sosa-Torres, M.E.; Zamorano-Ullao, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1551.
6. Bianchi, A.; Micheloni, M.; Paoletti, P. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *110*, 17.
 7. Koikawa, M.; Jensen, K.B.; Matsushima, H.; Tokii, T.; Toftlund, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1085.
 8. Fallon, G.D.; McLachlan, G.A.; Moubaraki, B.; Murray, K.S.; O'Brien, L.; Spiccia, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2765.
 9. Harada, H.; Koderá, M.; Vuckovic, G.; Matsumoto, N.; Kida, S. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1190.
 10. Bu, X.H.; Cao, X.C.; Zhang, W.Q.; Clifford, T. *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 513.
 11. Sovilj, S.P.; Vuckovic, G.; Babic-Samardzija, K.B.; Matsumoto, N.; Jovanovic, V.M.; Mrozinski, J. *Syn. React. Inorg. Met.* **1999**, *29*, 785.
 12. Vuckovic, G.; Opsenica, D.; Sovilj, S.P.; Poleti, D.J. *Coord. Chem.* **1999**, *47*, 331.
 13. Cherni, S.N.; Driss, A.; El Maaoui, M.; Jouini, T. *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 1768.
 14. Alcock, N.W.; Balakrishnan, K.P.; Moore, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1743.
 15. North, A.C.; Phillips, D.C.; Mathews, F. *Acta Crystallogr.* **1968**, *A24*, 350.
 16. Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G.L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
 17. Sheldrick, G.M. *SHELXL97. Program for Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 1997.
 18. Dale, J. *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 3.
 19. Bosnich, B.; Poon, C.K.; Tobe, M.L. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102.
 20. Airey, S.; Drljaca, A.; Hardie, M.J.; Raston, C.L. *Chem. Commun.* **1999**, 1137.
 21. Soldini, M.Y.; Taylor, M.R.; Wainwright, K.P. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 2239.
 22. Davies, P.J.; Taylor, M.R.; Wainwright, K.P.; Harriott, P.; Duckworth, P.A. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 1.
 23. De Simone, R.E.; Glick, M.D. *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 762.