



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“SINTESIS DE ALGUNOS COMPLEJOS METALICOS
DERIVADOS DEL 6, 13 - DIACETIL - 4, 14 - DIMETIL -
1, 4, 8, 11 - TETRAAZACICLOTETRADECA - 4, 6, 12, 14-
TETRAENATO (DADMTAH₂) Y ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

DOCTOR EN QUIMICA

(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A :

MARIA EUGENIA LOPEZ MORALES

MEXICO, D. F.

1985



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.

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL INSTITUTO DE
QUIMICA Y EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES, U.N.A.M., BAJO LA DIRECCION
DEL DR. JACOBO GOMEZ-LARA.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. Lena Ruiz
1er. VOCAL	Dr. Hugo Torrens
2do. VOCAL	Dr. Juan Manuel Fernández
3er. VOCAL	Dra. Norah Barba
SECRETARIO	Dra. Pilar Terreros
SUPLENTE	Dr. Federico Delgado
SUPLENTE	Dra. Martha Sosa


DR. JACOBO GOMEZ-LARA

ASESOR


M. EN C. MARÍA EUGENIA LÓPEZ MORALES

SUSTENTANTE

A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones cuya colaboración fué necesaria para la realización de este trabajo.

- Al Dr. Jacobo Gómez-Lara por su valiosa guía, ayuda y amistad.

- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M., por el apoyo brindado.

- Al Instituto de Química de la U.N.A.M. por facilitarme el uso de sus instalaciones.

- A los técnicos, Leticia Baños, Alfredo Toscano, René Villena, Jorge Cárdenas, Humberto Bojórquez y Luis Velasco y al Dr. Manuel Soriano por la obtención de espectros y datos utilizados en esta tesis.

- A las Sras. Norma Olivares y Carmen Razo por su labor de mecanografía.

- Al Sr. Abelardo Cuellar por la ayuda técnica.

- A mi madre y mis hermanas por su fiel y desinteresada ayuda.

- Y por último a mi esposo Ramón, por su inagotable -
paciencia, amor y continuos apoyo y estímulo que -
hicieron de mis tiempos difíciles, nuestros tiempos
mejores.

A Pamela y José Ramón

I N D I C E

Capítulo	Página
Lista de Figuras	iv
Lista de Esquemas	vii
Lista de Tablas	viii
Abreviaciones	ix
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
I. INTRODUCCION	
1. Sistemas de Baja Dimensión	5
2. Complejos Macrocíclcos	14
II. EL SISTEMA DADMTANI-TCNQ	
1. Antecedentes	18
2. Estudio cristalográfico	21
III. REACCIONES DE FORMACION DE DADMDAM y DADMTAM	
1. Antecedentes	28
2. Reacciones de Formación de los complejos abiertos	36
a) Reacción con Hierro (II)	44
b) Reacción con Cobalto (II)	45
c) Reacción con Paladio (II)	47
d) Reacción con Platino (II)	49

Capítulo	Página
3. Reacciones de Formación de los complejos cerrados	52
a) Complejo de Hierro	56
b) Complejo de Cobalto	56
c) Complejo de Paladio	59
d) Complejo de Platino	62
 IV. ESPECTROMETRIA DE MASAS	
1. Introducción	64
2. Complejos Macrocíclicos y su ligante libre	65
3. Complejos abiertos y su ligante libre	70
 V. PARTE EXPERIMENTAL	
1. Síntesis	77
A. Complejos abiertos	77
B. Complejos macrocíclicos.....	81
C. DADMTANi-TCNQ.....	83
2. Caracterización de los Compuestos	83
A. Análisis elemental	83
B. Espectros de Infrarrojo	83
C. Espectros de resonancia magnética nuclear protónica	84
D. Espectros electrónicos	84

Capítulo	Página
E. Termogravimetría.....	84
F. Espectros de masas	84
G. Rayos X en polvos	85
H. Conductividad molar	85
I. Susceptibilidad magnética	85
J. Conductividad eléctrica	85
K. Difracción de rayos X en monocristal	86
CONCLUSIONES	88
REFERENCIAS	91

Lista de Figuras

Figura	Página
1.-	a) Estructura cristalina de TTF-TCNQ 8
	b) Conductividad eléctrica vs. temperatura para diferentes compuestos de TCNQ. 8
2.-	Celda unitaria de $K_2 [Pt(CN)_4 Br_{0.3}] \cdot 3H_2O [KCP-(Br)]$ proyectada a lo largo de los ejes <i>c</i> y <i>b</i> 9
3.-	Estructura en columna de un complejo metálico..... 12
4.-	Empaquetamiento cristalino propuesto para DADMTANi..... 13
5.-	Estructura de la coenzima B_{12} , deoxiadenosil cobalamina (i) y la de la vitamina B_{12} ciano cobalamina (ii) 14
6.-	Estructura general de las ftalocianinas y sus derivados 4, 4 ¹ , 4 ^{''} , 4 ^{'''} tetrasustituidos..... 15
7.-	Espectro de alta resolución en el infrarrojo para las dos formas cristalográficas del complejo DADMTANi 19
8.-	Acomodo en forma de dimeros y polímero del complejo DADMTANi 20
9.-	Conformación molecular del complejo DADMTANi-TCNQ indicando los números de los átomos 22

Figura	Página
10.- Estructura cristalina del complejo DADMTANi-TCNQ proyectada en el eje a.....	26
11.- Estructura cristalina del complejo DADMTANi-TCNQ proyectada sobre el eje b	26
12.- Complejo tipo "cueva seca"	30
13.- Formación del complejo de hierro tipo clatro-quelato	30
14.- Estructura general de los complejos dímeros cara-cara	31
15.- Espectros en el VIS-UV de los comple jos abiertos DADMDACo·3H ₂ O y DADMDAPd.....	38
16.- Estructura cristalina del ligante DADMDAH ₂	42-43
17.- Patrones de difracción de rayos X en polvos de los complejos abiertos - DADMDANi, DADMDAPd, DADMDAPt	48
18.- Espectro en el infrarrojo de la reac ción de formación del complejo - - DADMDAPt·Cl ₂ : (1) ligante libre, - (2-3) pasos intermedios, (4) comple jo formado	51
19.- Espectro en el VIS-UV del complejo DADMDACo·en·2.5 H ₂ O.....	58

Figura		Página
20.-	Espectro en el VIS-UV del complejo DADMTAPd	60
21.-	Patrones de difracción de rayos X en polvos de los complejos DADMTAFé y DADMTAPd	61
22.-	Complejos sintetizados	78

Lista de Esquemas

Esquema		Página
I	Complejos de Jäger	29
II	Reacciones de formación de los complejos DADMDAM y DADMTAM	32
III	Cinética de la reacción de con- densación del complejo DADMTANi	34
IV	Mecanismo propuesto para la - - reacción de formación de DADMTANi	35
V	Reacciones de formación del ligam <u>en</u> te DADMDAH ₂	41
VI	Estructura iónica propuesta para los fragmentos de los compuestos macrocíclicos	66
VII	Estructura iónica propuesta para los fragmentos del complejo -- DADMTACu	69
VIII	Estructura iónica propuesta para los fragmentos de los compuestos no-cíclicos	71
IX	Rearreglo de Mc. Lafferty para - la formación de los fragmentos - M-42 y M-60 en los complejos - - abiertos de cobre y platino	73
X	Estructura iónica alterna propues <u>ta</u> ta para los fragmentos G" a K"	75

Lista de Tablas

Tabla		Página
1.-	Tetracianoplatinatos y sus propiedades	11
2.-	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópicos equivalentes ($\text{Å} \times 10^3$) para todos los átomos excepto los hidrógenos de DADMTANi-TCNQ	23
3.-	a) Longitudes de enlace (Å) para todos los átomos excepto los hidrógenos - en DADMTANi-TCNQ	24
	b) Angulos de enlace de los átomos de DADMTANi-TCNQ.....	25
4.-	Complejos abiertos obtenidos DADMDAM - y sus propiedades	37
5.-	Principales bandas de los espectros de IR de los complejos abiertos DADMDAM - (cm^{-1})	39
6.-	Productos obtenidos de la reacción 2 (esquema II) y sus propiedades	54
7.-	Principales bandas de los espectros de IR de los productos de la reacción 2 - (esquema II) (cm^{-1})	55
8.-	Fragmentos importantes con su abundancia relativa y las estructuras propuestas para los iones de los espectros de masas de los compuestos macrocíclicos DADMTAM	67
9.-	Fragmentos importantes con su abundancia relativa y las estructuras propuestas para los iones de los espectros de masas de los compuestos acíclicos - - DADMDAM	72

ABREVIACIONES

DADMDAH ₂ .	-	2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,10-dionato
DADMDAM.	-	Complejo metálico del ligante DADMDAH ₂
DADMTAH ₂ .	-	6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraenato
DADMTAM.	-	Complejo metálico del ligante DADMTAM
DMSO.	-	Sulfóxido de dimetilo
en.	-	Etilendiamina
TCNQ.	-	7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano
THF.	-	Tetrahidrofurano
TTF.	-	Tetratiofulvaleno

R E S U M E N

En este trabajo se describen tres diferentes estudios relacionados entre sí. El primero trata de la obtención y determinación estructural cristalográfica del sistema DADMTANi-TCNQ, donde DADMTANi es el derivado de níquel del ligante macrocíclico 6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraeno (DADMTAH₂) y TCNQ es el 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano. Se encontró que las moléculas de DADMTANi son esencialmente planas y se agrupan alternadamente con las moléculas de TCNQ, formando pilas. Este tipo de estructura se puede relacionar con las propiedades que presentan algunos sistemas de baja dimensión.

En la segunda parte se estudian las reacciones de preparación de los complejos de Fe, Co, Pd y Pt, análogos al DADMTANi. Estas consisten primeramente en la obtención de los complejos abiertos DADMDAM y posteriormente en la reacción de condensación de base de Schiff para obtener los complejos cerrados DADMTAM. Se analizan los resultados de las reacciones efectuadas. Los complejos obtenidos DADMDAM donde M = Co, Pd y Pt y DADMTAM donde M = Fe y Pd se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía en el infrarrojo y electrónica, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear protónica, análisis termogravimétrico, conductividad molar y eléctrica y rayos X en polvos. Se observó que el ión Pd(II) tiene un comportamiento similar al del ión Ni(II). Los complejos DADMDAM para M = Pd y Ni son isoestructurales, según lo muestran los patrones de difracción en polvos de rayos X. El platino (II) sufre una oxidación a platino (IV) al efectuarse la reacción de acomplejamiento y se obtiene el derivado de platino (IV) con dos cloros coordinados.

En la tercera parte de este trabajo se analizan los espectros de masas de los complejos DADMDAM (M = Co, Ni, Cu, Pd y Pt) y DADMTAM (M = Fe, Ni, Cu y Pd) así como de los ligandos libres, y se hace un estudio comparativo de éstos. Con base en las correspondientes relaciones isotópicas se postula la estructura de algunos fragmentos.

A B S T R A C T

This work describes three separate studies related to the same type of compounds. The first one deals with the preparation and study of the crystallographic structure of the system DADMTANi-TCNQ where DADMTANi is the nickel complex of the macrocyclic ligand 6,13-diacetyl-4,14-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,6,12,14-tetraene and TCNQ is 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane. It was observed that the DADMTANi molecules are planar within the limit of experimental error and that they stack alternatively with the TCNQ molecules. This kind of structure can be related to the properties that some low dimensional systems present.

In the second part of this work, the reactions to obtain the Fe, Co, Pd and Pt derivatives of DADMTAH₂ are studied. They consist first in the preparation of the uncyclic complexes DADMDAM and secondly in the Schiff base condensation reaction to obtain the macrocyclic complexes DADMTAM. The obtained complexes are DADMDAM for M = Co, Pd and Pt and DADMTAM for M = Fe and Pd. They were characterized by elemental analysis, infrared and electronic spectroscopy, mass spectrometry, ¹HNMR, thermogravimetric analysis, molar and electrical conductivity and x-ray powder diffraction patterns. Pd(II) behaves in a similar manner to Ni (II). DADMDAM for M = Pd and Ni, are isostructural as was observed in the x-ray powder diffraction patterns. Pt(II) oxidizes to Pt (IV) upon reaction with the uncyclic ligand and a Pt(IV) complex with two Cl⁻ ligands is obtained.

The mass spectra of DADMDAM for M = Co, Ni, Cu, Pd and Pt and DADMTAM for M = Fe, Ni, Cu and Pd and of the free ligands are analyzed in the third part of this work. Some analogies

among the fragmentation patterns are studied and the structures of some fragments are proposed based on their isotopic relationship.

I. INTRODUCCION

1. SISTEMAS DE BAJA DIMENSION

La definición de sistemas de "baja dimensión" o "unidimensionales" es algo arbitrario. Usualmente se considera a un material de baja dimensión como un sólido cristalino formado de cadenas lineales, el cual, debido al arreglo cristalino de las cadenas, presenta anisotropía en al menos una de sus propiedades físicas, por ejemplo la conductividad eléctrica o la susceptibilidad magnética.

El estudio de los materiales de baja dimensión ha sido tema de considerable interés en la última década. ⁽¹⁾ Gran parte de este auge se originó en 1964 cuando Little, físico-teórico de la Universidad de Stanford, California, sugirió que una molécula orgánica de cadena lineal que tuviera determinadas características estructurales, podría presentar el fenómeno de la superconductividad, no sólo a baja temperatura, sino aún a temperatura ambiente ⁽²⁾

La molécula de Little no ha podido ser sintetizada, sin embargo, se han realizado variaciones dentro de su modelo que han originado descubrimientos interesantes. Entre ellos están la demostración de la existencia de un estado metálico unidimensional y la observación de ciertos fenómenos característicos de este estado ⁽³⁾. Debido a esto, se ha incrementado considerablemente el número de investigadores que se dedican a estudiar las propiedades de los sistemas de baja dimensión, desde un punto de vista tanto teórico como experimental, y tanto físico como químico.

Existen diferentes tipos de sistemas de baja dimensión: --
i) sistemas poliméricos, ii) compuestos de transferencia de carga y iii) complejos de metales de transición.

i) Sistemas poliméricos

Estos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Entre los orgánicos están el polipirrol ⁽⁴⁾, los polifenilenos ⁽⁵⁾ y el más conocido y estudiado es el poliacetileno $(CH)_x$ ⁽⁶⁾. El $(CH)_x$ tiene una conductividad muy baja, pero al ser impurificado con diferentes sustancias, tales como I_2 , Br_2 , AsF_5 , et., esta conductividad eléctrica aumenta notablemente, teniendo un valor máximo a lo largo del eje de las cadenas ⁽⁷⁾.

El polinitruro de azufre $(SN)_x$ es un ejemplo de polímero inorgánico unidimensional⁽⁸⁾. Consiste de cadenas infinitas de átomos alternados de azufre y nitrógeno con dobles ligaduras alternadas, alineadas paralelamente unas a otras. A bajas temperaturas, la anisotropía del $(SN)_x$ es relativamente poca y a 0.3 K es un superconductor tridimensional ⁽⁹⁾.

ii) Compuestos de Transferencia de Carga

El sistema orgánico TTF-TCNQ (donde TTF es el tetratiófulvaleno y TCNQ es el 7,7,8,8,-tetraciano-p-quinodimetano) es el primer material conocido de esta clase y ha sido ampliamente estudiado. Las moléculas de TTF y TCNQ son planas y en estado sólido se agrupan formando pilas infinitas, como lo muestra la figura 1a ⁽¹⁰⁾.

Heeger y Garito observaron que la conductividad eléctrica de los brillosos cristales de TTF-TCNQ era anisotró-

pica y que a bajas temperaturas (50-60 K) tenía valores relativamente altos. Asimismo, encontraron que a cierta temperatura, la conductividad alcanzaba un valor - - máximo y por debajo de esa temperatura el material se - comportaba como un semiconductor. Este comportamiento es característico de los materiales de baja dimensión ⁽¹¹⁾ (Fig. 1b).

Se ha estudiado toda una serie de sistemas de transferencia de carga, haciendo variaciones en la naturaleza y diseño estructural, tanto del donador como del aceptor. Así, en 1980, un grupo franco-danés encontró el - primer superconductor orgánico de baja dimensión ⁽¹²⁾: el sistema formado por el tetrametiltetraselenefulvaleno TMTSF y el PF_6^- como anión. Se ha variado el anión - en este sistema, principalmente por ReO_4^{2-} , FSO_4^- , BF_4^- y ClO_4^- ⁽¹³⁾. Estos materiales presentan diferentes estructuras y estequiometrías, exhibiendo gran variedad - en su comportamiento eléctrico, desde ser semiconducto--res hasta conductores y superconductores, por lo que actualmente se está estudiando la influencia de la naturaleza química de estos sistemas sobre sus propiedades físicas ⁽¹⁴⁾.

iii) Complejos de Metales de Transición

El complejo metálico, tetracianoplatinato de potasio - (KCP) se conoce desde 1842 ⁽¹⁵⁾. En 1966 Krogman identificó su estructura como planos apilados en cadenas li--neales ⁽¹⁶⁾. No fué sino hasta principios de los años 70's que se estudiaron sus propiedades ⁽¹⁷⁾. Cuando la sal KCP se oxida parcialmente, su conductividad eléctri

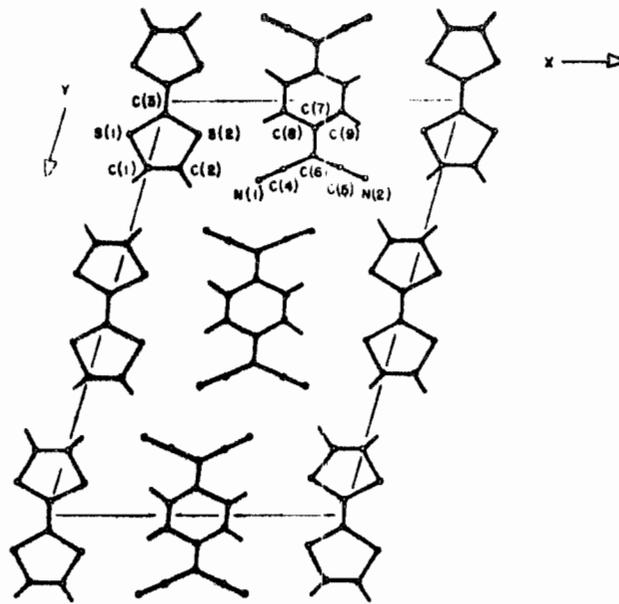


Fig. 1

a) Estructura cristalina de TTF-TCNQ.

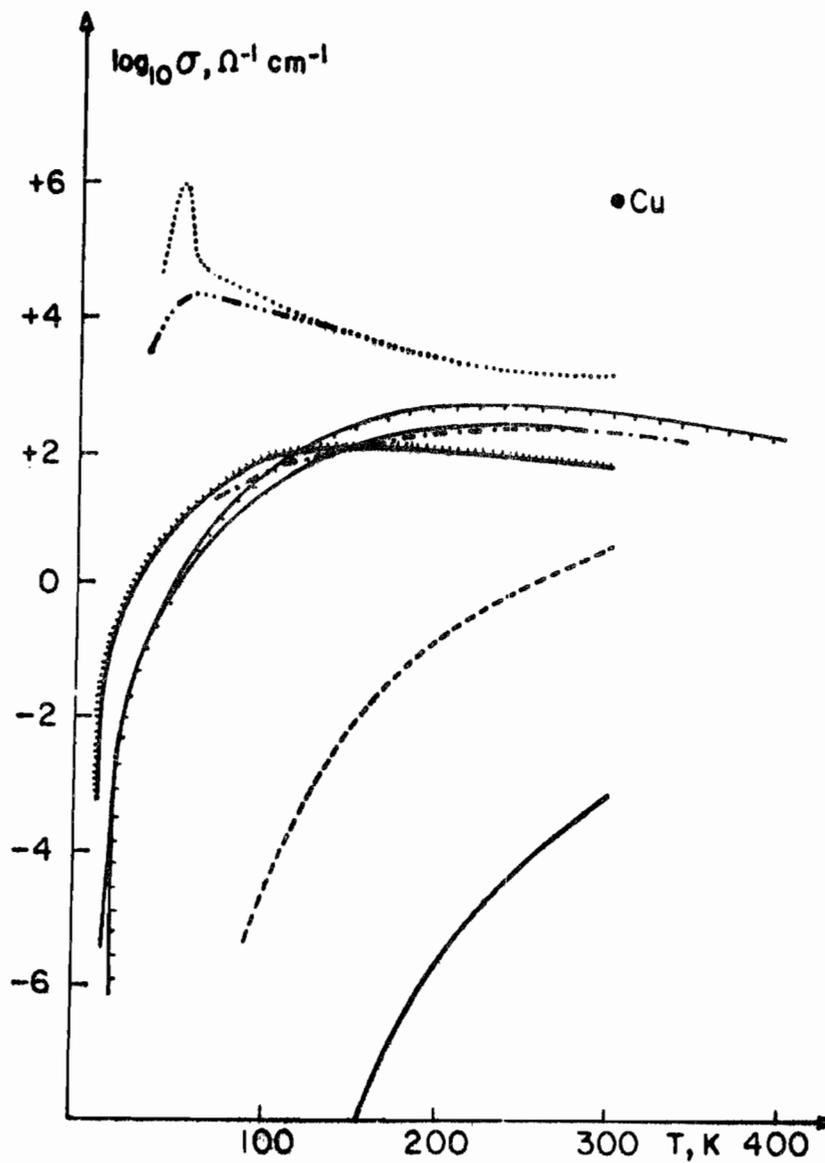


Fig. 1

b) Conductividad eléctrica vs temperatura para diferentes compuestos de TCNQ.

- TTF-TCNQ^(11d)
- TTF-TCNQ impuro^(11a)
- NMP-TCNQ^(11c)
- NMP-TCNQ impuro^(11b)
- Q-TCNQ₂^(11b)
- Ac-TCNQ₂^(11b)
- TEA-TCNQ₂^(11b)
- Cs₂-TCNQ₃^(11d)

ca aumenta, teniendo un valor 10^5 veces más grande en la dirección de las cadenas que entre ellas.

El compuesto $K_2 [Pt(CN)_4Br_{0.3}] \cdot 3H_2O$, abreviado KCP(Br) fue uno de los primeros sistemas estudiados de baja dimensión, por lo que como consecuencia ha sido bien caracterizado ⁽¹⁸⁾. En este sistema los átomos de platino están acomodados en columnas, formando cadenas infinitas. El estado de oxidación formal del platino en este compuesto, es de 2.3. Sus orbitales d_{z^2} están entonces semi-ocupados, dando como consecuencia una gran disminución en la distancia Pt-Pt, que es alrededor de 2.88 Å, a diferencia de 3.48 Å que es la distancia Pt-Pt en el complejo sin oxidar, es decir $K_2 [Pt(CN)_4]$ (fig. 2). La conductividad de este complejo es aproximadamente $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ comparada con $4-830 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ del complejo parcialmente oxidado.

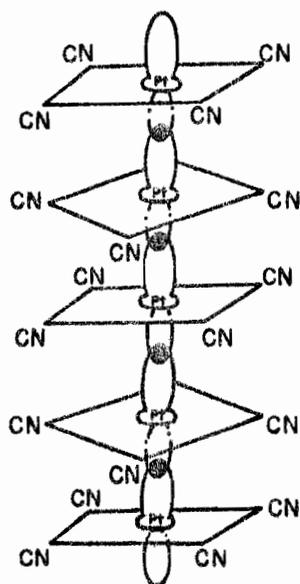


Fig. 2.- Celda unitaria de $K_2 [Pt(CN)_4Br_{0.3}] \cdot 3H_2O$ [KCP(Br)] proyectada a lo largo de los ejes c y b

Se ha estudiado toda una serie de compuestos derivados del KCP para poder determinar la influencia e importancia de los iones y moléculas en la red cristalina sobre sus propiedades físicas. Una lista de algunos de estos compuestos, junto con sus propiedades se muestra en la tabla 1 (19). Se ha observado que el grado de oxidación parcial y la separación Pt-Pt están determinadas por la composición química de la red cristalina.

Dentro de los complejos metálicos de baja dimensión se encuentran los de los macrociclos, como las ftalocianinas y las tetrabenzoporfirinas con diversos metales como Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Pd(II) (22). Al oxidar estos compuestos con I₂, se incrementa notablemente su conductividad eléctrica, el valor de la cual es comparable con el de los sistemas orgánicos TTF-TCNQ y presentan una transición metal-superconductor a aproximadamente 55°K. En estos sistemas, las moléculas de los complejos se apilan formando cadenas de cationes rodeadas de cadenas de I₃⁻. En el sistema [Ni Fc] [I₃]_{0.3} (Fc = ftalocianinato) los macrociclos están defasados aproximadamente 39.50° con una distancia, Ni-Ni de 3.25 Å.

Se ha propuesto que la principal contribución al mecanismo de conducción es la interacción que presentan los ligantes por medio de sus orbitales π (23).

Para corroborar esta teoría se sintetizaron los complejos polisiloxano, poligermiloxano y poliestaniloxano de ftalocianina, los cuales al ser oxidados con I₂ presentan un valor de conductividad considerable (24). La distancia interplanar es de 3.5 Å, sugiriendo que la conductividad se produce por interacciones de los ligantes.

TABLA 1. Tetraciano Platinatos y sus Propiedades^a

COMPLEJO	Número de Oxidación del Platino	Distancia ^b Pt-Pt (Å)	Conductividad ^c (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Color
Pt metálico	0	2.775	9.4 x 10 ⁴	metálico
K ₂ Pt(CN) ₄ · 3H ₂ O	+ 2.0	3.5	5 x 10 ⁻⁷	blanco
K ₂ Pt(CN) ₄ Cl _{0.32} · 3H ₂ O	+ 2.32	2.87	2 x 10 ²	bronce
K ₂ Pt(CN) ₄ Br _{0.3} · 3H ₂ O	+ 2.30	2.89	4 - 1050	bronce
K _{1.75} Pt(CN) ₄ · 1.5 H ₂ O	+ 2.25	2.96	1 x 10 ²	bronce
Rb ₂ Pt(CN) ₄ Cl _{0.3} · 3H ₂ O	+ 2.3	2.92	10	bronce
Cs ₂ Pt(CN) ₄ Cl _{0.3}	+ 2.3	2.86	2 x 10 ²	bronce
Cs ₂ Pt(CN) ₄ (FHF) _{0.39}	+ 2.39	2.83	1.6 x 10 ³	dorado rejizo
Rb ₂ Pt(CN) ₄ (FHF) _{0.40}	+ 2.40	2.798	2.3 x 10 ³	dorado

^aDatos tomados de las referencias 19 y 20.

^bA 298K

^cResultados de mediciones en cuatro puntas y a temperatura ambiente (21)

La propiedad de presentar un incremento en la conductividad del sistema al oxidarse éste, no es exclusiva de los complejos planos como los mencionados. Existen en la literatura toda una gama de complejos metálicos que presentan esta propiedad. Entre ellos están los pseudomacrociclos bis-glioximatos ⁽²⁵⁾ y bis-oxalatos ⁽²⁶⁾, así como los complejos de níquel del macrociclo dihidrodibenzo - [b,i] [1,4,8,11] tetraazaciclotetradecino (taa) ⁽²⁷⁾ y los complejos de Pd(II) y Pt(II) del tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraazaciclohexadecino (TAAB) ⁽²⁸⁾. En estos sistemas, las moléculas se acomodan una sobre otra formando cadenas, para obtener interacciones metal-metal o ligante-ligante. (Fig. 3)

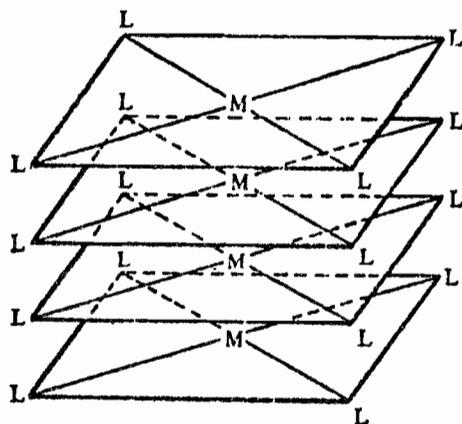


Fig. 3.- Estructura en columna de un complejo metálico.

Se ha propuesto que en el complejo de Ni(II) del macrociclo 6,13-diacetil-5,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,11,13-tetraenato, abreviado DADMTANi⁽²⁹⁾, el acomodo de las moléculas es diagonal y no facial como en los sistemas anteriores. (Fig. 4)

A pesar de que la conductividad eléctrica de este complejo previamente oxidado con I₂ no es muy alta, representa una nueva forma de interacción intermolecular para la obtención de materiales de baja dimensión.

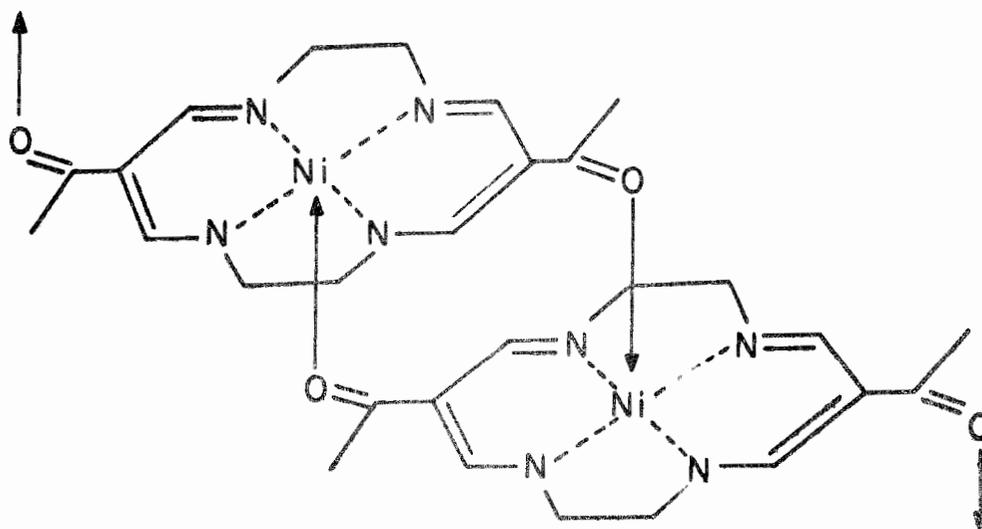


Fig. 4.- Empaquetamiento cristalino propuesto para
DADMTANi

2. COMPLEJOS MACROCICLICOS

Los complejos metálicos de ligantes macrocíclicos se conocen desde hace muchos años. Algunos de estos complejos se encuentran naturalmente en importantes sistemas biológicos. Como ejemplo podemos citar a las porfirinas, las cuales se encuentran en la hemoglobina, clorofila, citocromos, etc., y las corrinas que están en la vitamina B₁₂. (Fig. 5)

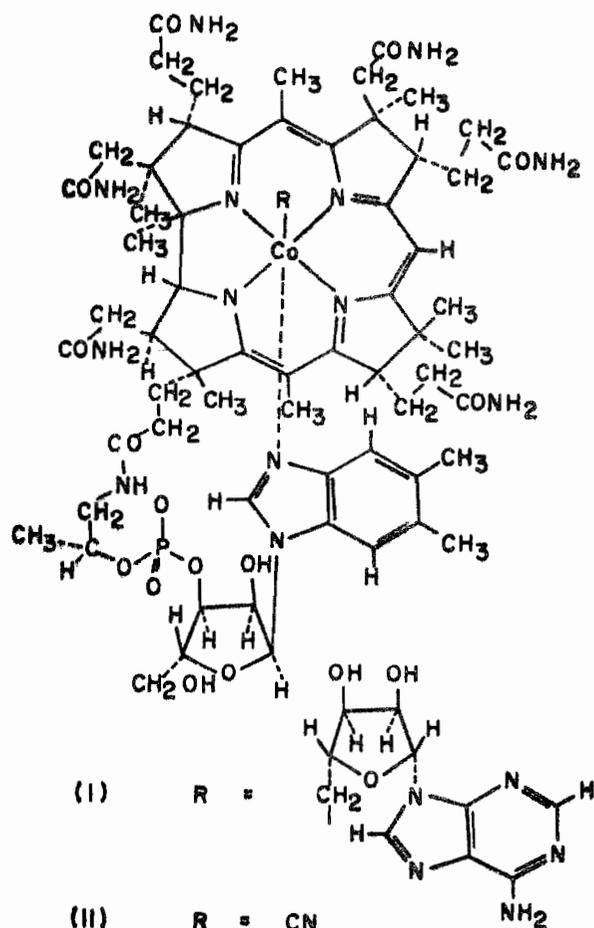
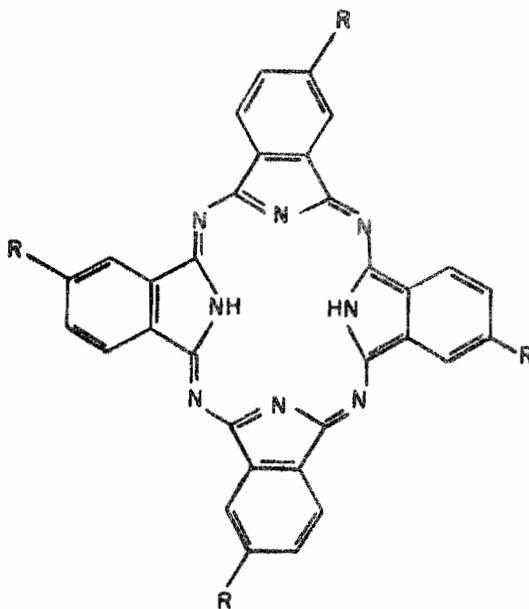


Fig. 5.- Estructura de la coenzima B₁₂, 5' deoxiadenosil cobalamina (i) y la de vitamina B₁₂, ciano cobalamina (ii).

El interés en los complejos macrocíclicos ha aumentado - considerablemente en los últimos años, debido a diversos factores. El principal de ellos es la posibilidad de sintetizar, a partir de éstos, compuestos modelo de los sistemas biológicos naturales para así poder entender mejor la función del metal en los sistemas biológicos.

Las porfirinas han sido los macrociclos más ampliamente estudiados y utilizados como modelos biológicos. Existen en la literatura diversos estudios sobre las porfirinas y sus derivados, en los cuales se describe ampliamente la síntesis, -



, Fig. 6.- Estructura general de las ftalocianinas y sus derivados
4, 4', 4'', 4''' tetrasustituidos

estructura y reacciones de estos compuestos ⁽³⁰⁾.

Las ftalocianinas son otra clase de ligantes macrocíclicos ampliamente conocidos ⁽³¹⁾. Su estructura es muy similar al anillo porfirínico (Fig. 6) aunque las propiedades físicas y químicas de las metalo ftalocianinas son muy diferentes a las de las porfirinas. Los derivados metálicos de las ftalocianinas tienen usos importantes como colorantes, materiales ópticos y eléctricos y catalizadores. También se han comparado con las porfirinas para estudiar su comportamiento en los sistemas naturales ⁽³²⁾.

Los ligantes sintéticos tetraaza macrocíclicos proveen un esqueleto para construir modelos de sistemas biológicos. Tienen también ciertas propiedades que son características de las porfirinas, corrinas y clorofilas. Por ejemplo, la presencia de 4 átomos de nitrógeno en un plano más o menos rígido.

En el esqueleto básico de los ligantes tetraaza macrocíclicos, el cual es relativamente sencillo, se pueden alterar los substituyentes así como el grado de insaturación, la conjugación y el tamaño del anillo y realizar una serie de modificaciones las cuales alteran ciertas propiedades del complejo, como son el potencial redox, la proximidad de los estados de baja energía, la fuerza del campo ligante y la geometría alrededor del metal, de tal manera que estas propiedades se aproximen a las encontradas en los sistemas naturales ⁽³³⁾.

Además de estas características de importancia biológica de los complejos macrocíclicos, se pueden mencionar las siguientes:

- La alta estabilidad química con respecto a los ligantes abiertos ⁽³⁴⁾ trae como consecuencia que exista una correlación entre las estructuras del estado sólido encontradas por cristalografía de rayos X y la estequiometría que presenta el complejo en solución.

- La presencia de un ligante macrocíclico en el complejo, permite que la estequiometría de éste se mantenga cuando ocurren cambios en el estado de oxidación del ión metálico, aunque existen excepciones a este comportamiento. Esta habilidad exclusiva de los ligantes macrocíclicos ayuda a la estabilización de los iones metálicos en estados de oxidación poco usuales o reactivos ⁽³⁵⁾. Crean asimismo, un sistema adecuado para la obtención de complejos con metales en estados de oxidación fraccionarios.

- Estos complejos también poseen cierta habilidad para seleccionar diferentes metales en preferencia de otros que pueden estar presentes en la solución. Muchos trabajos en esta área se han dedicado a encontrar nuevos ligantes que sean específicos para determinados cationes. Diversas características del ligante, del ión metálico y del medio de la reacción se consideran ser las responsables de la selectividad, que han sido racionalizadas en términos de un ciclo de Born-Haber ⁽³⁶⁾.

- Otra propiedad importante de los complejos macrocíclicos encontrada recientemente, es la de poder formar sistemas de baja dimensión, como se mencionó en el inciso anterior.

II. EL SISTEMA DADMTANI-TCNQ

1. ANTECEDENTES

Dentro de la categoría de los complejos inorgánicos de baja dimensión que se mencionaron en el capítulo I de este trabajo, se encuentra el sistema DADMTANI que existe en dos formas cristalográficas diferentes, de acuerdo al disolvente empleado para su cristalización (³⁷). Los cristales formados a partir de la evaporación lenta de una solución del complejo en cloroformo son laminillas brillosas con color cobre (forma *a*). Los cristales obtenidos a partir de una solución de cualquier otro disolvente por ejemplo, etanol, xileno, cloruro de metileno, etc., son rojos y sin brillo (forma *b*). Los resultados de los análisis elementales, espectroscopía IR, VIS-UV y espectrometría de masas demuestran que las formas tienen básicamente la misma composición química. Sin embargo, sus formas cristalográficas son diferentes, como lo demuestran los patrones de difracción en polvos de rayos X. Otra diferencia notable entre las dos formas cristalográficas es que, cuando la forma *a* se oxida parcialmente con yodo, su conductividad sobre la longitud mayor de un cristal aumenta considerablemente ($\sigma = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), lo cual no sucede con la forma *b*.

Los espectros de alta resolución en infrarrojo de estos cristales, muestran que existe una notable diferencia en la región $1650-1450 \text{ cm}^{-1}$ en donde aparecen las señales debidas a la vibración C=O (Fig. 7), para la forma *a* se obtienen dos bandas (1620 y 1575 cm^{-1}), para la forma *b* se obtienen tres bandas: 1625 , 1595 y 1575 cm^{-1} . Esto sugiere que en la forma *b* del complejo existen dos tipos diferentes de carbonilos.

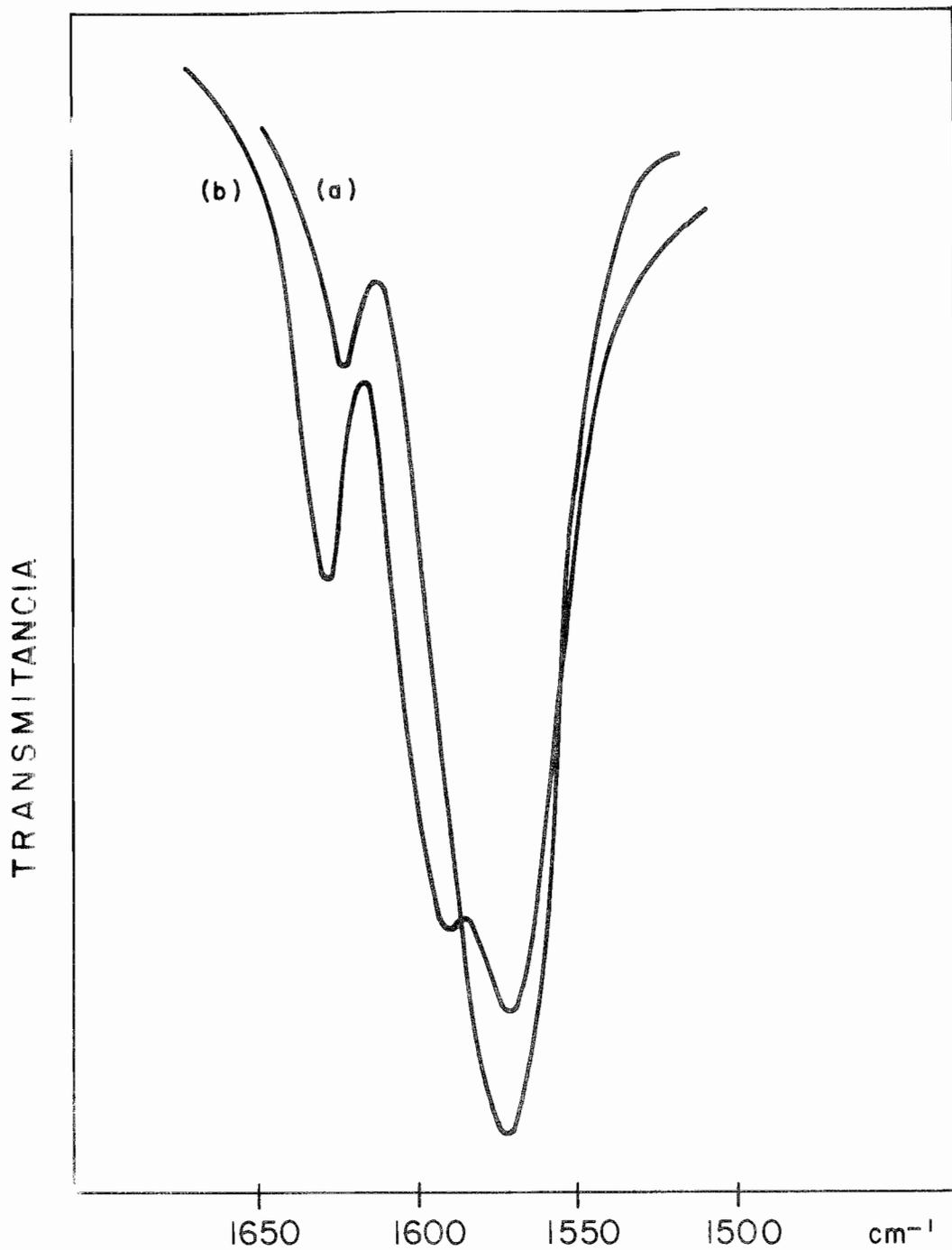


Fig. 7.- Espectro de alta resolución en el infrarrojo para las dos formas cristalográficas del complejo DADMTANi.

La diferencia entre las dos formas cristalográficas - se interpretó como sigue : La forma *a* tiene los carbonilos en posiciones tipo "trans" con respecto al plano del macrociclo y existen interacciones del metal con el oxígeno de la molécula vecina formando cadenas lineales con uniones M-O=C. De esta manera se obtiene un solo tipo de carbonilo. La forma *b* correspondería a un acomodo "cis" de los grupos carbonilo, formando quizás dimeros (Figura 8). De esta forma se obtienen dos tipos de carbonilos para dar dos bandas en el infrarrojo. Así pues el complejo DADMTANi en su forma cristalográfica *a* se puede considerar como un sistema de baja - dimensión.

Como una continuación de esos estudios, se preparó el complejo DADMTANi-TCNQ, ya que se ha visto que se puede formar una gran variedad de complejos con TCNQ, obteniéndose materiales con diferentes propiedades que varían desde aislantes hasta conductores⁽³⁸⁾. Sin embargo, la mayoría de estos sistemas son esencialmente orgánicos y pocos ejemplos se encuentran en la literatura que contengan un complejo inorgánico⁽³⁹⁾. Asimismo, estudiando la estructura cristalina de estos sistemas podemos entender la diversidad en propiedades físicas que presentan estos complejos.

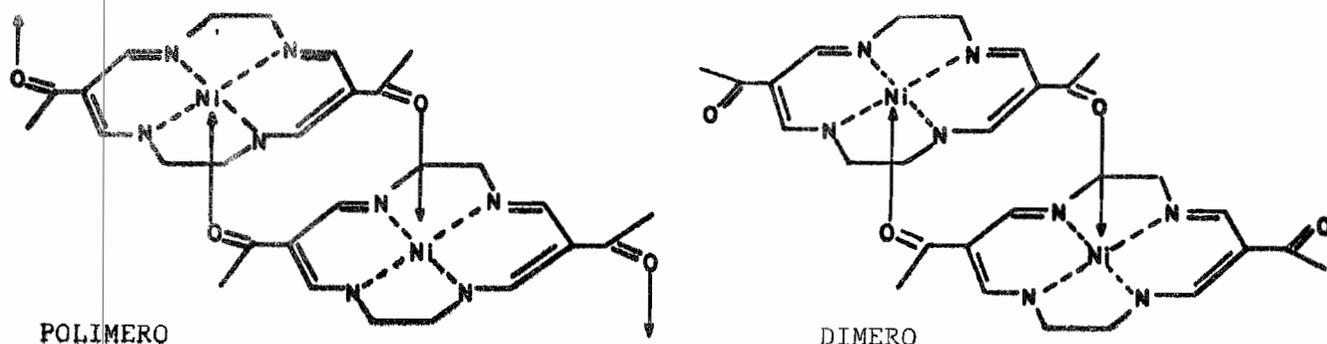


Fig. 8.- Acomodo en forma de polímero y dímero del complejo DADMTANi

2. ESTUDIO CRISTALOGRAFICO

La estructura molecular del complejo DADMTANi-TCNQ se muestra en la figura 9. En la tabla 2 se han enlistado las coordenadas de los átomos y en la tabla 3 se encuentran sus longitudes de enlace y sus ángulos.

La estructura cristalina consiste de columnas infinitas en las que las moléculas de DADMTANi y de TCNQ están alternadas (Fig. 10,11). El espacio entre éstas y el ángulo dihedral entre los planos medios es de $3.45(5) \text{ \AA}$ y $6.1(5)^\circ$ respectivamente. El arreglo de las moléculas en el cristal parece estar determinado por interacciones de van der Waals.

Los dos tipos de moléculas, DADMTANi y TCNQ, son esencialmente planos. La coordinación NiN_4 se encuentra en un solo plano pero las longitudes de los enlaces Ni-N son diferentes. Estas diferencias pueden ser debidas a las interacciones entre los átomos vecinos dentro de las columnas.

El macrociclo DADMTANi contiene cuatro anillos, dos de cinco miembros y dos de seis miembros. El anillo de cinco miembros que consiste de los átomos Ni-N(1)-C(5)-C(6)-N(2) tiene una conformación de sobre aplanado con el átomo C(6) con $0.183(6) \text{ \AA}$ fuera del plano formado por los otros cuatro anillos. El ángulo pseudorrotacional de este anillo es de $-1.7(4)^\circ$.

El anillo de seis miembros formado por Ni-N(2')-C(7)-C(3)-C(4)-N(1) tiene una conformación de torsión. Un pseudo eje de rotación va a través de los átomos N(2') y C(4) y el otro pasa por la mitad de los enlaces Ni-N(1) y C(3)-C(7). La media del ángulo de torsión del ciclo es de 6.8° .

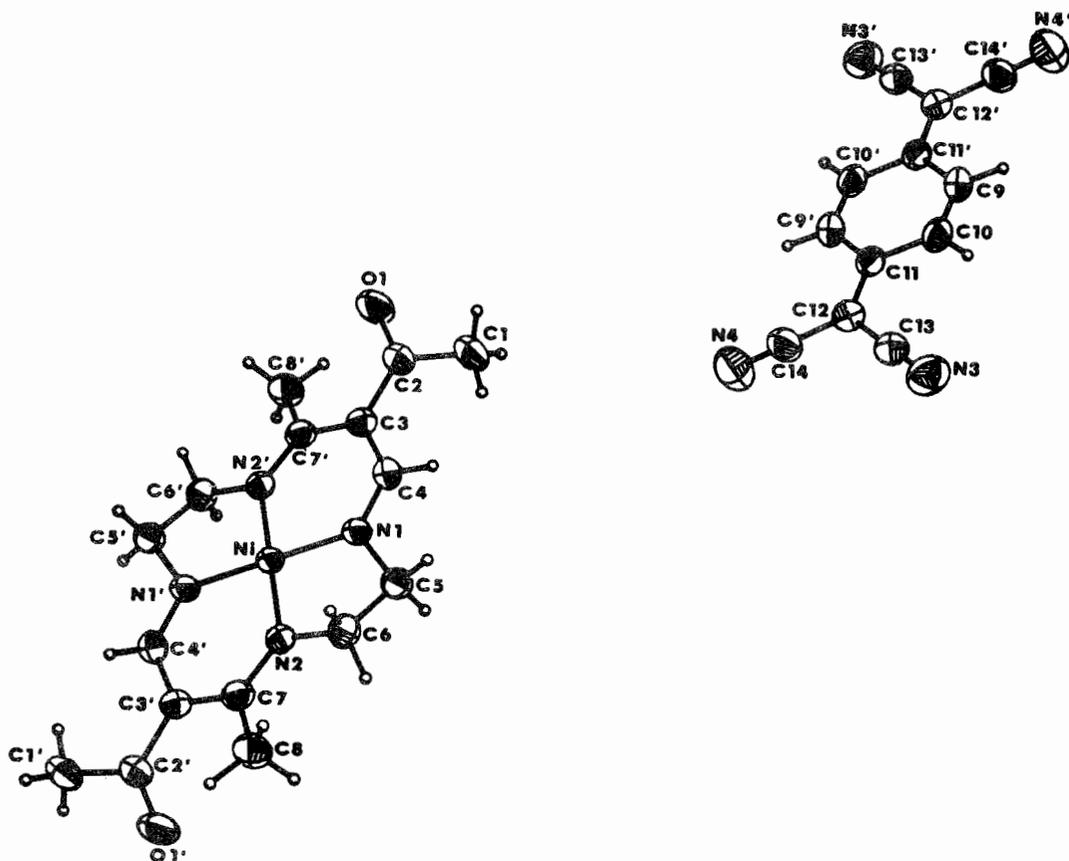


Figura 9.- Conformación molecular del complejo DADMTANi-TCNQ
 indicando los números de los átomos.

TABLA 2

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotropicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para todos los átomos excepto

los hidrógenos de DADMTANI-TCNQ

$$U_{eq} = (U_{11} \times U_{22} \times U_{33})^{1/3}$$

Atomo	x	y	z	U_{eq}
Ni	5000	10000	0	32(1)
N(1)	4958(4)	8803(2)	516(2)	36(1)
N(2)	5445(4)	10420(2)	1363(2)	34(1)
N(3)	1522(6)	1342(3)	3178(3)	69(2)
N(4)	246(7)	3270(3)	608(4)	78(2)
O(1)	5270(5)	6794(2)	-2377(2)	70(1)
C(1)	4896(8)	6107(3)	-778(4)	65(2)
C(2)	4972(6)	6961(3)	-1478(3)	46(2)
C(3)	4746(5)	7903(3)	-1073(3)	38(1)
C(4)	4895(6)	8013(3)	7(3)	42(1)
C(5)	4947(6)	8752(3)	1638(3)	42(1)
C(6)	5878(6)	9623(3)	2073(3)	42(1)
C(7)	5595(5)	11286(3)	1723(3)	38(1)
C(8)	6262(6)	11430(3)	2832(3)	49(2)
C(9)	141(6)	-893(3)	442(3)	46(2)
C(10)	473(6)	-145(3)	1040(3)	44(2)
C(11)	350(6)	803(3)	633(3)	39(1)
C(12)	647(6)	1571(3)	1260(3)	45(1)
C(13)	1143(6)	1456(3)	2328(4)	50(2)
C(14)	441(7)	2513(4)	895(4)	53(2)

TABLA 3a.

Longitudes de enlace para todos los átomos excepto
los hidrógenos en

DADMTANi-TCNQ (Å)

Ni-N(1)	1.828(3)
Ni-N(1a)	1.828(3)
N(1)-C(4)	1.303(5)
N(2)-C(6)	1.485(5)
N(3)-C(13)	1.140(6)
O(1)-C(2)	1.229(6)
C(2)-C(3)	1.450(6)
C(3)-C(7a)	1.445(6)
C(7)-C(8)	1.509(5)
C(9)-C(10)	1.331(6)
C(10)-C(11)	1.447(6)
C(11)-C(9a)	1.434(6)
C(12)-C(14)	1.425(7)
N(2a)-C(7a)	1.320(5)
C(7a)-N(2a)	1.320(5)
Ni-N(2)	1.887(3)
Ni-N(2a)	1.887(3)
N(1)-C(5)	1.468(5)
N(2)-C(7)	1.320(5)
N(4)-C(14)	1.143(7)
C(1)-C(2)	1.520(6)
C(3)-C(4)	1.417(6)
C(5)-C(6)	1.499(6)
C(7)-C(3a)	1.445(6)
C(9)-C(11a)	1.434(6)
C(11)-C(12)	1.372(6)
C(12)-C(13)	1.428(6)
N(2a)-Ni	1.887(3)
C(3a)-C(7)	1.445(6)
C(9a)-C(11)	1.434(6)

Angulos de enlace de los átomos de DADMTANi-TCNQ
excepto en los hidrógenos (°)

N(1)-Ni-N(2)	87.2(1)
N(2)-Ni-N(1a)	92.81(1)
N(2)-Ni-N(2a)	180.0
Ni-N(1)-C(4)	127.8(3)
C(4)-N(1)-C(5)	117.7(3)
Ni-N(2)-C(7)	129.7(3)
O(1)-C(2)-C(1)	115.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(4)
C(2)-C(3)-C(7a)	122.5(3)
N(1)-C(4)-C(3)	127.0(4)
N(2)-C(6)-C(5)	108.6(3)
N(2)-C(7)-C(3a)	121.5(3)
C(10)-C(9)-C(11a)	122.0(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)
C(12)-C(11)-C(9a)	122.3(4)
C(11)-C(12)-C(14)	122.4(4)
N(3)-C(13)-C(12)	178.2(5)
Ni-N(2a)-C(7a)	129.7(3)
N(1)-Ni-N(1a)	180.0
N(1)-Ni-N(2a)	92.8(1)
N(1a)-Ni-N(2a)	87.2(1)
Ni-N(1)-C(5)	114.5(2)
Ni-N(2)-C(6)	111.5(2)
C(6)-N(2)-C(7)	118.4(3)
O(1)-C(2)-C(3)	123.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)	117.5(4)
C(4)-C(3)-C(7a)	120.0(4)
N(1)-C(5)-C(6)	108.1(3)
N(2)-C(7)-C(8)	119.0(3)
C(8)-C(7)-C(3a)	119.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)	121.4(4)
C(10)-C(11)-C(9a)	116.6(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(4)
C(13)-C(12)-C(14)	116.7(4)
N(4)-C(14)-C(12)	178.8(5)
C(3)-C(7a)-N(2a)	121.5(3)

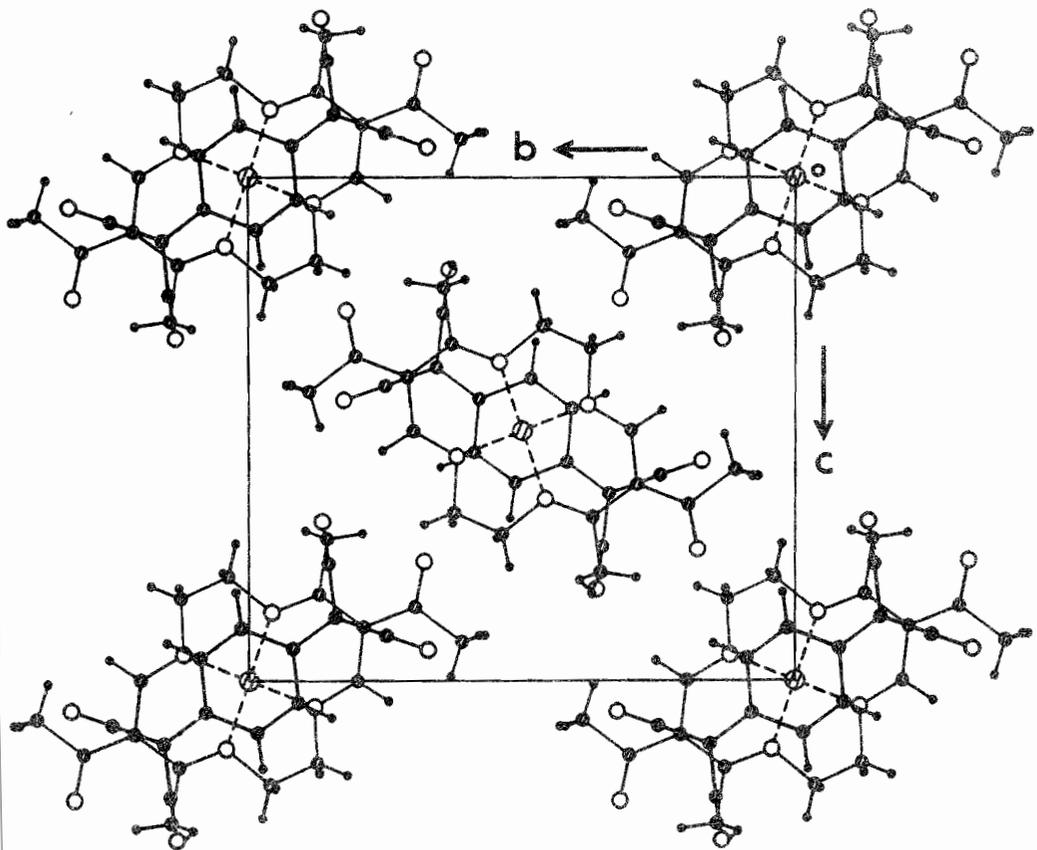


Figura 10.- Estructura cristalina del complejo DADMTANI-TCNQ proyectada sobre el eje a.

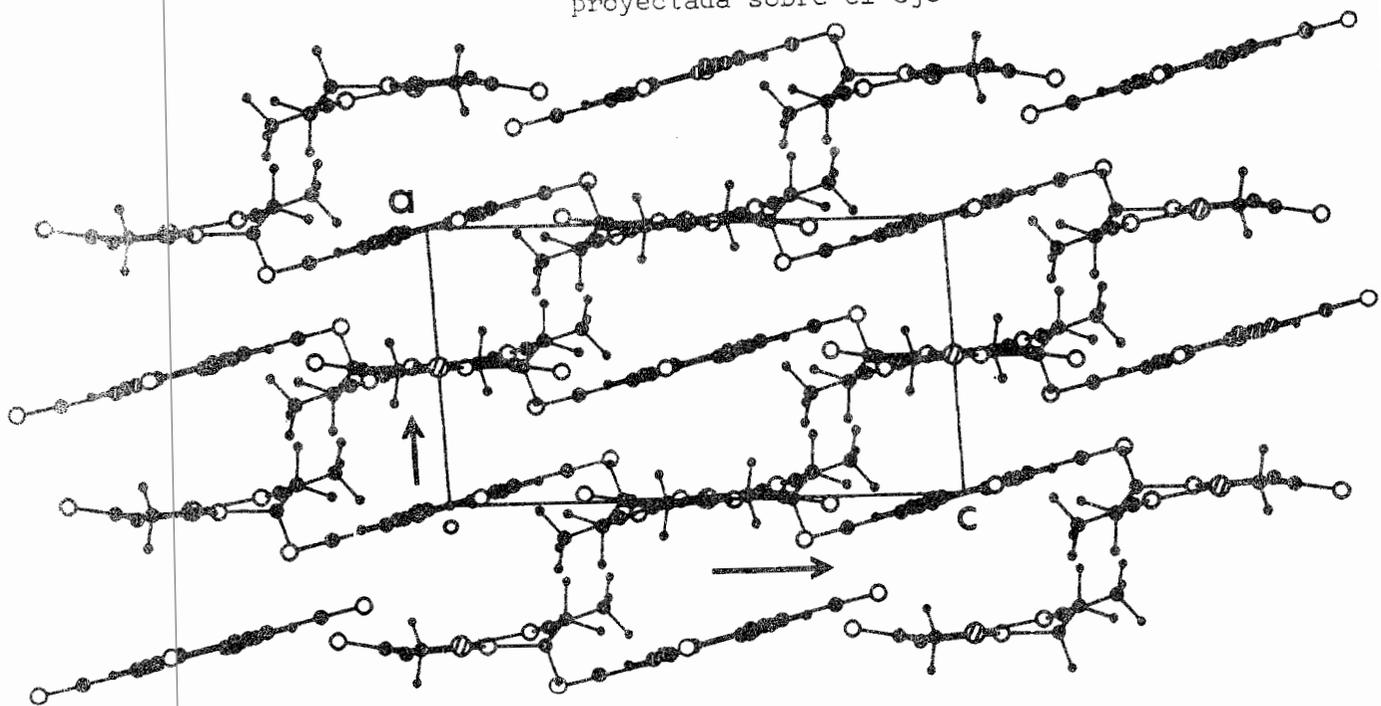


Figura 11.- Estructura cristalina del complejo DADMTANI-TCNQ proyectada sobre el eje b.

El ángulo de torsión alrededor del puente etilénico - C(5)-C(6) es de $33.8(4)^\circ$ y estos dos átomos están fuera del plano del anillo de cinco miembros por $-0.178(6)$ y $0.183(6)\text{Å}$ respectivamente.

La estructura molecular del DADMTANi no puede ser comparada con la estructura de otros sistemas análogos, ya que varía considerablemente la saturación del macrociclo y por lo tanto los enlaces y los ángulos deben ser diferentes ⁽⁴⁰⁾. Se esperaría que el macrociclo estuviese distorsionado por contener 14 miembros y dos anillos de cinco miembros saturados ⁽⁴¹⁾, sin embargo, el complejo es esencialmente plano, lo que permite el apilamiento con la molécula de TCNQ que a su vez es plana.

La estructura molecular del TCNQ se muestra en la figura 9 y en las tablas 2,3 están sus coordenadas y sus distancias y ángulos de enlace. Estas dimensiones se compararon con otras estructuras del TCNQ ⁽⁴²⁾ y se puede decir que el TCNQ en este complejo es neutro. La distancia del enlace quinonoidico $1.372(6)\text{Å}$ está de acuerdo con el valor calculado para la molécula neutra de TCNQ ⁽⁴³⁾.

Se midió la conductividad eléctrica de este compuesto y el valor obtenido ($10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) está de acuerdo con su estructura, ya que se sabe que los compuestos de TCNQ que forman pilas mixtas tienen baja conductividad eléctrica ($<10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ⁽⁴⁴⁾ y que los compuestos con pilas homogéneas tienen alta conductividad como es el caso del compuesto TTF-TCNQ ($10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ⁽⁴⁵⁾.

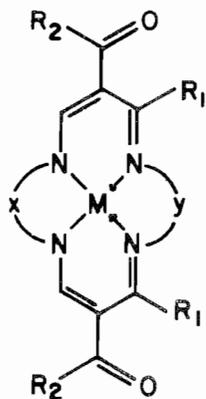
III. REACCIONES DE FORMACION DE DADMDAM Y DADMTAM

1. ANTECEDENTES

La serie de complejos de Cu y Ni (I-V, Esquema I) fueron sintetizados por vez primera por Jäger (46). A partir de los años 70's se han estudiado extensamente desde diversos puntos de vista.

La reactividad del grupo funcional del complejo II de Ni ha sido estudiada con diferentes agentes electrofílicos, como son: NO₂, cloruros de benzoilo para-substituidos, ácido acético, etc., así como la alquilación de los grupos carbonilo para dar el derivado metoxietilideno, el cual a su vez reacciona con diferentes nucleófilos como: bases fuertes, aminas, alcoholes, etc. (47). También se ha logrado obtener el derivado sin grupos funcionales (48).

De esta forma se ha podido variar los substituyentes según se desee para estudiar así la influencia de éstos sobre las propiedades electrónicas del metal. Se ha dado especial atención al comportamiento electroquímico de estos compuestos, el cual se puede controlar variando los substituyentes del macrociclo (49). Estos estudios han sido dirigidos principalmente al desarrollo de sistemas sintéticos en los cuales se pueden controlar los potenciales redox y así utilizarlos como modelos para sistemas biológicos. A partir de los compuestos de Jäger se ha sintetizado toda una familia de complejos con ligantes tipo cueva seca o laguna (dry-cave o lacunar) que pueden ofrecer protección a moléculas pequeñas como O₂ ó CO₂ (50) (Fig. 12). También se han obtenido complejos de tipo clatro-



- I) $x = y = -(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$
 $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$
- a) $\text{R}_2 = \text{CH}_3$
 b) $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$
 c) $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$
- II) $x = -(\text{CH}_2)_3-$; $y = -(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$
 $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$
- III) $x = y = -(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$
 $\text{M} = \text{Ni}$
- IV) $x = o\text{-C}_6\text{H}_4$
 $y = -(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$
- a) $\text{R}_2 = \text{CH}_3$
 $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$
- b) $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{M} = \text{Cu}$
- V) $x = y = o\text{-C}_6\text{H}_4$
 $\text{M} = \text{Ni}$
- a) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$
 b) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$
 c) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$
 d) $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$

quelato de Fe(II) en donde el metal es encapsulado totalmente ⁽⁵¹⁾ (Fig. 13). Existen además dímeros cara-cara con los cuales se pueden estudiar los aspectos fundamentales de la transferencia de electrones entre dos centros metálicos ⁽⁵²⁾ (Fig. 14).

Además de sistemas para modelos biológicos, los complejos de Jäger también se han estudiado desde otro punto de vista. Se encontró que el complejo Ia de Ni del esquema I, DADMTANi, presenta propiedades que lo clasifican como un sistema de baja dimensión, al igual que otros sistemas de complejos macrocíclicos como los mencionados en el capítulo I.

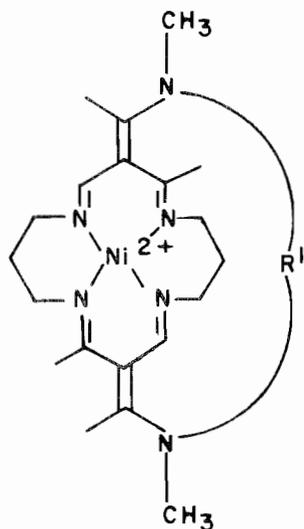


Fig. 12.- Complejo tipo "cueva seca".

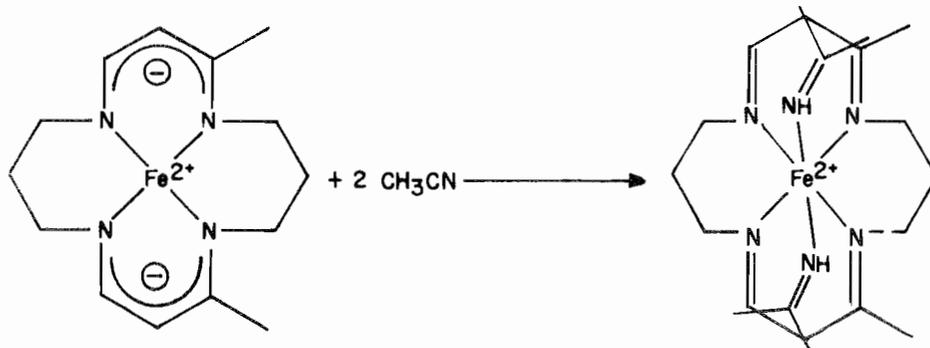


Fig. 13.- Formación del complejo de hierro tipo clatro-quelato

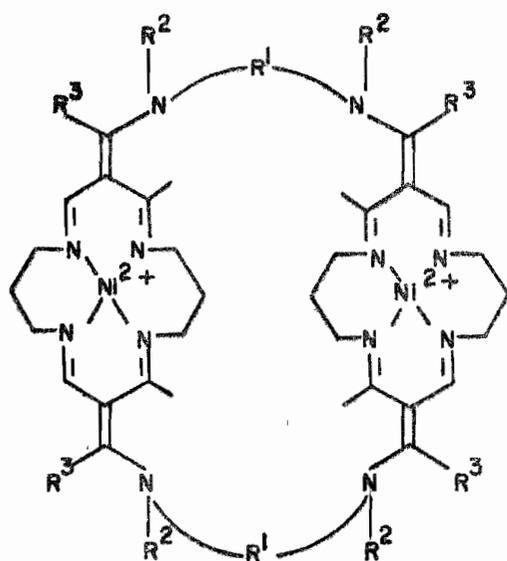
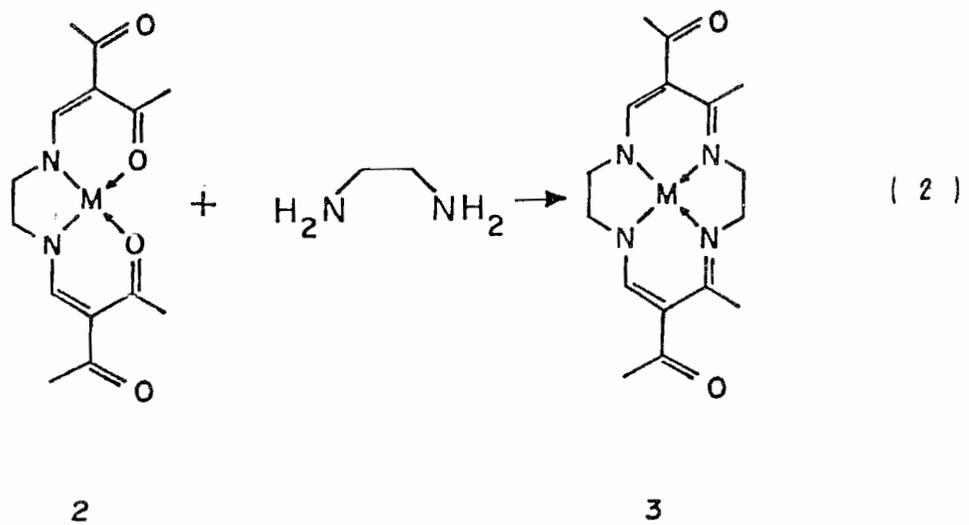
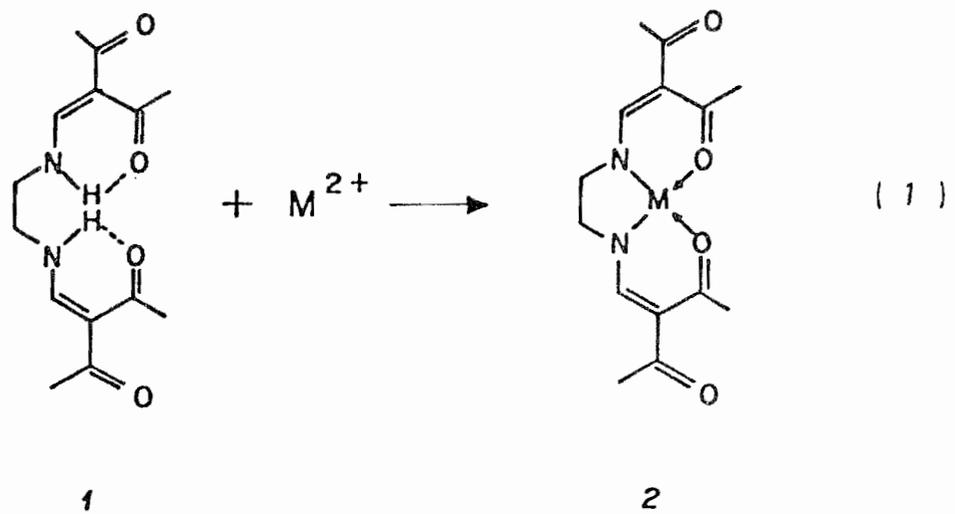


Fig. 14.- Estructura general de los complejos dimeros cara-cara

Otros estudios realizados en el sistema DADMTAM han sido el determinar los factores que influyen en la formación de los complejos macrocíclicos a partir de los complejos tetradentados abiertos. Los complejos DADMTAM se obtienen a través de las reacciones señaladas en el esquema II. El último paso consiste en el cerramiento del complejo abierto con etilendiamina.

Funke ⁽⁵³⁾ estudió la influencia de los grupos acetilo en la reacción de condensación de base de Schiff. Se encontró que esta reacción no sucede si se cambia el grupo carbonilo no coordinado por otro sustituyente. Este hecho hace suponer que existe un intercambio entre los grupos acetilo coordinados y los no-coordinados. Sin embargo, estudios hechos por medio de la resonancia magnética nuclear protónica con grupos acetilo no coordinados previamente deuterados concluyen que este intercambio es mínimo y que los acetil



Esquema 11.- Reacciones de formación de los complejos DADMDAM y DADMTAM.

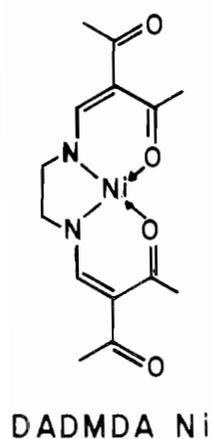
los pasan un tiempo considerable en su lugar en términos de la escala de tiempo de RMN.

Asimismo, se estudió la cinética de la reacción de cerramiento cuando se utiliza el ión oxhidrilo como catalizador. La reacción es de primer orden con respecto al ión OH^- y al complejo abierto y de segundo orden con respecto a la etilendiamina ⁽⁵⁴⁾ (Esquema III). Basándose en estos datos, se propuso un mecanismo de la reacción (Esquema IV). También se hicieron reacciones con otros substituyentes en lugar de los acetilos y con otras aminas en lugar de etilendiamina, algunas de ellas infructuosas ⁽⁵⁴⁾.

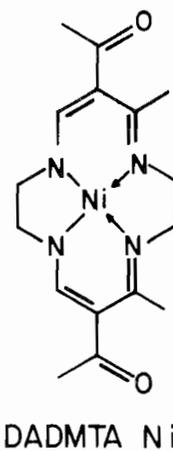
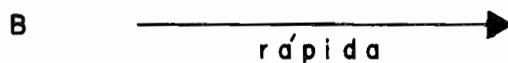
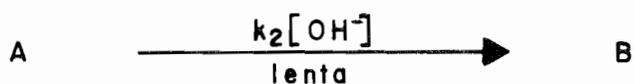
Así pues, vemos que el sistema DADMTAM puede ser estudiado desde diversos aspectos. Sin embargo, todos los estudios realizados se han efectuado en los derivados de níquel y cobre.

La formación de los complejos macrocíclicos del tipo del DADMTAM involucra una reacción de condensación de base de Schiff (Esquema II). Se encuentran en la literatura diversas reacciones de este tipo para la formación de diferentes complejos macrocíclicos. Sin embargo, casi todas ellas se han realizado con níquel como metal de hormado y pocos trabajos se han efectuado con otros metales.

Las reacciones de formación del complejo macrocíclico DADMTAM y del complejo abierto DADMDAM se conocían únicamente para $M = \text{níquel y cobre}$ ⁽⁴⁶⁾. Asimismo, se ha estudiado la cinética de la reacción de condensación del complejo macrocíclico DADMTAM de níquel, para la cual se ha propuesto un mecanismo ⁽⁵⁴⁾. Sin embargo, se necesita más información sobre el papel del ión metálico para poder entender el mecanis-

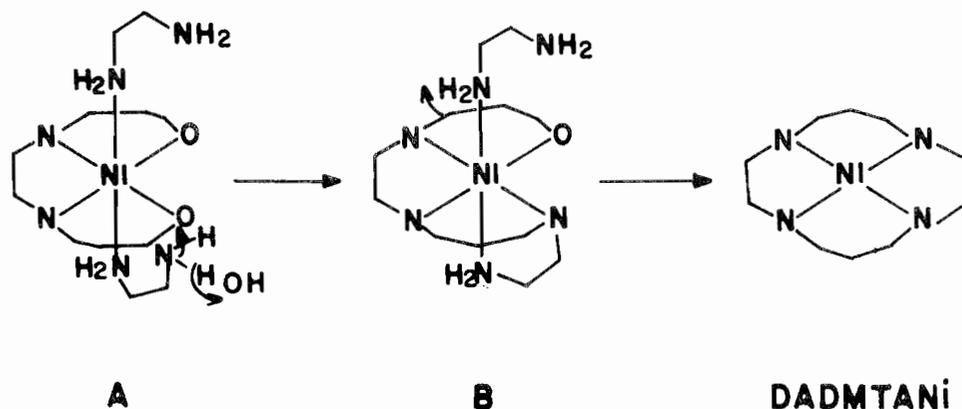


en



$$\frac{d[\text{DADMTA Ni}]}{dt} = k [\text{DADMDA Ni}] [\text{en}]^2 [\text{OH}^-]$$

Esquema III . - Cinética de la reacción de condensación del complejo DADMTANi.



Esquema IV. Mecanismo propuesto para la reacción de formación de DADMTANi.

mo de la reacción de condensación y asimismo ver si la reacción se lleva a cabo o no. Los iones metálicos deben elegirse de tal forma que se tenga una variedad de configuraciones electrónicas y de índice de coordinación.

El objetivo de este trabajo es el efectuar las reacciones de formación de los complejos DADMTAM para $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Pd}$ y Pt , separar y caracterizar los complejos obtenidos y estudiar algunas de sus propiedades.

2. REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS ABIERTOS

Las reacciones que se efectuaron para la formación de los complejos DADMDAM donde $M=Fe, Co, Pd$ y Pt , se realizaron de acuerdo al esquema II (pág. 30).

Las técnicas utilizadas fueron esencialmente las mismas que se conocen para los derivados de níquel y cobre ⁽⁴⁶⁾. Se hicieron pequeñas variaciones de acuerdo al tipo de sal metálica empleada; éstas consistieron principalmente en cambiar los disolventes empleados y el tiempo y temperatura de la reacción. Los detalles se encuentran descritos en la parte experimental de este trabajo (capítulo V).

Los complejos obtenidos se enlistan en la tabla 4 junto con los resultados de los análisis elementales y sus propiedades físicas. Los espectros electrónicos se muestran en la figura 15.

Las principales bandas de los espectros de infrarrojo de los complejos obtenidos se encuentran en la tabla 5. Por comparación, se incluyen las bandas de los espectros del complejo análogo de níquel y del ligante libre. Los espectros de los complejos son casi idénticos entre sí; ciertas características sugieren que la formación de los complejos se llevó a cabo:

Las bandas de la vibración de estiramiento del grupo N-H que aparecen en el ligante aproximadamente a 3200 cm^{-1} están ausentes en los espectros de todos los complejos. En la región de 1650 a 1550 cm^{-1} se observan varias bandas. La asignación de éstas es difícil, ya que en esta región aparecen las vibraciones características de dobles enlaces $C=N$ y $C=O$. Sin embargo, hay ciertos puntos que se deben hacer notar.

TABLA 4.

COMPLEJOS ABIERTOS OBTENIDOS, DADMDAM, Y SUS PROPIEDADES

COMPLEJO	COLOR	%C		%H		%N		%M		m/e		μ (MB)	ATG	cond. molar $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$
		Cal.	Obt.	Cal.	Obt.	Cal.	Obt.	Cal.	Obt.	Cal.	Obt.			
DADMDA Co·3 H ₂ O	café	42.42	42.35	5.3	5.03	7.09	6.92	14.89	15.3	337	337	3.34	54a180°C	7.336
DADMDA Pd	amarillo	43.75	43.53	4.68	4.64	7.29	7.24	-	-	384	384	0	-	1.024
DADMDA Pt · Cl ₂	café	30.88	30.69 ^a	3.67	3.27	5.14	5.24	-	-	473	473	0	-	-

a) realizados por triplicado.

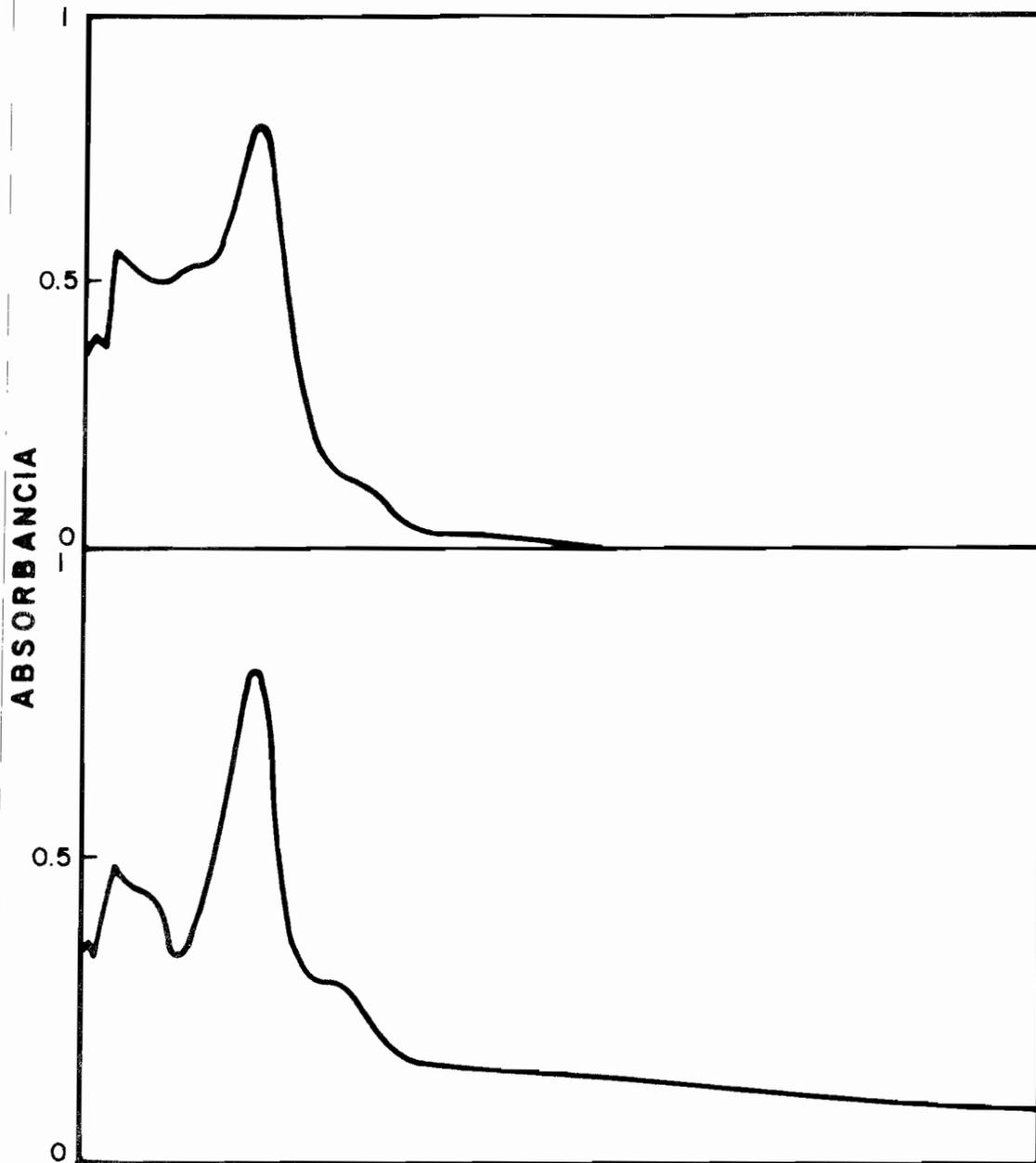


Fig.15.- Espectros en el VIS-UV de los
complejos abiertos DAMDACo·3H₂O y
DADMDAPd

TABLA 5. PRINCIPALES BANDAS DE LOS ESPECTROS DE IR DE LOS COMPLEJOS ABIERTOS

DADMDAM (cm^{-1})

DADMDA H_2	DADMDANi ^a	DADMDA $\text{Co} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	DADMDA Pd	DADMDA $\text{Pt} \cdot \text{Cl}_2$	ASIGNACION ^b
3418 a ^c		3410 a			O-H est.
3200 m					N-H est.
3000 d	3001 d	3000 d	2990 d	2990 d	C-H est.
	2925 d	2921 d	2920 d	2920 d	C-H est.
1649 h		1651 h			O-H def.
1640 m	1646 m	1640 m	1650 m	1645 m	C=O (libre)
1630 m					C=O (libre)
	1590 mf	1588 mf	1592 mf	1593 mf	C=O (coord.)
1578 f	1573 f	1570 f	1575 f	1572 f	C=C
1450 m	1460 m	1460 m	1460 m	1455 m	
1420 m	1412 f	1430 m	1435 d	1440 m	metilo b
1400 f	1392 f	1391 f	1390 f	1390 f	metilo b
1351 m	1364 m	1350 m	1358 f	1352 m	metilo b
1240 m	1289 f	1280 f	1275 f	1270 f	metilo
1130 m	1112 m	1110 m	1100 m	1100 m	
992 m	995 m	988 m	988 m	990 m	
930 m	942 m	935 m	935 m	932 m	
625 m	650 m	640 m	640 m	638 m	
552 m	535 m	520 d	515 m	525 m	
	412 m	450 m	400 m	420 m	M-N
				322 m	Pt-Cl ^d

a) Ver ref. 37

b) Ver ref. 55

c) Las abreviaciones usadas son : a, ancha; m, mediana; h, hombro
f, fuerte; mf, muy fuerte; d, débil.

d) Ver ref. 57

Los espectros de los complejos presentan una banda de alta intensidad, aproximadamente a 1590 cm^{-1} y la banda que aparece en el espectro del ligante libre a 1630 casi desaparece. Se puede pensar que esta banda correspondería a la vibración del grupo carbonilo desplazada a una frecuencia menor al coordinarse con el metal.

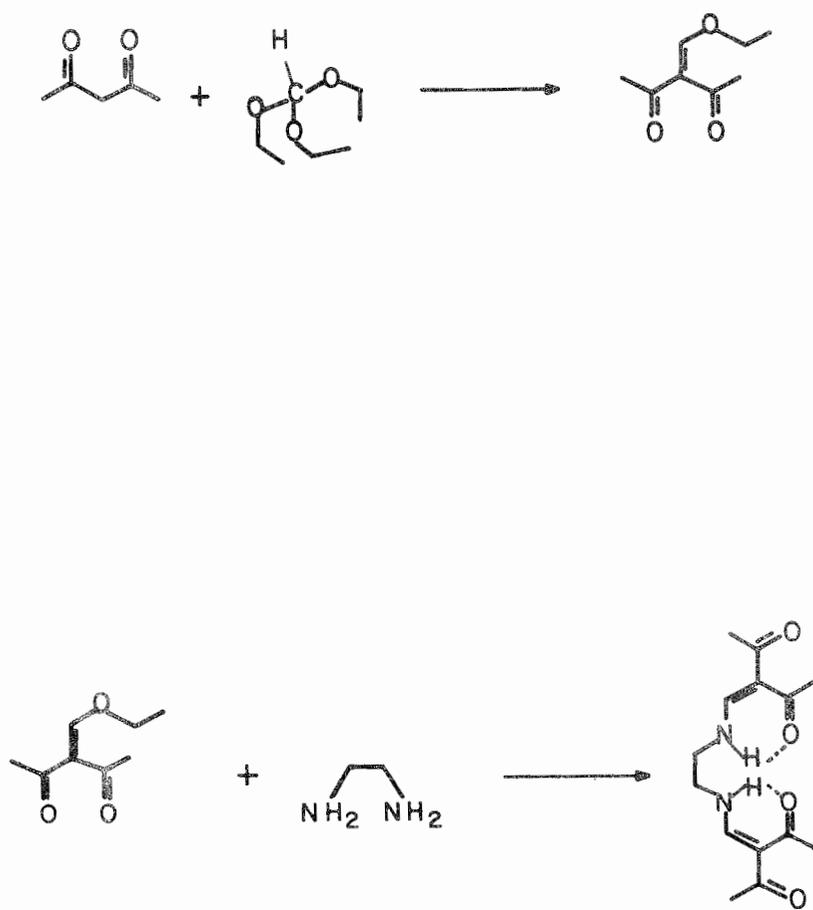
Las bandas que se encuentran en la región correspondiente a la "huella digital", de 1300 a 600 cm^{-1} son prácticamente las mismas que se encuentran en el espectro ya conocido del derivado de níquel.

Se observan unas bandas de intensidad media en la región $450-250\text{ cm}^{-1}$ las cuales están ausentes en el espectro del ligante libre. Estas bandas se pueden asignar a las vibraciones relacionadas con la presencia de los enlaces M-N⁽⁵⁵⁾.

La síntesis del ligante libre se realizó de acuerdo al esquema V. Se determinó la correspondiente estructura cristalina y molecular mostrada en las figuras 16(a-d).

De la estructura molecular podemos observar lo siguiente:

Existe asimetría en la molécula entre los dos grupos de metilenoacetilacetona unidos al puente de etilendiamina. Estos se encuentran en posición "trans" con respecto al plano formado por los átomos N(1)C(5)C(6)N(2). En un grupo el átomo O(1) está unido a N(1) por puente de hidrógeno, este efecto se hace notar por la distancia C(1)-O(1) que es 1.264 \AA comparada con el valor esperado de 1.210 \AA para C=O con doble ligadura localizada. Este valor se observa en el enlace análogo C(10)-O(3) (1.215 \AA) del otro grupo metilenoacetilacetona donde no debe existir puente de H. Así mismo existe deslocalización de electrones π entre los átomos N(1)C(4)C(2)C(3)O(2)



Esquema V

Reacciones de formación del ligante
DADMDAH₂

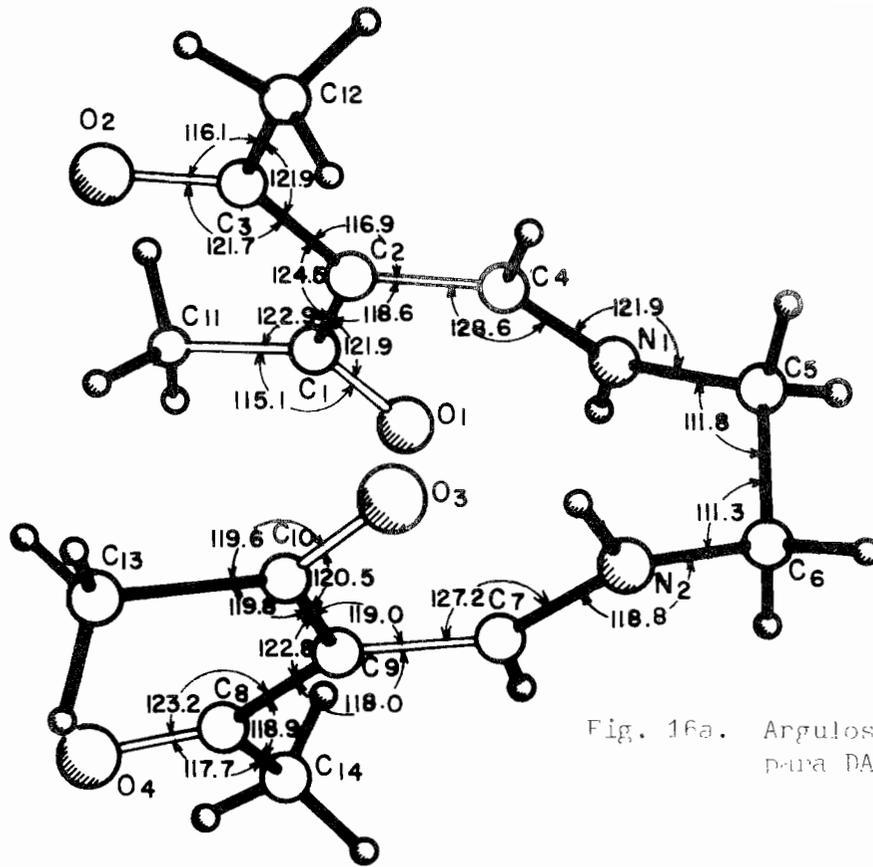


Fig. 16a. Angulos de enlace para DADMDAH₂

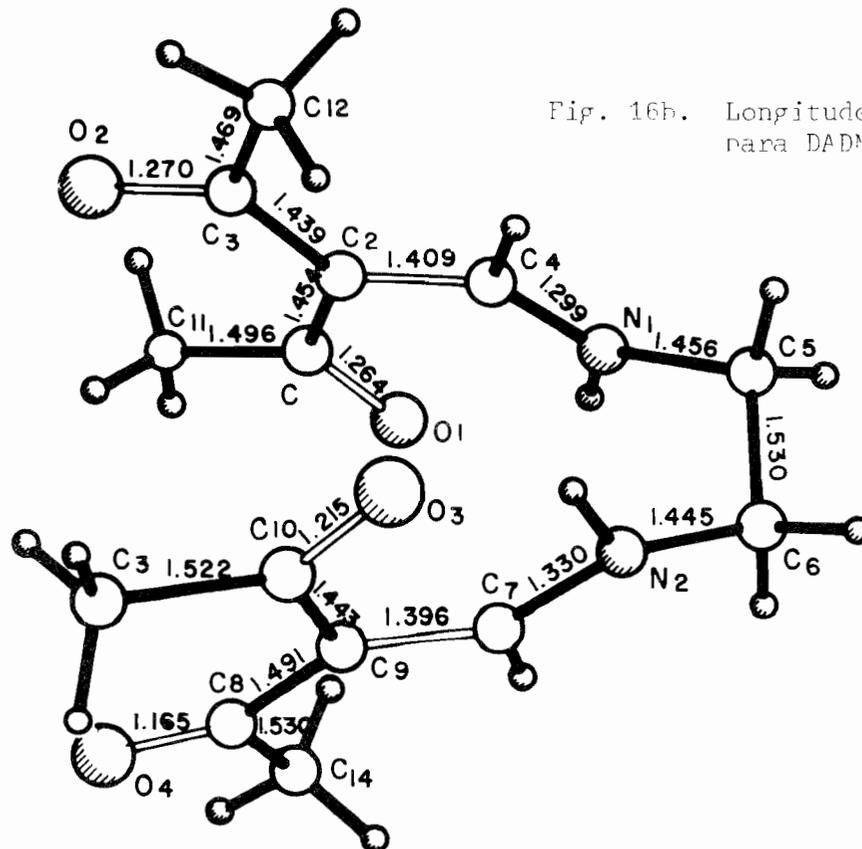


Fig. 16b. Longitudes de enlace para DADMDAH₂

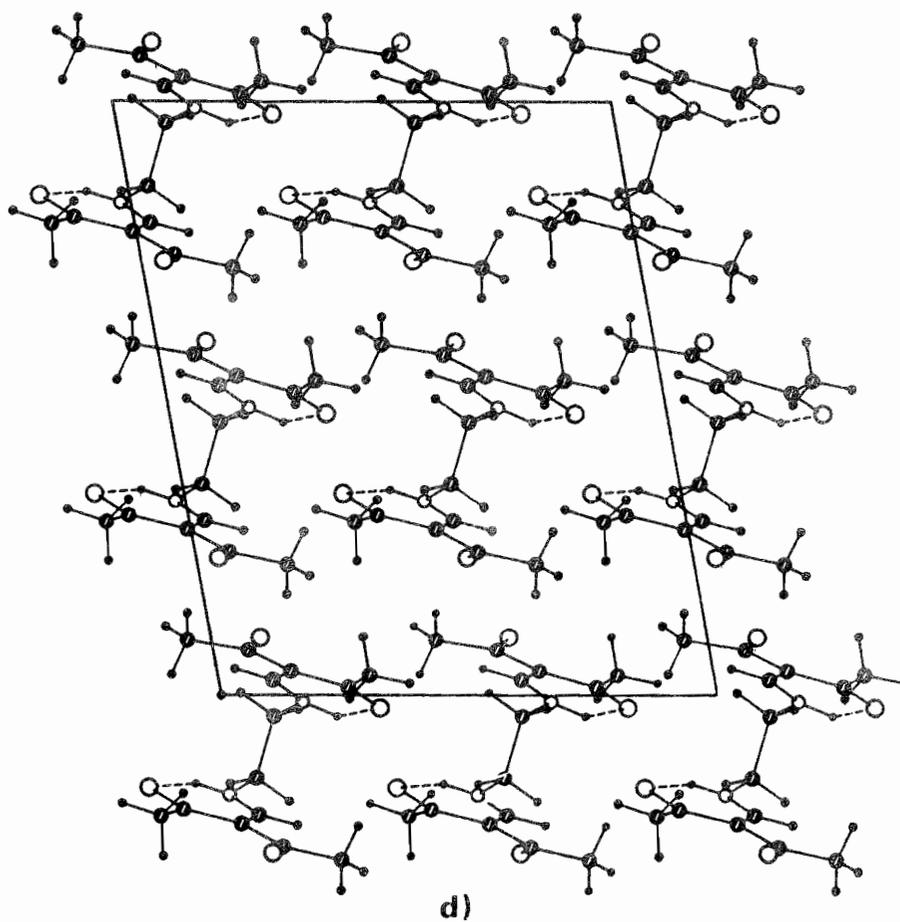
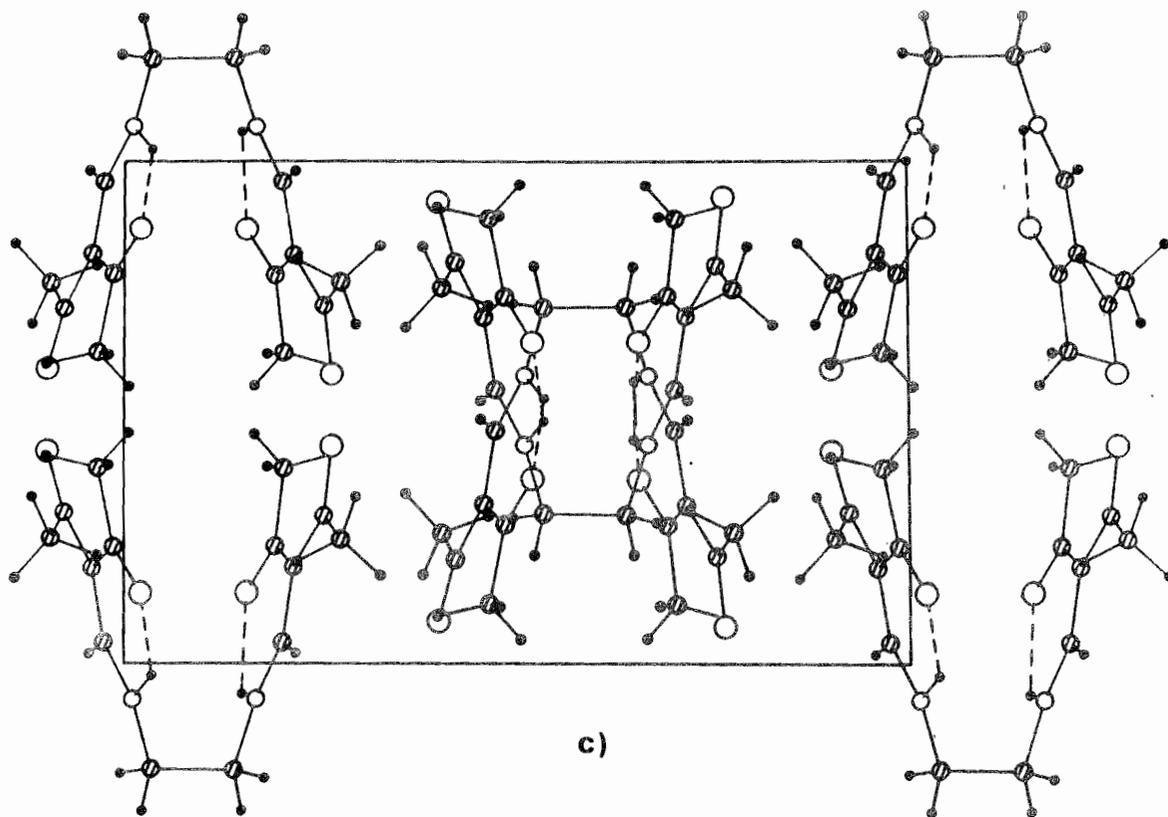


Figura 16 (cont.).- Estructura cristalina del ligante DADMDAH₂ proyectada (c) sobre el eje z y (d) sobre el eje y.

indicada por las longitudes de enlace (Fig. 16b) (mas largas que las esperadas para doble enlace y mas cortas que las esperadas para enlace sencillo), así como por la planaridad de la cadena, (Fig. 16a) lo cual está de acuerdo con lo observado para ligantes de este tipo con grupos acetilacetona con electrones π deslocalizados : C-O (1.294 Å), C-C (1.408 Å), C-N (1.299 Å) ⁽⁷⁰⁾.

En el otro grupo metilenoacetilacetona los dobles enlaces están localizados en C(10)-O(3) (1.215 Å) y C(7)-C(9) - - están unidas por enlace sencillo de acuerdo con el valor esperado para C(sp²)-C(sp²) el cual es de 1.487 ⁽⁷¹⁾.

Tres grupos metilo involucran enlaces del tipo C(sp³)-C(sp²) y sus distancias (Fig. 16b) son consistentes con el valor esperado de 1.501 Å ⁽⁷²⁾. Sin embargo para un grupo metilo C(3)C(12) este valor es considerablemente menor (1.469 Å) probablemente debido a la deslocalización de los electrones sobre O(2)C(3)-C(2)C(4)N(1).

La distancia C(5)-C(7) del puente etilénico (1.530 Å) - corresponde al valor teórico para enlace sencillo C(sp³)-C(sp³).

El ligante utilizado para la preparación de los complejos poseía siempre las mismas características y el mismo grado de pureza.

a Reacción con Hierro (II)

Se trataron diversos métodos para efectuar esta reacción, así como diferentes sales metálicas y disolventes. Se emplearon las técnicas utilizadas para los complejos de cobre y níquel, así como otras para sistemas análogos, - todas ellas en atmósfera de nitrógeno, no pudiendo ser -

aislado o identificado el producto.

b. Reacción con Cobalto (II)

Esta reacción se efectuó con diferentes disolventes, en todos los casos se obtiene el mismo producto. Sin embargo, el grado de pureza y el rendimiento varía considerablemente, siendo el mejor disolvente el dimetil sulfoxido en atmósfera de nitrógeno. El producto café que se obtiene no se pudo cristalizar. Los patrones de difracción de rayos X en polvos muestran que es amorfo.

El espectro de infrarrojo sugiere que el complejo - - DADMDAM se formó, pues la banda asignada a la vibración C=O en el ligante sufre un corrimiento a 1570 cm^{-1} , así mismo el resto del espectro es esencialmente el mismo - que para el análogo de níquel. Se mencionan a continuación algunas diferencias encontradas. Se observa una - banda ancha de intensidad media a 3400 cm^{-1} la cual se puede atribuir a la presencia de moléculas de agua. También aparece un hombro a 1650 cm^{-1} el cual se debe probablemente a la vibración de deformación del agua (55).

Este análisis nos sugiere que el complejo obtenido está hidratado. Se realizó un análisis termogravimétrico - que mostró que el complejo sufre una pérdida de peso - que comienza a los 85°C y termina a los 210°C con una pérdida del 11.3% en peso correspondiente aproximadamente a 54 unidades de masa. Este peso es equivalente a 3 moléculas de agua. Esta pérdida es paulatina por lo - que es difícil decidir si las moléculas de agua son de coordinación o de cristalización.

El espectro electrónico de una solución etanólica de este complejo se muestra en la figura 15. Se puede ver que únicamente se obtienen bandas en la región 200 a 400 nm con coeficientes de extinción molar de 10^3 a 10^4 por lo que estas bandas deben de corresponder a transiciones de transferencia de carga ligante a metal ($L \rightarrow M$) probablemente de los orbitales π del ligante a los orbitales $\pi^*(eg)$ y $\sigma^*(a_{1g})$ del metal. Por lo que no se puede deducir la geometría de la esfera de coordinación.

El valor de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente de este complejo es de 3.34 M.B., el cual es bajo para ser Co(II) con configuración octaédrica o tetragonal (valor típico es de 4.7 a 5.2 M.B.) y alto para tener configuración cuadrado plano (valor típico es de 2.2 a 2.7 M.B.). Esta anomalía nos hace pensar que pudiera existir una mezcla de Co(II) y Co(III). Sin embargo, los análisis elementales realizados por triplicado nos indican que no existe el anión necesario para neutralizar al Co(III). Asimismo, los resultados de la conductividad molar muestran que el complejo es neutro (tabla 4).

Otra posibilidad para la explicación de estas anomalías es la presencia de especies superoxo (O_2^-) y peroxo (O_2^{2-}), ya que si partimos de Co(II) puede suceder una oxidación para pasar a Co(III), pero a consecuencia de la ausencia de condiciones favorables para la oxidación se pueden aislar los intermediarios superoxo y peroxo ⁽⁵⁵⁾. El valor esperado del momento magnético para el complejo superoxo sería de 2.7 M.B. ya que el electrón desapareado del O_2^- estaría apareando un electrón del metal. Para el complejo peroxo el momento magnético sería de 1.6 M.B. ⁽⁵⁶⁾.

Esta posibilidad queda excluida al no encontrarse en el espectro del infrarrojo ninguna banda característica de los grupos peroxo ($790 - 930 \text{ cm}^{-1}$) o superoxo - - - - (1075 - 1195 cm^{-1}).

A pesar del valor no explicable de la susceptibilidad magnética, tanto el análisis elemental de producto, como su espectro en el infrarrojo, su espectro de masas y su análisis termogravimétrico, indican que se formó el complejo $\text{DADMDACo} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

c. Reacción con Paladio (II)

El paladio (II) reacciona fácilmente con el ligante - - DADMDAH₂ si se toman precauciones para evitar la reducción del paladio (II) a su estado metálico (control de temperatura y tiempo de reacción). El complejo se obtiene con gran rendimiento y pureza, según lo muestran los análisis elementales (tabla 4).

Los patrones de difracción de rayos X en polvos muestran que el complejo obtenido es isomorfo con el de níquel - (figura 17). Asimismo, se observa que sus espectros de infrarrojo son casi idénticos (tabla 5).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica - del complejo en cloroformo deuterado también se comparó con el espectro del derivado de níquel y se encontraron muy similares. El espectro del complejo de paladio presenta dos singuletes correspondientes a los metilos a -- $\delta=2.35 \text{ ppm}$ y $\delta=2.60 \text{ ppm}$, un singulete debido a los protones metilénicos a $\delta=3.65 \text{ ppm}$ y un singulete más para -

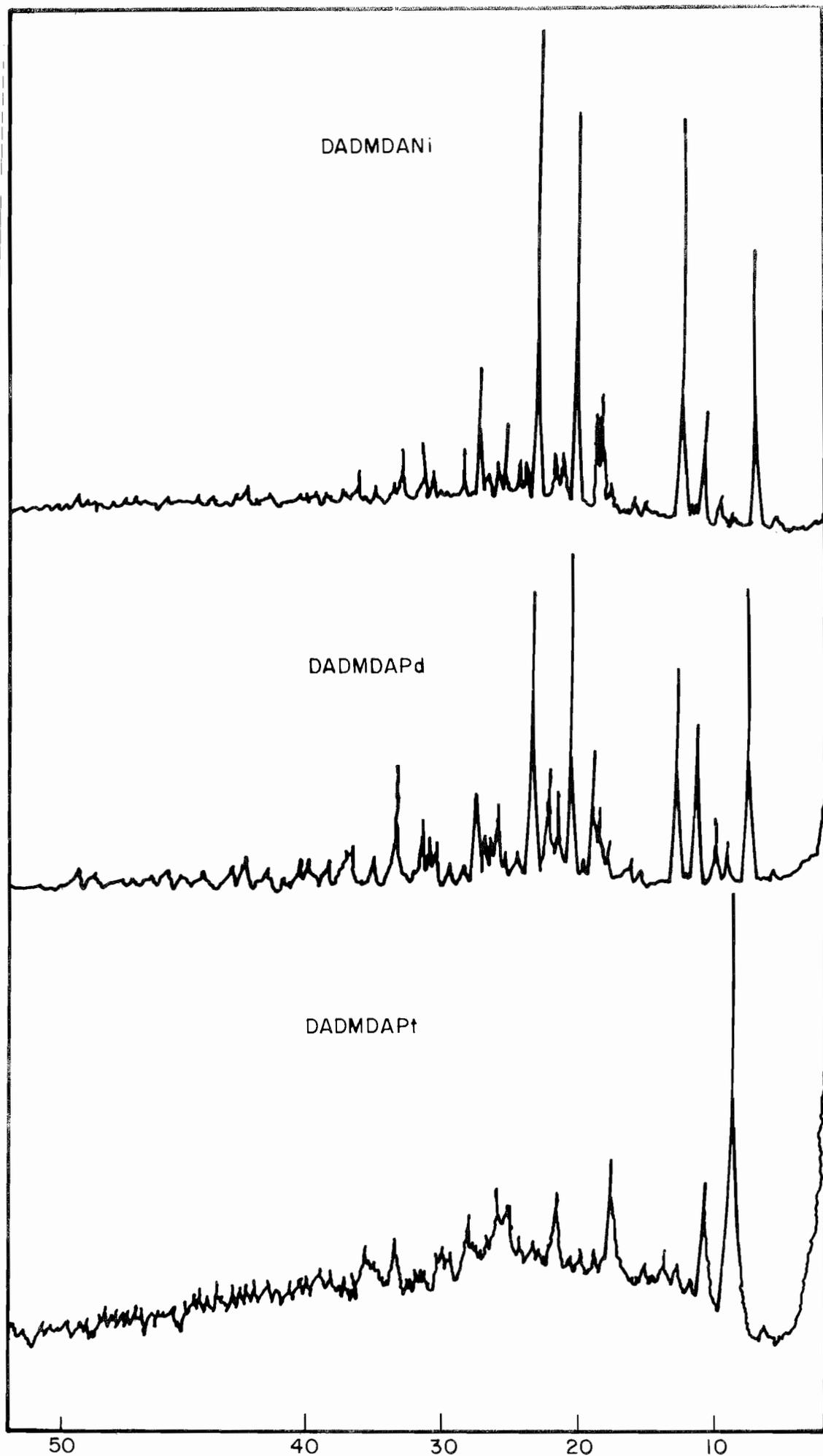


Fig. 17.— Patrones de difracción de rayos X en polvos de los complejos 16.

los protones vinílicos a $\delta=7.75$ ppm. La integración de las señales nos da una relación de 3:3:2:1 respectivamente, lo cual concuerda con la asignación dada. (El complejo de Ni muestra señales a $\delta=2.25, 2.4, 3.9$ y 8.4 ppm con intensidades 3:3:2:1 respectivamente).

El espectro electrónico de una solución etanólica del complejo presenta, al igual que el complejo de cobalto, únicamente transiciones de transferencia de carga en la región 200-400 nm. La susceptibilidad magnética de este compuesto es prácticamente cero, indicando que el ión paladio tiene configuración d^8 cuadrado plano. Asimismo, el valor de la conductividad molar indica que el complejo es neutro (tabla 4).

De lo anterior se ve que el ión paladio (II) se comporta de una manera análoga al ión níquel (II) en esta reacción de acomplejamiento.

d. Reacción con Platino (II)

La reacción del ligante con el ión platino (II) debe ser efectuada con cuidado. La temperatura de la reacción no debe pasar los 25°C pues de otra forma el platino (II) pasa a su estado metálico. Asimismo, la sal de platino utilizada debe de estar libre de impurezas de Pt° , pues éstas propician la reducción del metal.

El tiempo que requiere la reacción es bastante largo, de 8 a 10 semanas. Se hicieron esfuerzos para disminuir este tiempo de reacción resultando éstos infructuosos, pues el platino en presencia del ligante se redu-

cía fácilmente a temperaturas mayores. Ya que la reacción procedía de una manera lenta, fué fácil seguir su curso por medio de espectros en el infrarrojo. En la figura 18 se muestran el espectro del ligante libre, del complejo y de dos pasos intermedios. En estos espectros podemos ver que la banda que aparece en el espectro del ligante libre a aproximadamente 1630 cm^{-1} va disminuyendo en intensidad y se va moviendo a menor frecuencia hasta llegar a los 1590 cm^{-1} . Un hombro permanece a los 1640 cm^{-1} el cual puede ser debido a los dos carbonilos no involucrados en la coordinación.

El resto del espectro contiene esencialmente las mismas bandas que los espectros de cobre y níquel.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica del complejo muestra 4 señales equivalentes con las del análogo de paladio. Dos singuletes de igual intensidad a $\delta=2.32\text{ ppm}$ y $\delta=2.45\text{ ppm}$ un singulete a $\delta=3.6\text{ ppm}$ y otro más a $\delta=8.1\text{ ppm}$. La integración de estas señales es 3:3:2:1. Para los picos correspondientes a los protones metilénicos y vinílicos a $\delta=3.6\text{ ppm}$ y $\delta=8.1\text{ ppm}$ respectivamente, se encuentran señales satélite debidas al acoplamiento con ^{195}Pt (34% de abundancia con $I=1/2$). Los valores de $J_{\text{Pt-N-C-H}}$ son de 32 Hz y 20 Hz respectivamente.

Estos datos nos hacen pensar que se formó el complejo DADMDAPt. Sin embargo, el análisis elemental nos muestra que la relación C:H:N es la indicada para el complejo deseado, pero no coincide al porcentaje del peso molecular. Ya que partimos de la sal K_2PtCl_4 , se realizó el análisis cualitativo de cloruros, resultando éste positivo. Se obtuvo un espectro en la región $500\text{-}200\text{ cm}^{-1}$

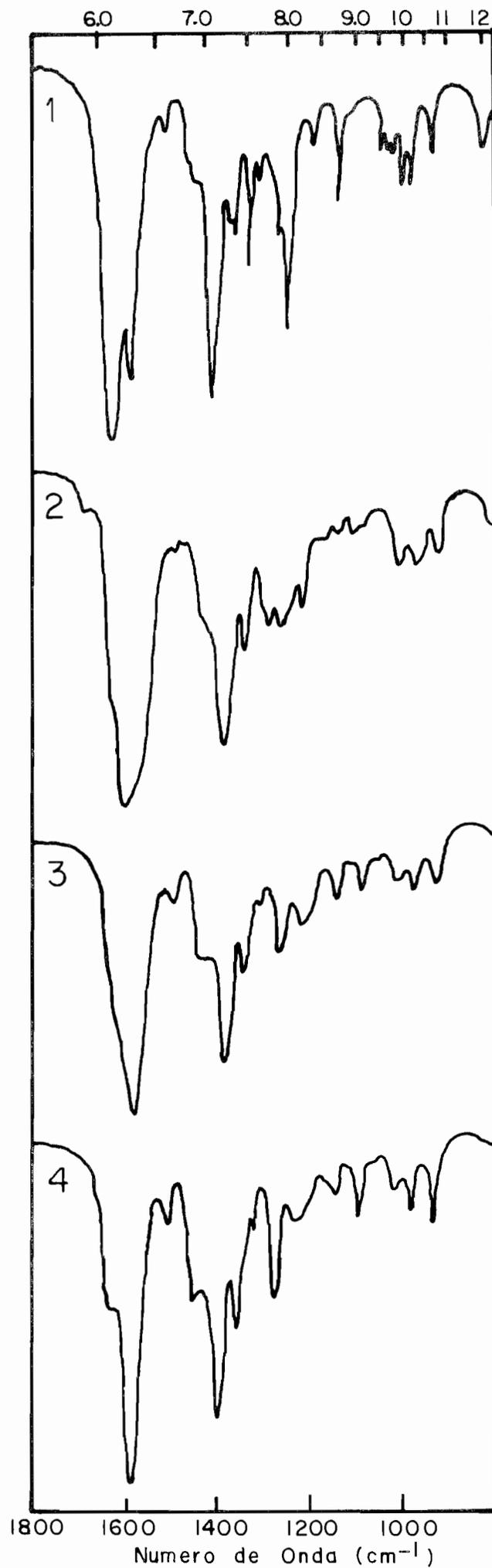


Fig. 18

Espectros en el infra-
rojo de la reacción de
formación del complejo
2d:

- (1) ligante libre
- (2-3) pasos interme-
dios
- (4) complejo formado

del infrarrojo en suspensión de nujol con ventanas de CsI, encontrándose una banda a los 320 cm^{-1} que se puede asignar a la vibración del enlace Pt-Cl⁽⁵⁷⁾. El análisis elemental se realizó por triplicado en muestras de diferente origen para eliminar la posibilidad de la existencia de K_2PtCl_4 como impureza. El porcentaje para C, H y N siempre fue el mismo, eliminando esa posibilidad. Por otro lado se ha visto que el valor de $J_{\text{Pt-N-C-H}}$ para un complejo de platino con una diamina depende de una serie de factores como son: el estado de oxidación del platino, la naturaleza del ligante, la estereoquímica alrededor del enlace Pt-N, el disolvente empleado y la temperatura de obtención del espectro⁽⁵⁸⁾. El efecto más marcado es el cambio en el estado de oxidación. El valor típico del $J_{\text{Pt-N-C-H}}$ para un complejo de Pt(II) con una diamina va de 52.5 a 42.5 Hz⁽⁵⁹⁾ dependiendo de los factores mencionados mientras que, para Pt(IV) va de 27.0 a 24.5 Hz. Los valores de $J_{\text{Pt-N-C-H}}$ que se obtuvieron para nuestro complejo (32 Hz y 20 Hz) están por abajo de los esperados para Pt(II), lo que sugiere que en el complejo se tiene Pt(IV).

En base a estos datos podemos sugerir que el producto obtenido es un complejo de platino (IV) con dos cloros coordinados.

3. REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS CERRADOS

La reacción de condensación de base de Schiff para la formación de los complejos macrocíclicos DADMTAM para $M=\text{Fe}$,

Co, Pd y Pt, se efectuó de acuerdo al esquema II. Se empleó básicamente la misma técnica utilizada para los derivados de níquel y cobre. Se hicieron pequeñas variaciones, las cuales se describen ampliamente en la parte experimental de este trabajo.

Los complejos obtenidos se caracterizaron por las mismas técnicas utilizadas para los complejos abiertos y en la tabla 6 se enlistan sus datos analíticos y sus propiedades físicas.

Las principales bandas de los espectros de infrarrojo de los complejos se encuentran en la tabla 7. Por comparación se incluyen las bandas del espectro del derivado de níquel. Como se puede apreciar, los espectros de los complejos de hierro y paladio son prácticamente idénticos a los del complejo de níquel. Comparando con los espectros de los complejos abiertos se observa que la banda de intensidad media asignada a los grupos carbonilo sin coordinar permanece aproximadamente a 1620 cm^{-1} . La desaparición de la banda a 1592 cm^{-1} correspondiente a los carbonilos coordinados y la aparición de la banda de la base de Schiff. El resto del espectro permanece prácticamente igual, lo cual indica que una parte de la molécula no cambió.

Los valores m/e encontrados por espectrometría de masas son los calculados para los complejos de hierro y de paladio (tabla 6). Estos hechos nos sugieren que se formaron los complejos esperados.

A continuación se analizan separadamente las reacciones efectuadas para la obtención de los complejos metálicos de los diferentes metales.

TABLA 6. PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA REACCION 2 (ESQUEMA II) Y SUS PROPIEDADES

COMPLEJO	COLOR	% C		% H		% N		% M		m/e		μ (MB)	ATG U. de Masa	cond., molar ohm Mol ⁻¹ cm ⁻²
		Cal.	Obt.	Cal.	Obt.	Cal.	Obt.	Cal.	Obt.	Cal.	Obt.			
DADMTA Fe ^a	verde	53.63	52.04	6.14	7.6	15.64	15.17	-	-	358	358	-	-	-
DADMTA Pd ^a	amarillo- verde	47.05	46.73	5.39	5.36	13.72	13.47	-	-	408	408	~0	-	1.010
DADMDA Co. en 2.5 H ₂ O	naranja	43.43	43.22	7.0	6.56	12.66	12.58	13.34	13.6	-	-	2.2	37a95°C 210a290°C	- 1.09

a) macrociclos

TABLA 7.

PRINCIPALES BANDAS DE LOS ESPECTROS DE IR DE LOS PRODUCTOS
OBTENIDOS DE LA REACCION 2 (ESQUEMA II) (cm^{-1})

DADMTANI ^a	DADMTAF _e	DADMTAP _d	DADMDAC _e .en.2:5 H ₂ O	ASIGNACION ^b
			3400 a ^c	O-H est.
			3320 m	N-H est.
			3280 m	N-H est.
2990 d			2980 f	C-H est.
2950 d	2920 d	2905 d	2910 f	C-H est.
			1625 h	O-H def.
1623 m	1610 m	1621 m	1610 m	C=O (libre)
			1590 m	C=O (coord)
1575 mf	1560 mf	1568 mf	1568 m	C=C
1558 f	1540 f	1555 f		C=N
			1525 f	
1499 f	1502 m	1500 m	1480 m	
1436 m	1432 m	1430 m	1440 d	metilo b
1394 f	1380 f	1375 f	1390 f	metilo b
1340 f	1365 m	1360 f	1355 m	metilo b
1292 f	1280 f	1270 f	1300 f	metilo
1090 m	1080 m	1100 m	1090 m	
935 m	930 m	935 m	940 m	
648 m	650 m	635 m	650 m	
548 m	580 d	610 d	620 m	
500 m	520 m	510 m	480 m	
400 d	420 m	398 m	430 m	M-N

a) Ver ref. 37

b) Ver ref. 55

c) Las abreviaciones usadas son: a, ancha; m, mediana; h, hombro
f, fuerte; mf, muy fuerte; d, débil.

a. Complejo de Hierro

Para la obtención del complejo de hierro se utilizó una técnica alterna empleada previamente por Funke ⁽⁵⁴⁾. Esta consiste en utilizar un disolvente y agregar el ión OH^- como catalizador. Debido a que el complejo abierto de hierro no pudo ser obtenido, la reacción de condensación de base de Schiff para la obtención del complejo macrocíclico tuvo que realizarse "*in situ*".

El tiempo de la reacción es de aproximadamente 72 horas, después del cual se obtiene un polvo verde difícil de purificar debido a su poca solubilidad, alto punto de fusión y facilidad para oxidarse. Su espectro en el infrarrojo es casi idéntico con el espectro del derivado de níquel y el m/e para M^+ encontrado en el espectro de masas nos indica que el complejo DADMTAFe se formó. Sin embargo, los resultados de los análisis elementales difieren del resultado deseado debido a que el complejo estaba impuro, seguramente con óxidos de hierro. Por la misma razón su susceptibilidad magnética no pudo ser determinada. Se requiere la obtención de este producto en forma pura para poder estudiarlo ampliamente.

b. Complejo de Cobalto

El complejo $\text{DADMDACo} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se hizo reaccionar con etilendiamina en atmósfera de nitrógeno. El producto obtenido no tiene las características esperadas para DADMTACo.

A pesar de que su espectro en el infrarrojo muestra las bandas debidas al ligante en la región de la huella di-

gital, éste contiene notables diferencias con respecto a los espectros de los complejos macrocíclicos de cobre y níquel. A 3400 cm^{-1} se encuentra una banda ancha y un hombro a 1630 cm^{-1} , los cuales se pueden asignar a la presencia del grupo OH. A 3320 cm^{-1} se observan bandas características de la vibración N-H, asimismo a 1525 cm^{-1} se observa una banda que se puede asignar a la vibración N-H de una amina. Se obtiene la banda de banda a los carbonilos sin coordinar y la correspondiente a los carbonilos coordinados permanece a 1590 cm^{-1} . No se observa ninguna banda que pueda deberse al grupo C=N alrededor de 1550 cm^{-1} . Estos datos sugieren que la base de Schiff no se formó, y que permanecen los carbonilos coordinados al metal, pero existe una amina en el complejo, así como moléculas de agua.

El espectro electrónico de este complejo (Fig. 19) es igual que los espectros de los otros, muestra solamente absorciones en la región UV probablemente debidas a transferencia de carga. La conductividad molar del producto tiene un valor suficientemente bajo, por lo que el complejo resulta ser una molécula neutra (tabla 6).

Se realizó un análisis termogravimétrico de la muestra, encontrándose que el compuesto sufre una pérdida de 39 unidades de masa a los 45°C y otra de 210 unidades de masa a los 290°C . Podemos pensar que existen alrededor de 2 moléculas de agua y que son de cristalización por la temperatura a la que sufre la primera pérdida de peso.

La susceptibilidad magnética del complejo es de 2.2 MB por lo que se puede postular que el complejo es de Co

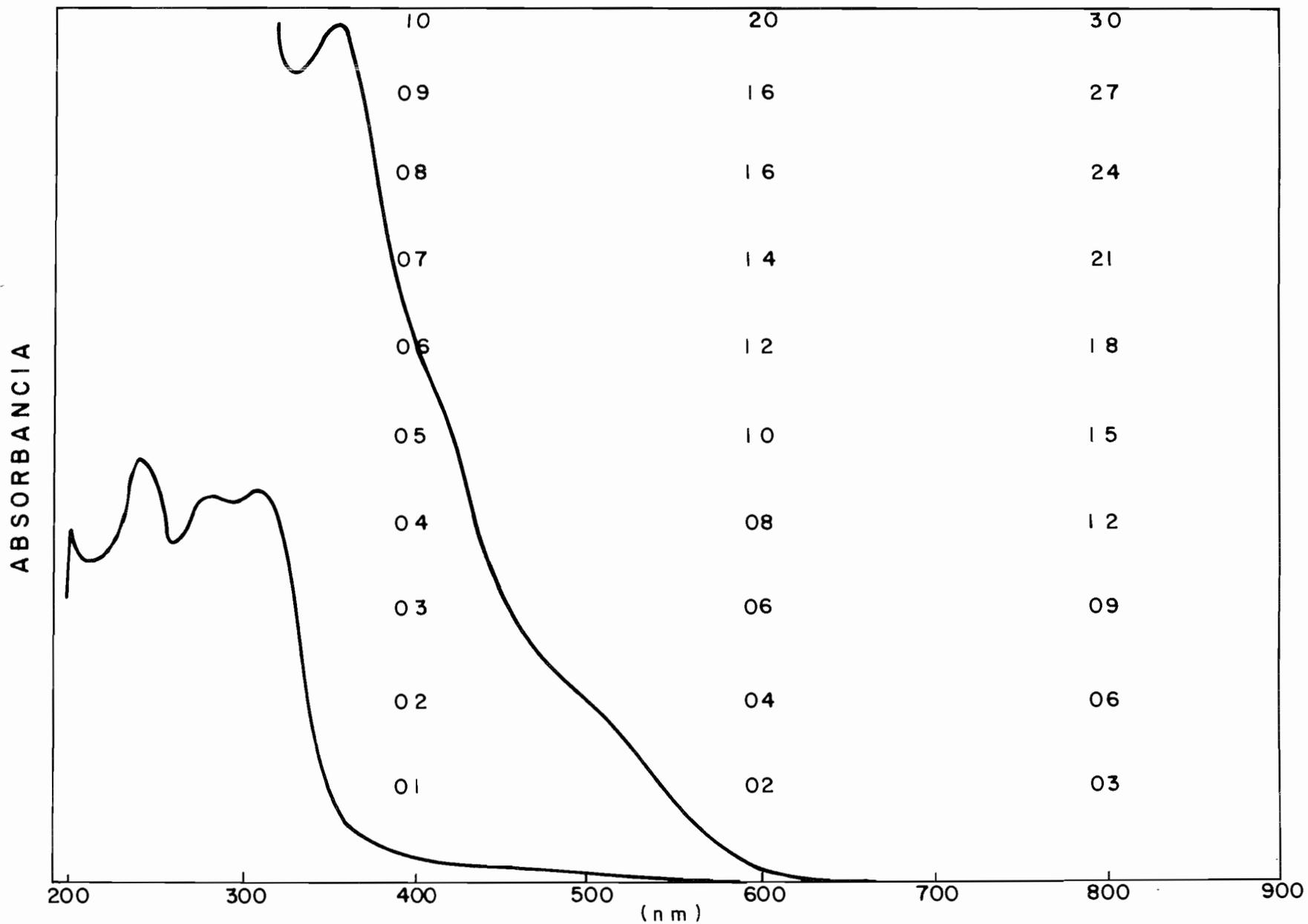


Fig. 19.- Espectro en el VIS-UV del complejo
DADMDACo en 2.5H₂O

(II) con configuración de cuadrado plano, pirámide cuadrada o tetragonal distorciónada.

De acuerdo con estos datos y con los obtenidos por el análisis elemental (tabla 6) podemos proponer que el complejo obtenido es el siguiente: $\text{DADMDACo(en)}2.5\text{H}_2\text{O}$.

Este complejo correspondería a un intermediario de la reacción de formación del macrociclo de acuerdo con el mecanismo postulado por Funke⁽⁵⁴⁾ para esta reacción.

c. Complejo de Paladio

La reacción de condensación de base de Schiff del complejo abierto DADMDAPd con etilendiamina para formar el complejo macrocíclico DADMTAPd se lleva a cabo fácilmente, según la técnica utilizada para los compuestos análogos de Cu y Ni. También se utilizó una técnica alternativa empleando como disolvente tetrahidrofurano. El rendimiento del producto en este último caso fue mayor y más fácil la purificación de éste.

Su espectro en el infrarrojo es casi idéntico con el de los derivados de níquel y cobre. El valor de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente es casi cero, así como la conductividad molar. Al igual que para los otros complejos, su espectro electrónico solo muestra transiciones en la región del ultravioleta (Fig. 20).

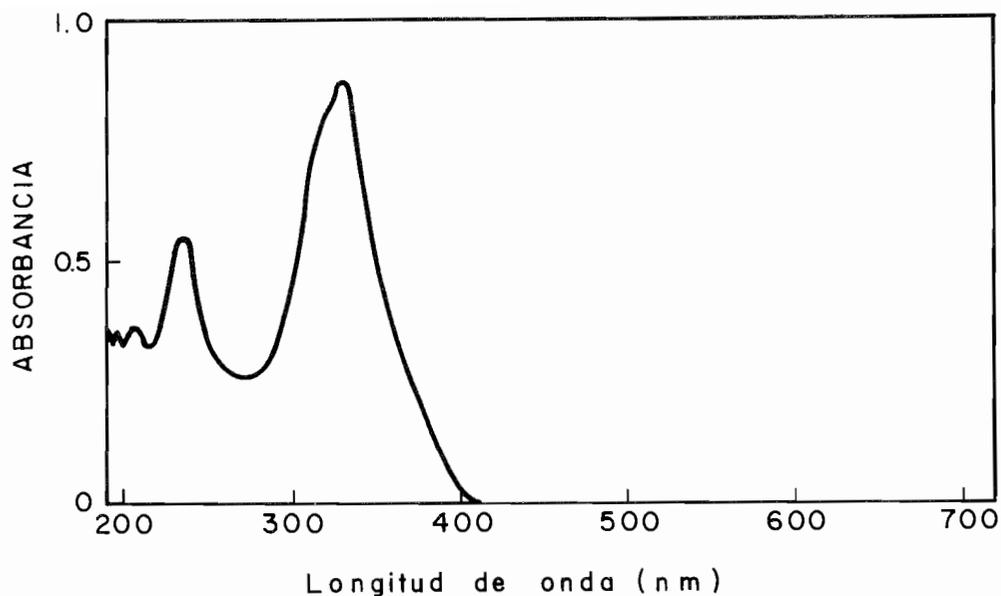


Fig. 20.- Espectro en el VIS-UV del complejo DADMTAPd.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica, al igual que el del complejo abierto, muestra los mismos picos que el análogo de níquel. Se obtienen 4 diferentes señales. Para los metilos se tiene un singulete a $\delta=2.35$ ppm y otro a $\delta=2.42$ ppm, para los protones metilénicos éste aparece a $\delta=3.71$ ppm y para los vinílicos a $\delta=7.9$ ppm. Las correspondientes integraciones son 3:3:4:1 y son las esperadas de acuerdo a la configuración del complejo obtenido.

El patron de difracción de rayos X en polvos mostrado en la figura 21 es diferente al del análogo de níquel a pesar de que los complejos abiertos son isoestructurales.

Como hemos visto, el ión paladio (II) muestra un comportamiento similar al del níquel y es un buen metal para ser utilizado en esta reacción de hormado.

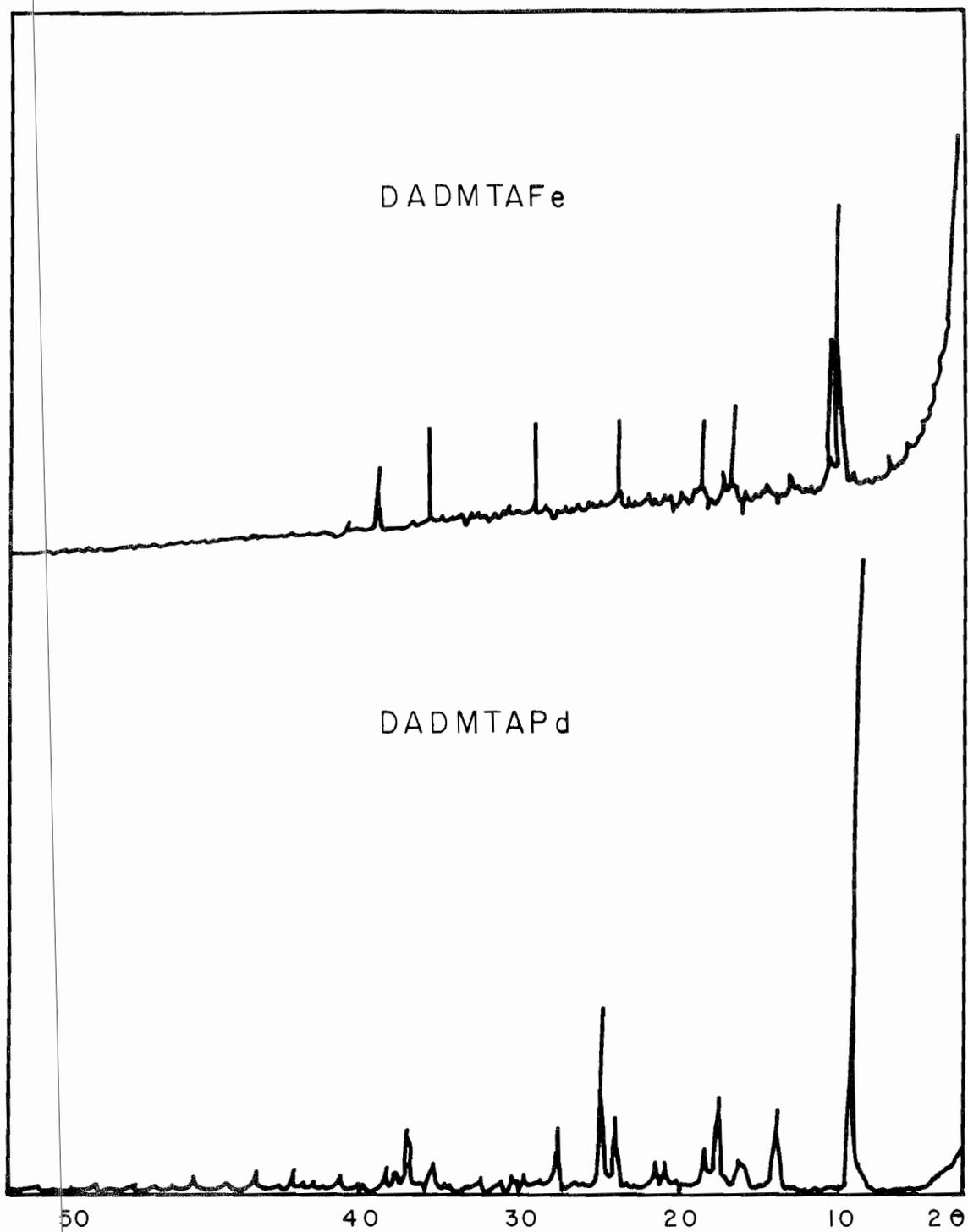


Fig. 21.- Patrones de difracción de rayos X en polvos de los complejos DADMTAFé y DADMTAPd.

Ya que el complejo macrocíclico de paladio pudo ser bien caracterizado y presentó un comportamiento similar al del complejo de níquel, se investigó asimismo el comportamiento de éste al ser impurificado con iodo. Se esperaba que al igual que el complejo de níquel, la conductividad eléctrica del compuesto aumentaría considerablemente al hacerlo reaccionar con el iodo. Sin embargo, esto no sucede. La conductividad del complejo de paladio es menor que $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y no aumenta al ser impurificado con iodo. Si recordamos el comportamiento del complejo de níquel⁽²⁹⁾ vemos que éste cristaliza en dos formas cristalográficas diferentes y sólo una de ellas tiene el comportamiento de los materiales unidimensionales (Capítulo I), en cambio, el complejo de paladio solamente cristaliza en una forma cristalográfica y no es comparable con la forma de cristalización del complejo de níquel, según lo muestran los patrones de difracción de rayos X en polvos. Esto puede ser debido a que el complejo de níquel forma un material unidimensional ya que la molécula es esencialmente plana, según se vió en la estructura del complejo DADMTANiTCNQ (Capítulo II), sin embargo, el radio iónico del ión paladio (II) es considerablemente mas grande que el del ión níquel (II) (0.78 \AA vs 0.63 \AA)⁽⁶⁰⁾ lo que podría ocasionar una distorsión en el macrociclo que impide el apilamiento de las moléculas para formar cadenas unidimensionales.

d. Complejo de Platino

El complejo obtenido DADMDAPt Cl₂ se hizo reaccionar -

con etilendiamina utilizando diversos métodos y bajo -
diferentes condiciones y en ninguna ocasión se efectuó
la reacción de condensación de base de Schiff. la caus
sa de ésto puede ser la ocupación de los sitios axiales
por cloros. Estos sitios son necesarios para la formam
ción del complejo cerrado, según el mecanismo de la -
reacción propuesto por Funke ⁽⁵⁴⁾.

IV. ESPECTROMETRIA DE MASAS

1. INTRODUCCION

Los estudios de espectrometría de masas de complejos metálicos de ligantes macrocíclicos se ha dedicado esencialmente a los sistemas biológicos y a complejos relacionados. Entre estos compuestos se han estudiado los complejos metálicos de las porfirinas (⁶¹), ftalocianinas (⁶²), corrinas (⁶³), etc. Sin embargo, se ha puesto poco interés en el estudio de los espectros de masas de complejos macrocíclicos más sencillos, a pesar de que esta técnica provee información útil. Entre los pocos estudios que se encuentran en la literatura, la mayoría utilizan la espectrometría de masas unicamente para verificar el peso molecular de los complejos y no para estudiar el espectro detalladamente, como se hace para los complejos no cíclicos y para los compuestos orgánicos.

Durante nuestros estudios de síntesis y caracterización de los complejos macrocíclicos derivados del DADMTAH₂ y de los complejos del ligante abierto DADMDAH₂, encontramos interesante estudiar a fondo los espectros de masas de las dos series de complejos metálicos, así como los espectros de los ligantes libres. Asimismo, es interesante comparar los espectros de las dos series y conocer cómo afecta a la descomposición por impacto electrónico de los compuestos, los diversos cambios estructurales y estéricos.

Con el objeto de tener un estudio completo, se determinaron además los espectros de masas de los complejos abiertos y cerrados de níquel y cobre, así como el del ligante macrocíclico libre. Estos compuestos han sido ya reportados en la

literatura⁽³⁷⁾, pero su estudio por impacto electrónico no era conocido.

Todos los espectros siguen el mismo patrón de fragmentación general. Sin embargo, muestran diferencias notables que es interesante analizar detalladamente.

En las tablas 8 y 9 se presentan los fragmentos, tanto de los complejos macrocíclicos, como de los derivados del ligante abierto, con su abundancia relativa (a.r.). Los valores de la relación masa/carga (m/e) anotados corresponden a los calculados para los isótopos más abundantes.

En los esquemas VI y VIII se muestran los posibles patrones de fragmentación generales para todos los compuestos. La asignación de los fragmentos que contienen metal se basó en el correspondiente patrón isotópico.

Los mecanismos probables de fragmentación que siguen todos los complejos se muestran en los esquemas correspondientes. Sin embargo, para llegar a ciertos fragmentos, existen diferentes vías para los diferentes metales. Las diferencias y semejanzas son discutidas a continuación detalladamente.

2. COMPLEJOS MACROCICLICOS Y SU LIGANTE LIBRE

Todos los espectros presentan el fragmento correspondiente al ión molecular M^+ , lo cual es muy característico de macrociclos⁽⁶⁴⁾. Este ión y el fragmento correspondiente a la molécula entera menos un metilo $[M-15]^+$, son los fragmentos con mayor abundancia relativa para todos los complejos. Igual

TABLA 8. FRAGMENTOS IMPORTANTES CON SU ABUNDANCIA RELATIVA Y LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS IONES DE LOS ESPECTROS DE MASAS DE LOS COMPUESTOS MACROCICLICOS DADMTAM

Fragmento	Estructura Propuesta*	M=H ₂		Ni		Pd		Fe		Cu	
		a.r.	m/e	a.r.	m/e	a.r.	m/e	a.r.	m/e	a.r.	m/e
M ⁺	M ⁺	68	304	98.9	360	88.8	408	100	358	100	365
M-15	A	12	289	100	345	100	393	18	343	14.3	350
M-28								11	330		
M-29										4.5	336
M-43	B	19	261	8	317	4.2	365	9	315	3.3	322
M-58										1.9	307
M-metal	L-2H			3	302			5	302		
M-70								6	288		
M-71										2.6	294
M-86	M-2a			10	274	4.5	322	2	272	1.3	279
M-113							295				
M-137	C			0.5	223	0.7	271				
M-138										3.8	227
M-151	D			0.8	209	0.75	257				
M-152										6.5	213
M-153								6.2	205		
M-164										8	201
M-165	E	71	139	2	195	1.1	243	7.5	193		
M-179	F	35	125	2.4	181	1.2	229	18	179		
M-180										12	185
M-194								17.5	164		
M-220						1.25	188			4.4	145
M-221								10	137		
M-222	G			3	138						
M-245						1.4	163				
M-246	H										
M-247				3	113						
M-248								9	110		
M-249										5.1	116
M-259						5	149				
M-260								12	98		
M-261	I			5.2	9.9					11.1	104
M-273	J			2.2	87	1.6	135	3.8	85	5	92
M-275	K			4.7	85			11	83	6	90
180	b	20	180	5.5	180	0.2	180	10	180	0.6	180
165	c	28	165	14.8	165	2.4	165			10.5	167
151	d	59	151	5.5	151	2.6	151	23.4	164	9.4	165
137	e		138					9.2	150		
124	g	83.6	124	3	137	2.6	137	10	137	9.4	137
				3	126						
						4.8	123	11.5	123	2.3	124
		52	110							10	122
				5.5	99			9.5	110		
								13	98		
		30	94					10.8	95		
				4.5	85					10.6	94
	í	80	82			1.7	82				
		32	80			0.7	80	8.4	80	12.25	80
		41	71	4.5	71						
	metal							27.4	74		
		15	53	2.6	58			15	56	9.25	63
				2.3	44						
43	a	100	43	4.5	43	1.4	43	18	43	11.5	43

(* Ver Esquema VI

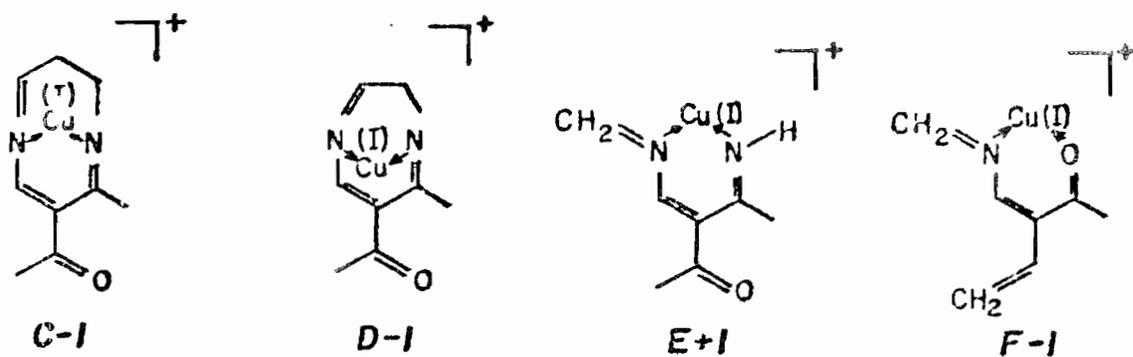
mente, el fragmento correspondiente al ión acetilo a se observa en todos los espectros. Su a.r. tiene un valor relativamente bajo para los complejos, pero es el fragmento con 100% de abundancia para el ligante.

La ausencia de otros picos de abundancia comparable para los espectros de los complejos de níquel, paladio y cobre sugieren que estos complejos son bastante estables bajo las condiciones de impacto electrónico. En el caso del complejo de hierro se observan picos de menor valor m/e con mayor a.r. Los fragmentos de mayor intensidad en el espectro del ligante libre corresponden, además del ión acetilo a , a los iones g , $f + 2$, e y E , los cuales corresponden a fragmentos de menor m/e que la mitad del macrociclo.

Para poder detectar otros fragmentos importantes se corrieron los espectros con una ampliación de sensibilidad hasta 16 veces el original. Estos fragmentos son similares para todos los espectros con ciertas diferencias, debidas principalmente a migraciones de hidrógeno.

Algunos iones pueden formarse por medio de diferentes mecanismos de fragmentación. Los fragmentos metálicos C a G y los fragmentos sin metal c a h se pueden formar directamente de M^+ o por rupturas consecutivas de B y b respectivamente. El espectro del complejo de hierro no presenta los fragmentos C y D , por lo que es probable que los fragmentos E y F provengan directamente de M^+ .

El espectro de cobre presenta los picos correspondientes a $[C-1]^+$, $[D-1]^+$, $[E+1]^+$ y $[F-1]^+$, los cuales se pueden explicar como resultado de la reducción del cobre (II) a cobre (I). Estos fragmentos se muestran en el esquema VII. Este



Esquema VII.- Estructura iónica propuesta para los fragmentos del complejo DADMTACu.

proceso se ve favorecido por la mayor accesibilidad electrónica del ligante como se ha hecho notar anteriormente en complejos de cobre de bases de Schiff ⁽⁶⁵⁾.

El fragmento *G* solamente se presenta en el complejo de níquel y se encuentra $[G+1]^+$ para el complejo de hierro. Este también presenta migraciones de hidrógeno en los iones $[c-1]^+$ y $[d-1]^+$. El fragmento *g* solamente aparece en el espectro del ligante libre y en el del cobre.

En los espectros de los complejos encontramos que existe un fragmento correspondiente a la pérdida de los dos carbonilos del exterior del macrociclo. Este pico está ausente en el espectro del ligante libre. Para que esta fragmentación suceda, se requiere la reducción del metal. En la literatura se encuentra que generalmente para los complejos macrocíclicos se observa un pico correspondiente a iones moleculares con doble carga M^{+2} ⁽⁶⁶⁾. Sin embargo, este fragmento no está presente en los espectros de los complejos aquí estudiados.

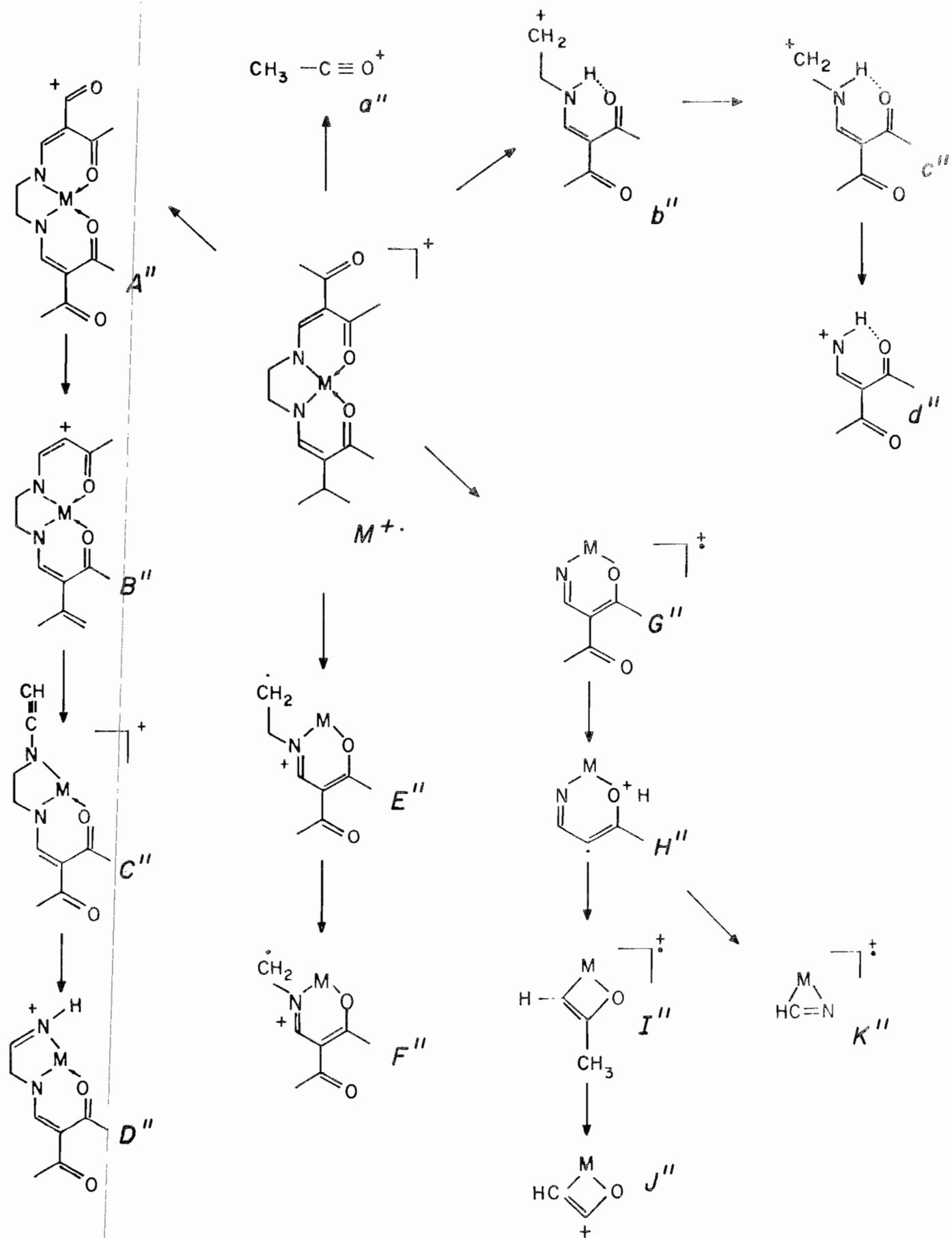
En todos los espectros de las dos series de complejos se encontraron los picos correspondientes al metal libre. Sin embargo, el fragmento correspondiente al ligante libre aparece únicamente en los espectros de los complejos de níquel y hierro, con una abundancia relativa muy baja. Esto hace suponer que el metal no se desprende del ión molecular, sino que es producto de fragmentaciones de un ión con contenido metálico de menor m/e . Los fragmentos C, D, E o F pueden romper su unión al metal dando los fragmentos c, d, e, y g, respectivamente y al metal.

3. COMPLEJOS ABIERTOS Y SU LIGANTE LIBRE

Al igual que la serie de los complejos macrocíclicos, el ligante abierto y sus complejos siguen un patrón de fragmentación general (Esquema VIII y tabla 9).

Todos los espectros excepto el del complejo de platino, presentan al ión molecular M^+ y al fragmento A' originado por el desprendimiento de un grupo metilo. Estos picos tienen la mayor intensidad relativa para los complejos de níquel, paladio y cobalto.

Para el caso del platino, el ión molecular M^+ correspondería al platino coordinado al ligante y a dos átomos de cloro ($DADMDAPtCl_2$) $m/e=543$. Sin embargo este pico no se observa en el espectro probablemente debido a que el enlace platino-cloro es el más lábil del complejo y se rompe antes de que el ión molecular sea registrado por el instrumento, como se ha observado en complejos de Rodio e Iridio con cloro⁽⁷³⁾. El fragmento con mayor a.r. se encuentra en el ión correspondiente al grupo acetilo a', el cual también aparece en los demás espectros pero con abundancia relativa menor.



Esquema VIII.- Estructura iónica propuesta para los fragmentos de los compuestos no cíclicos.

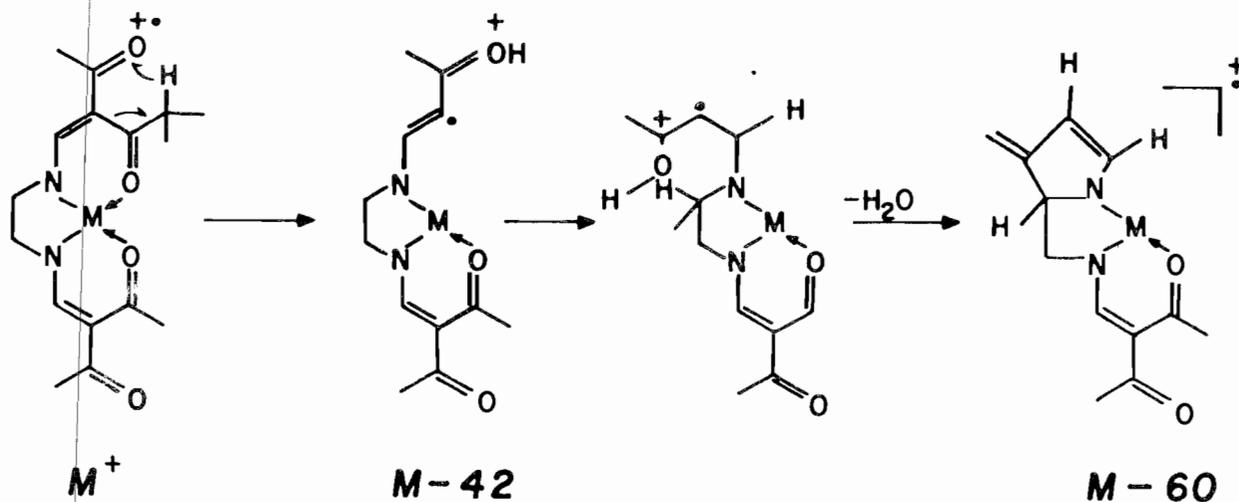
TABLA 9. FRAGMENTOS IMPORTANTES CON SU ABUNDANCIA RELATIVA Y LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS IONES DE LOS COMPUESTOS ACICLICOS

Fragmento	Estructura Propuesta*	M-H ₂		Ni		Pd		Pt		Cu		Co	
		% a.r.	m/e	% a.r.	m/e	% a.r.	m/e	% a.r.	m/e	% a.r.	m/e	% a.r.	m/e
M ⁺⁺	M ⁺⁺	10	280	59.9	336	77.1	384	41.8	473	100	341	100	337
M-15	A'	0.6	265	100	321	97.9	369	53.2	458	1.5	326	65.5	322
M-18		1.25	262							2	323		
M-42								24	431	5.8	299		
M-43	B'	10.6	237	5	293	4	341					9.3	294
M-57						2	327	29	416			2.2	280
M-60								4.3	413	8.5	281		
M-71										2	270	3.8	266
M-78										3.8	263		
M-85		1.0	195			1.3	299						
M-86	C'			1.5	250	1.5	298	8.5	387	5.5	255		
M-96		2.25	184										
M-97								3	374				
M-99		2.9	181										
M-100		2.6	180					4	373	7	241		
M-102										8.15	239		
M-103						2	281						
M-110										1.75	231		
M-111				2.5	225							2.5	226
M-114								7	359				
M-125	D'	4.3	155	3	211					8.8	216	2	212
M-127		15	153	3	209			5	346			2	210
M-139	E'			26	197	18	245			37.7	202	5.25	198
M-140								3.5	333				
M-153	F'			14	183					29.4	188	30.7	184
M-154						17	230	4.5	319				
M-157										12	184		
M-168				7	168	3.5	216	5.5	305	8	173	5.25	169
M-180						8	204						
M-181										13.8	160		
M-182				15	154								
M-183								7.5	290	10	158		
M-194												7.5	143
M-195	G'			9.5	141	4	189			7.7	146	7.0	142
M-196		7.4	84										
M-197								7	276				
M-203													
M-209						12.5	175					7	128
M-210										17	131		
M-211													
M-222				9.8	114							8.5	115
M-224								11.8	249				
M-236								9.5	237	6.25	105		
M-237	H'			12	99	4.5	147			4	104	9.5	100
M-238												8.7	99
M-251	I'			11	85			10.5	235			9.5	86
M-265								28	222	12	90		
M-291								7.4	208				
								8.3	182				
		4.3	155					3.5	155				
	b'			16.5	154					5.5	154		
		15	153			8	151					10.3	153
				9	141								
	c'	35	140			4.5	140	13.5	140			2.5	140
										12.3	138	7	128
	d'	100	126	11	126	1.5	126	3.25	126			4.5	126
										28.5	124		
		60.8	122										
		9.8	112										
		5.25	110					4.5	110	8.7	96		
		7.37	95										
				10.5	85								
		7.4	84										
								17.5	83				
		6.12	82			8	82			9.9	82	1.7	82
		8.62	80							2.7	80	2	80
												5.7	74
		11	69					11.25	69				
M-L	metal			9	58	1	106			14.3	63	12.3	59
								20	54				
	a'	30.43	43	18.5	43	7	43	100	43	22	43	16.3	43
	C=O									6	32		
	H ₂ O									15	28		
										1	18		

(* Ver Esquema VII1

El espectro del complejo de cobre tiene al ión molecular con 100% a.r. y el siguiente pico en intensidad es el ión F' que corresponde al ión molecular menos la mitad del ligante $[M + \frac{1}{2}L]^+$.

En los espectros de los complejos de cobre y platino se encuentra un fragmento con $m/e = M-42$, en lugar de $M-43$ que correspondería a la molécula menos el acetilo. Este fragmento se puede explicar con el patrón de fragmentación mostrado en el esquema IX. El ión con $m/e = 42$ puede atribuirse al grupo carbonilo coordinado al metal con la pérdida de un átomo de hidrógeno, el cual ha sido asociado al oxígeno del carbonilo libre. Este mecanismo también explica la abundancia relativamente baja del ión $[M-15]^+$ para el complejo de cobre, así como la presencia del fragmento con $m/e = M-60$. Este fragmento correspondería a la pérdida de una molécula de agua producida cuando el hidrógeno forma un grupo metileno, que al encontrarse demasiado cerca del oxígeno sufre una transposición de acuerdo al mecanis-



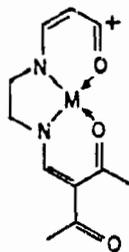
Esquema IX.- Rearreglo de Mc. Lafferty para la formación de los fragmentos $M-42$ y $M-60$ en los complejos abiertos de cobre y platino.

mo propuesto por Mc Lafferty ⁽⁶⁷⁾.

Este comportamiento puede deberse al hecho de que en los complejos de cobre y platino el carbonilo coordinado está más cerca al no coordinado, debido al tamaño mayor de los iones de cobre y platino. Otra explicación puede ser la baja afinidad de estos metales para coordinarse con el oxígeno. En los espectros de los complejos macrocíclicos no se observa ningún fragmento correspondiente a $m/e = M-42$ ó $m/e = M-60$, corroborando la explicación dada para la formación de estos iones en los espectros de los complejos abiertos de cobre y platino.

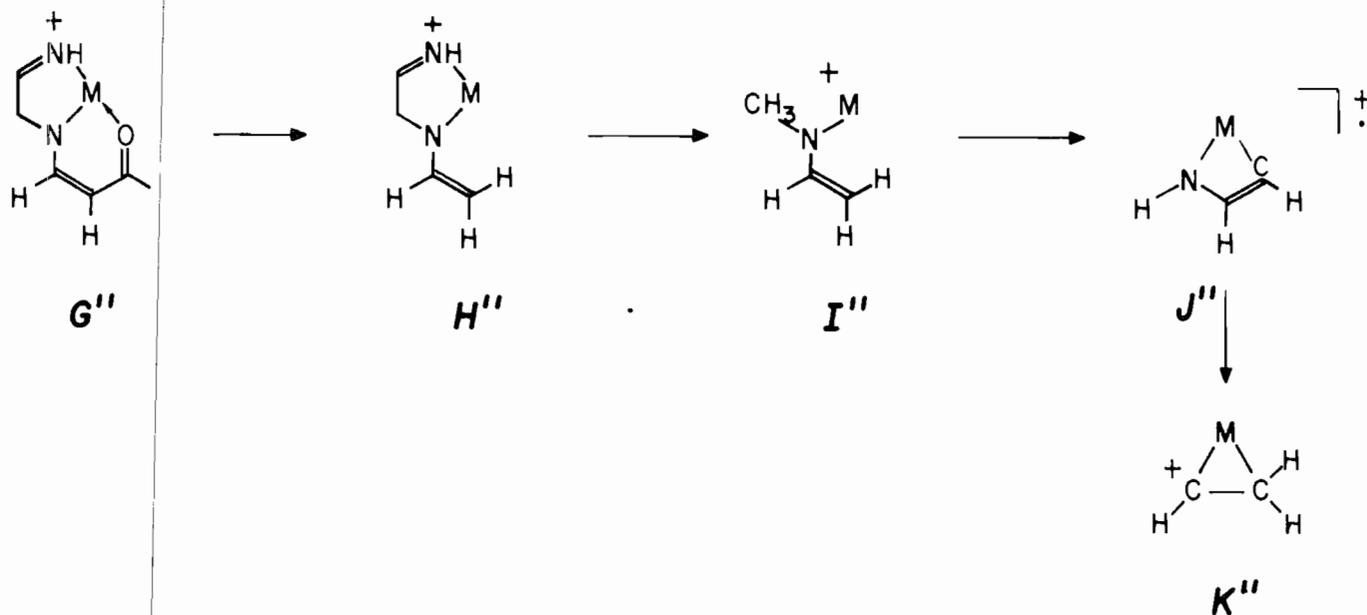
El patrón de fragmentación general muestra un rompimiento continuo del esqueleto del ligante hasta llegar al fragmento que contiene al átomo de metal, formando un anillo de 5 miembros (G'). En el espectro de cobalto, este fragmento es el tercero en intensidad relativa. En los espectros de níquel y paladio el tercer sitio es ocupado por el fragmento que contiene al metal coordinado a la mitad del ligante (E'). La estabilidad de estos fragmentos en el espectrómetro de masas se puede relacionar con la deslocalización electrónica del anillo formado.

En contraste, el espectro del complejo de platino tiene un pico de abundancia relativa importante a $m/e = 416$ con 29.3 a.r., el cual puede ser formado con la pérdida de un metilo del fragmento $[M-42]^+$ con rearreglo de hidrógeno. A este pico se le ha asignado la siguiente composición:



También tiene otro pico con abundancia relativa = 28 a $m/e = 222$, correspondiendo al pico K' que sólo puede ser explicado si se considera como un anillo de tres miembros.

La fragmentación subsecuente para la formación de los iones G' a K' puede seguir dos rutas diferentes: la mostrada en el esquema VIII (ruta 1), o la del esquema X de G'' a K'' (ruta 2). Debido a que los iones involucrados en ambos patrones tienen la misma relación m/e , es difícil determinar cuál es el correcto. La ruta 1 parece ser consecuencia directa del fragmento F' pero estos fragmentos son iones con número impar de electrones, lo cual es poco usual para valores bajos de m/e . Por el contrario, la ruta 2 contiene iones con número par de electrones y el fragmento G'' puede formarse por ruptura del fragmento C' .



Esquema X .- Estructura iónica alterna propuesta para los fragmentos G'' a K'' .

Los espectros de los complejos abiertos, en contraste con los de los cerrados, tienen picos con una relación m/e de bajo valor con mayor intensidad. Esto se observa principalmente en el espectro del complejo de cobre, en donde los fragmentos sin metal tienen mayor a.r. que los correspondientes en los espectros de los otros complejos metálicos.

El espectro del ligante libre muestra esencialmente el mismo patrón de fragmentación que los complejos. Sin embargo, las abundancias relativas de los picos son diferentes. En este caso, el fragmento de mayor intensidad corresponde a la mitad de la molécula. Otra diferencia notable es que los fragmentos con valor pequeño de m/e tienen mayor abundancia relativa que en los complejos.

Estos hechos nos sugieren que los complejos macrocíclicos son más estables que los correspondientes complejos abiertos y que los complejos metálicos son más estables que los ligantes libres, lo cual está de acuerdo con lo postulado como efecto quelato y como efecto macrocíclico.

V. PARTE EXPERIMENTAL

1. SINTESIS

Los complejos obtenidos se muestran en la figura 22 . Todas las sales metálicas y reactivos orgánicos fueron de grado reactivo. Los disolventes utilizados se destilaron antes de usarse. Los complejos metálicos se prepararon de manera análoga a los complejos de Ni y Cu previamente sintetizados (⁴⁶).

A. Complejos abiertos

- a) 2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,10-dionato DADMDAH₂

El ligante se preparó de acuerdo al método previamente utilizado (³⁷).

- b) 2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,10-dionato de cobalto (II) trihidratado DADMDACo·3H₂O
En un matraz de fondo redondo, de 250 ml. de tres bocas con adaptación a un refrigerante de agua, un embudo de adición y entrada para atmósfera de nitrógeno, se colocaron 0.428 g (1.5 m mol) del ligante DADMDAH₂ previamente disuelto en DMSO. Se purgó el sistema por 20 minutos con nitrógeno, La solución se llevó a ebullición y se agregaron 0.378 g (1.5 m mol) de acetato de cobalto tetrahidratado, previamente disueltos en 50 ml. de DMSO. La solución café se agitó y calentó por 20 minutos, al cabo de ese tiempo el disolvente se destiló al vacío. El producto, un polvo café, se recolectó y recristalizó en etanol. Rendimiento: 78%.

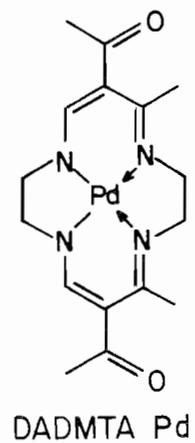
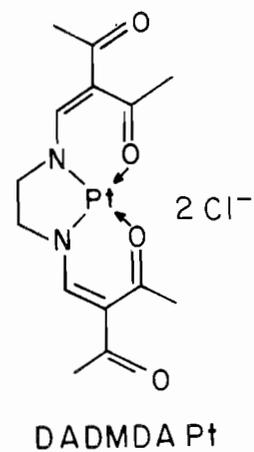
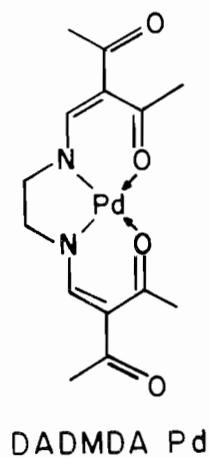
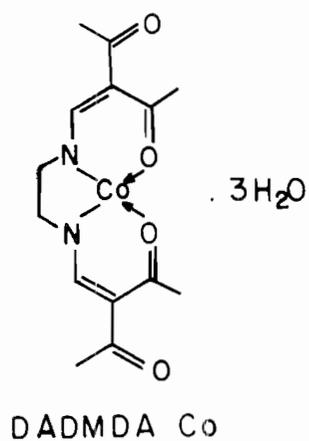


Fig. 22.- Complejos sintetizados.

Análisis para $C_{14}H_{24}N_2O_7Co$:

Calculado: C, 42.42%; H, 5.3%; N, 7.09%; Co, 14.89%

Encontrado: C, 42.35%; H, 5.03%; H, 6.92%; Co, 15.3%

Espectrometría de masas para $C_{14}H_{18}N_2O_4Co$;

m/e calculado = 337

m/e encontrado = 337

- c) 2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,10-dionato de paladio (II), DADMDAPd (II)

En un matraz de una boca, de fondo redondo de 100 ml. equipado con un refrigerante de agua, se colocaron 0.219 g (1.2 m mol) de $PdCl_2$ disueltos en 20 ml. de agua. La solución se llevó a ebullición y se agregaron 0.341 g (1.2 m mol) del ligante DADMDAH₂ disueltos en 10 ml de agua caliente. La solución se agitó por 15 minutos, se enfrió y los cristales amarillos se recolectaron por filtración al vacío, lavándose con etanol frío y agua. El producto se recristalizó en etanol. Rendimiento: 89%

Análisis para $C_{14}H_{18}N_2O_4Pd$:

Calculado: C, 43.75%; H, 4.68%; N, 7.29%

Encontrado: C, 43.53%; H, 4.64%; N, 7.24%

Espectrometría de masas:

m/e calculado = 384

m/e encontrado = 384

- d) Dicloro-2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,10-dionato de platino (IV), DADMDAPt(IV).Cl₂

En un matraz erlenmeyer de 50 ml. se colocaron - -
0.0343 g (0.08 m mol) de K_2PtCl_4 disueltos en 5 ml.
de agua. La solución se calentó, se agregaron - -
0.0231 g (0.08 m mol) del ligante DADMDAH₂ disueltos
en 10 ml. de agua. La solución se agitó por un pe-
ríodo de aproximadamente 8 semanas e hasta que el es-
pectro en el infrarrojo fuera el esperado.
El producto se filtró y lavó con agua y etanol. Ren-
dimiento: 65%

Análisis para $C_{14}H_{18}N_2O_4PtCl_2$:

Calculado: C, 30.88%; H, 3.67%; N, 5.14%

Encontrado: C, 30.69%; H, 3.27%; N, 5.24%

Espectrometría de masas para $C_{14}H_{18}N_2O_4Pt$:

m/e calculado = 473

m/e encontrado = 473

- e) 2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,
10-dionato de níquel (II) DADMDANi

Este complejo se preparó de acuerdo al método previa-
mente utilizado (37).

- f) 2,9-diacetil-1,10-dimetil-4,7-diazadeca-2,8-dieno-1,
10-dionato de cobre (II) DADMDACu

Este complejo se preparó de acuerdo al método previa-
mente utilizado (37).

B. Complejos macrocíclicos

- a) 6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraenato de hierro (II) DADMTAFe (II)

A un matraz de fondo redondo de dos bocas, equipado con un refrigerante de agua y una entrada para nitrógeno se agregaron 0.392 g (1.4 m mol) del ligante en etanol deaerado. La solución se calentó a ebullición y se agregaron 0.357 g de perclorato de hierro (1.4 m mol) en etanol. La solución se agitó y se agregaron 0.05 g (1.4 m mol) de NaOH en etanol. La solución se mantuvo a reflujo con agitación por un período de 72 horas. Al cabo de ese tiempo se agregaron 0.94 ml. (14 m mol) de etilendiamina y la solución continuó a reflujo por 24 horas más. La solución se enfrió y se recolectó un polvo verde, el cual se recristalizó de acetona-etanol. Rendimiento: 32.5%

Análisis para $C_{16}H_{22}N_4O_2Fe$:

Calculado: C, 53.63%; H, 6.14%; N, 15.64%

Encontrado: C, 52.04%; H, 7.60%; N, 15.17%

Espectrometría de masas

m/e calculado = 358

m/e encontrado = 358

- b) 6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraenato de paladio (II) DADMTAPd (II)
En un matraz de 100 ml. de fondo redondo, con dos bocas, equipado con un refrigerante de hielo seco y una

entrada de gas nitrógeno, se colocaron 0.192 g. (0.50 m mol.) del complejo DADMDAPd (II) disuelto en THF. El matraz se purgó por 20 minutos con nitrógeno. La solución se calentó a reflujo y se agregaron 0.337 ml. (5.0 m mol) de etilendiamina. La mezcla se continuó calentando con agitación por un período de 20 minutos. El producto amarillo verdoso se filtró y recristalizó en etanol. Rendimiento basado en el complejo abierto: 87%

Análisis para $C_{16}H_{22}N_4O_2Pd$:

Calculado: C, 47.05%; H, 5.39%; N, 13.72%

Encontrado: C, 46.73%; H, 5.36%; N, 13.47%

Espectrometría de masas:

m/e calculado = 408

m/e encontrado = 408

- c) 6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraenato de níquel (II) DADMTANI (I)
Este complejo se preparó de acuerdo al método previamente utilizado ⁽³⁷⁾.
- d) 6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraenato de cobre (II) DADMTACu (II)
Este complejo se preparó de acuerdo al método previamente utilizado ⁽³⁷⁾.
- e) 6,13-diacetil-4,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,12,14-tetraenato, DADMTAH₂
Este ligante se preparó de acuerdo al método previa-

mente utilizado (37).

C. DADMTANi-TCNQ

El complejo DADMTANi-TCNQ se preparó mezclando soluciones equimolares del complejo de níquel y de TCNQ en cloroformo. La solución resultante se enfrió y el precipitado se aisló por filtración.

Los cristales del complejo adecuados para su estudio - cristalográfico, se prepararon de acuerdo al método de difusión líquida (68). Se colocó una solución en cloroformo del complejo DADMTANi-TCNQ en un tubo de ensayo y se agregó gota a gota hexano. Se tapó el tubo y se dejó reposando por cinco días o hasta que se formaron los cristales negros del complejo, los cuales se recolectaron por filtración.

2. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS

A. Análisis elemental

Los análisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y cobalto se realizaron por los servicios de análisis químicos de la Universidad de California en Berkeley, Ca.

B. Espectros de Infrarrojo

Los espectros de midieron en el rango de 4000 a - -

200 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 283 B, utilizando pastillas de KBr y suspensiones de nujol sobre ventanas de CsI.

C. Espectros de resonancia magnética nuclear protónica

Los espectros de RMN protónica se obtuvieron en un - espectrómetro Varian FT-80A utilizando tetrametilsilano como estandar. Los disolventes utilizados fueron piridina deuterada para el complejo del platino y cloroformo deuterado para los complejos de paladio.

D. Espectros electrónicos

Los espectros en la región visible-ultravioleta de - soluciones etanólicas de los complejos se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552, usando cel - das de cuarzo de 1 cm.

E. Termogravimetría

Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo - en un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer, mo - delo TGS-2 con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto, desde 30°C hasta 700°C .

F. Espectros de masas.

Los espectros de masas se obtuvieron utilizando un - espectrómetro de masas Hewlett-Packard, modelo 5985-B,

utilizando el método de introducción directa. Los espectros se obtuvieron a una temperatura de la cámara de ionización de 190°C con una energía de ionización electrónica de 70eV.

G. Rayos X en polvos

Los espectros de rayos X se obtuvieron en un difractor Siemens D-500 con radiación Cu-K α .

H. Conductividad molar

La conductividad eléctrica de soluciones de los complejos DADMDAPd, DADMDACo·3H₂O, DADMTAPd y DADMDACo·en·2.5 H₂O, se midieron utilizando un puente para conductividad Beckman RC-20 y de una celda para conductividad con una constante de 0.1 cm⁻¹. Las conductividades se midieron a 25° en soluciones etanólicas de aproximadamente 10⁻³ M.

I. Susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza tipo Gouy diseñada localmente, y fueron hechas a temperatura ambiente.

J. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los complejos se midió

en cristales sencillos y en pastillas comprimidas -- cuando no se obtuvieron cristales suficientemente grandes para efectuar estas mediciones.

Se hicieron por el método de dos contactos, utilizando alambres de platino como electrodos y pintura -- "Electrodag =502" de Acheson Colloids Co., Port Huron, Michigan, como pintura de contacto. Se utilizó un multímetro digital Kikusui, modelo 1505.

Los valores de la conductividad eléctrica de los complejos obtenidos son extremadamente bajos ($<10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) indicando que todos ellos tienen características de materiales aislantes.

Estos resultados no tienen ningún significado importante para los propósitos de este trabajo, por lo tanto no se mencionan anteriormente.

K. Difracción de rayos X en monocristal

Para la obtención de la estructura molecular y cristalina del complejo DADMTANI-TCNQ se empleó un cristal con dimensiones 0.15 x 0.23 x 0.44 mm. Se utilizó un difractómetro Nicolet R3 de cuatro círculos -- con radiación de $\text{MoK}\alpha$ monocromada con grafito. Los parámetros de la red se obtuvieron de 25 reflexiones centradas en la máquina con $6.4 < 2\theta < 23.9^\circ$, 1886 reflexiones con $3 < 2\theta < 45^\circ$ para dos octantes, 1405 independientes con $I > 2.5a(I)$, el intervalo del índice fue de h 0-8, k 0-16, l ± 15 , el modo de barrido ω , -- con velocidad variable y amplitud $1.0^\circ(\theta)$, dos reflexiones estandar detectadas cada 50 mediciones corrección L_p , corrección de absorción empírica basada en las mediciones de intensidad de reflexión a --

diferentes ángulos azimutales con $\mu r=0.7$.

La estructura se resolvió por el método del átomo pesado. La refinación de los mínimos cuadrados para todos los átomos excepto los hidrógenos, se trató anisotrópicamente y para los átomos de hidrógeno unidos a carbono con un factor de temperatura isotrópico fijo $U=0.06\text{\AA}^2$. El mapa final de diferencia Fourier no reveló características anómalas.

R final = 0.045 y $\omega R = 0.055$. Los factores de dispersión se obtuvieron de las tablas internacionales de cristalografía de Rayos X, 1974. El parámetro de extensión isotrópica es $X = 0.00187$. Todos los cálculos se realizaron en una computadora Nova 4 y las gráficas en un graficador Tektronix con el sistema SHELXTL de programas.

C O N C L U S I O N E S

Como una continuación de los estudios de sistemas de baja dimensión, se sintetizó el complejo DADMTANi-TCNQ y se determinó su estructura cristalina y molecular. Las moléculas en el cristal se acomodan alternadamente formando pilas infinitas, la distancia entre las moléculas de una pila es de 3.54 Å. Esta distancia indica que las interacciones entre las moléculas son fundamentalmente a través de fuerzas de Van der Waals lo cual está de acuerdo con el bajo valor obtenido de la conductividad eléctrica ($10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Para continuar con estos estudios se tiene planeado obtener otros sistemas formados por TCNQ y complejos inorgánicos, ya que la mayoría de los sistemas con TCNQ que se encuentran reportados en la literatura son básicamente orgánicos. Asimismo, se sintetizarán complejos en los cuales la molécula de TCNQ no sea neutra pues se conoce que ese tipo de sistemas presenta alta conductividad eléctrica ⁽⁶⁹⁾.

Las reacciones de formación de los complejos DADMDAM y DADMTAM eran conocidas solamente para $M=\text{Ni}$ y Cu ⁽³⁷⁾. Se estudiaron estas reacciones para $M=\text{Fe}$, Co , Pd y Pt con objeto de conocer la influencia del metal en la primera reacción de acomplejamiento y la actuación de éste como metal templante en la segunda reacción. Se encontró que el ión paladio(II) se comporta de manera semejante a los iones Ni(II) y Cu(II) y que los complejos obtenidos son análogos a los de Cu y Ni . En particular se observó que el complejo DADMDAPd tiene la misma forma de cristalización que el análogo de níquel como lo muestran los patrones de difracción de rayos X en polvos. El cobalto(II) forma el complejo abierto trihidratado y la formación del complejo macrocíclico no se lleva a cabo; se aísla un producto que puede ser un intermediario

según se desprende del mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo análogo de níquel ⁽⁵⁴⁾. Por el contrario, el complejo abierto de hierro no se forma, probablemente debido a la tendencia del ión Fe(II) a formar complejos cerrados, pero sí se aísla el complejo cerrado, el cual es difícil purificar debido a la posible descomposición simultánea a óxidos de hierro. El platino(II) se oxida al reaccionar con el ligante DADMDAH₂ y se forma el complejo con dos cloros coordinados. La reacción de formación del complejo macrocíclico no se lleva a cabo, seguramente por la ocupación de los sitios axiales del metal por los cloros. Estos sitios son necesarios para que se forme el complejo macrocíclico según el mecanismo propuesto por Funke ⁽⁵⁴⁾. Se necesita más información sobre estos complejos para poder establecer un nuevo mecanismo de la reacción o corroborar el propuesto por Funke.

Durante el estudio comparativo que se llevó a cabo de los espectros de masas de los complejos sintetizados, de los análogos de cobre, níquel y de los ligantes libres se observó que agrupados en compuestos abiertos y cerrados se encuentran semejanzas en los patrones de fragmentación de los componentes de cada grupo, así como entre los dos grupos.

Se observaron también diferencias entre el ligante y los complejos, así como entre ellos mismos y entre las dos series de complejos, concluyéndose lo siguiente: Dentro de cada serie los compuestos siguen descomposiciones similares las cuales se pueden agrupar en un patrón de fragmentación general para cada una, pudiéndose proponer estructuras para los fragmentos observados en los espectros en base a la relación isotópica del contenido metálico y al posible patrón de fragmentación que pueden presentar. Bajo las condiciones del impac

to electrónico, los complejos cerrados son más estables que los abiertos, y los complejos en sí son más estables que los ligantes. El complejo de cobre cerrado presenta cierta preferencia a reducirse y formar fragmentos diferentes en una unidad m/e que los complejos análogos. Los complejos abiertos de Cu y Pt presentan una fragmentación diferente a los demás complejos de la serie, lo cual se puede explicar debido a la baja afinidad de estos metales por el oxígeno.

R E F E R E N C I A S

1. a) J.S. Miller Ed., "Extended Linear Chain Compounds", Plenum Press, Nueva York (1982).
 b) J.R. Ferraro, Coord. Chem. Rev., 43, 205 (1982).
 c) J.S. Miller y A.J. Epstein, Prog. Inorg. Chem., 20, 1, (1976).
 d) H.J. Keller Ed. "Low Dimensional Cooperative Phenomena" Plenum Press, Nueva York (1975).
 d) T.W. Thomas y A. E. Underhill, Chem. Soc. Rev., 1, 99 (1972).
2. a) W.A. Little, Phys. Rev. (A), 134, 141b (1964).
 b) W.A. Little, Sci. Amer., 212, 21 (1965).
3. a) H.J. Keller Ed. "Chemistry and Physics of 1 D-Metals", Plenum Press, Nueva York (1977).
 b) T.D. Schultz en "The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids". L. Alcacer editor, D. Reidel Publis. Comp. Dordrecht, p.1, (1980).
4. A. Diaz, Chemica Scripta, 17, 145 (1981).
5. R.H. Baughman, D.M. Ivory, G.G. Miller, L.W. Shacklette y R.R. Chance "Proceedings Symp. Design Inorg. Org. Mat. Tech. Importance". Kyoto, Japan, P. 59 (1979).
6. C.K. Chian, M.A. Droy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978).
7. Y.W. Park, Ma. A. Droy, C.K. Chiang, A.G. Mac Diarmid, A.J. Heeger, H. Shirakawa y S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 17, 195 (1979).

8. C.M. Mikulski, P. J. Russe, M.S. Saran, A.G. Mac Diarmid, A.F. Garito y A.J. Heeger, J. Am. Chem. Soc., 97, 6358 (1975).
9. R.L. Greene, G.B. Street y L.J. Suter, Phys. Rev. Lett. 34, 577 (1975).
10. a) T.E. Phillips, T.J. Kistenmacher, J.P. Ferraris y D.O. Cowan, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 14, 471 (1973).
b) J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka y J. Peristein, J. Amer. Chem. Soc., 95, 948 (1973).
11. a) L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito y A.J. Heeger, Sol. St. Comm., 12, 1125 (1973).
b) I.F. Snchegolevy Phys. Stat. Sol. A., 12, 9 (1972).
c) V. Walatka Jr. y J.J. Perlstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15, 269 (1971).
d) W.J. Siemons, P.E. Bierstedt y R.G. Kepler, J. Chem. Phys., 39, 3523 (1963).
12. a) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault y K. Bechgaard, J. de Phys., 41, L95 (1980).
b) D. Jérôme, Chemica Scripta, 17, 13 (1981).
13. K. Bechgaard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 79, 1 (1982).
14. a) R.L. Greene, P. Haen, S.Z. Huang, E.M. Engler, M. Y. Choi y P.M. Chaikin, ibid 79, 539 (1982).
b) C.S. Jacobsen, D.B. Tanner y K. Bechgaard, ibid 79, 381 (1982).
15. W. Knop, Justus Liebig's Ann. Chem., 43, 111 (1842).
16. K. Krogmann y P. Dobel, Chem. Ber., 99, 3402, 3408 (1966).

17. a) N. Grewe y B. Muhlschlegel, Solid State Commun., 14, 231, (1974).
b) M. J. Rice y J. Bernasconi, J. Phys. F., 2, 905 (1972).
c) H.R. Zeller, Phys. Rev. Lett., 28, 1452 (1972).
18. A.E. Underhill, Chemica Scripta, 17, 179 (1981).
19. J.M. Williams y A.J. Schultz en "Molecular Metals", W. E. Hatfield Ed., Plenum Press, Nueva York, p. 337-368, (1979).
20. T.W. Thomas y A.E. Underhill, Chem. Soc. Rev., 1, 99 (1972).
21. M.J. Minot y J.H. Perlstein, Phys. Rev. Letters, 26, 371 (1971).
22. a) J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stejakevic, B.M. Hoffman y T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 99, 286 (1977).
b) T.E. Phillips y B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 99, 7734 (1977).
23. T.J. Marks, K.F. Schoch Jr. y B.R. Kundalkar, Syn.Metals, 1, 337 (1980).
24. a) O. Scheider y M. Hanack, Chem. Ber., 116, 2088 (1983).
b) Jürgen Koch y M. Hanack, Chem. Ber., 116, 2109 (1983).
25. M. Cowie, A. Gleizes, G.W. Grynkewich, D.W. Kalena, M. S. Clure, R.P. Scaringe, R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, J.A. Ibers, C.R. Kannerwurf y T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 2921 (1979).
26. J.S. Miller, Inorg. Chem., 15, 2357 (1976).

27. Y.M. Wu, S.M. Peng y H. Chang, Inorg. Nucl. Chem., 42, 839 (1980).
28. A.J. Jircitano, M.D. Timken, K.B. Mertes y J.R. Ferraro, J. Am. Chem. Soc., 101, 7661 (1979).
29. M.E. López-Morales, J.E. Bulkowski, Inorg. Chim. Acta, 54, L181 (1981).
30. a) J.E. Falk "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam (1964).
 b) K.M. Smith Ed. "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam (1975).
 c) D. Dolphin Ed. "The Porphyrins", Academic Press., Nueva York (1978).
31. a) F.H. Moser y A.L. Thomas, "Phtalocyanine Compounds", - Reinhold Publishing Corp., Nueva York (1963).
 b) F.M. Moser y A.L. Thomas, J. Chem. Ed., 41, 245 (1964).
 c) A.B.P. Lever; Adv. Inorg. Radiochem., 7, 28 (1965).
32. D.V. Stynes y B.R. James, J. Am. Chem. Soc., 96, 2733 (1974).
33. D.H. Busch, Acc. Chem. Res., 11, 392 (1978).
34. N.F. Curtis, Coord. Chem. Rev., 1, 3 (1968).
35. F.V. Lovecchio, E.S. Gore y D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 96, 3109 (1974).
36. E. Kauffmann, J.M. Lehn y J.P. Sauvage, Helv. Chim. Acta 59, 1099 (1976).
37. M.E. López-Morales, Tesis Maestría, University of Delaware (1978).
38. D.J. Danm, P. Horn, G.R. Johnson, M.G. Miles y J.D. Wilson, J. Cryst. Mol. Struct., 5, 27 (1975).

39. M.B. Inoue y M. Inoue, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 95, 183 (1983).
40. a) S.M. Peng, J.A. Ibers, M. Millar y R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 98, 8014 (1976).
b) P.W.R. Corfield, J.D. Mekren, C.J. Hipp y D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 95, 4465 (1973).
41. M. Biagini Cingi, A. Chiesi Villa, A. Gaetani Manfredotti, C. Guastini y M. Nardelli, Acta Cryst., B28, 1075 (1972).
42. a) A. Hoekstra, T. Spoelder y A. Vos, Acta Cryst. B28, 14 (1972).
b) I. Goldberg y U. Shmueli, Acta Cryst., B29, 432 (1973).
c) G.J. Ashwell, D.D.Eley, S.C. Wallwork y M.R. Willis, Proc. R. Soc. London Ser. A., 343, 461 (1975).
43. a) D.A. Lowitz, J. Chem. Phys., 46, 4698 (1967).
b) H.T. Jonkman y J. Kommandeur, Chem. Phys. Lett., 15, 496 (1972).
44. W.A. Hatfield en "Molecular Metals", NATO Conference --- Series VI Materials Science, Vol 1, New York; Plenum (1979).
45. T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips y D.O. Cowan, Acta Cryst. B30, 763 (1974).
46. a) E.J. Jäger, Z. Chem., 4, 437 (1964).
b) L. Wolf y E.G. Jäger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 346, 76 (1966).
c) E.G. Jäger, Z. Chem., 8, 30 (1968).
c) E.G. Jäger, Z. Chem. 8, 392 (1968).
e) E.G. Jäger, Z. Chem., 8, 470 (1968).

- f) E.G. Jäger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 364, 177 (1969).
47. D.G. Pillsbury y D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 98, 7836 (1976) y referencias ahí citadas.
48. C.J. Hipp y D.H. Busch, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1972, 737 (1972).
49. a) D.G. Pillsbury y D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 98, 7836 (1976).
 b) J.A. Streeky, D.G. Pillsbury y D.H. Busch, Inorg. Chem. 19, 3148 (1980).
50. a) D.H. Busch, D.J. Olszanski, J.C. Stevens, W.P. Schammel, M. Kojima, N. Heron, L.L. Zimmer, K.A. Holten y J. Mocak, J. Am. Chem. Soc., 103, 1472 (1981).
 b) D.H. Busch, S.C. Jackels, R.C. Callahan, J.J. Gryzbowski, L.L. Zimmer, M. Kojima, D.J. Olszanski, W.P. Schammel, J.C. Stevens, K.A. Holter y J. Mocak, Inorg. Chem., 20, 2834 (1981).
51. a) E.R. Boston y N.J. Rose, J. Am. Chem. Soc., 90, 6859 (1968).
 b) S.C. Jackels y N.J. Rose, Inorg. Chem., 12, 1232 (1973).
52. D.H. Busch, G.G. Christoph, L.L. Zimmer, S.C. Jackels, J.J. Gryzbowski, R.C. Callahan, M. Kojima, K.A. Holter, J. Mocak, N. Herron, M. Chavan y W.P. Schammel, J. Am. Chem. Soc., 103, 5107 (1981).
53. L.A. Funke y G.A. Melson, Inorg. Chem., 14, 306 (1975).
54. L.A. Funke, Tesis Doctoral, Michigan State University, (1976).
55. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordina-

- tion Compounds", Wiley-Interscience, Nueva York (1970).
56. F.A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" 4a. edición, pág. 776, Wiley-Interscience, Nueva York (1980).
57. a) H. Poulet, P. Delorme y J.P. Mathiew. Spectrochim. Acta 20, 1855 (1964).
b) D.M. Adams y P.J. Chantler, J. Chem. Soc. (A), 1009 (1967).
c) J.R. Briggs, C. Crocker y B.L. Shaw., Inorg. Chim. Acta, 51, 15 (1981).
58. T.G. Appleton y J.R. Hall, Inorg. Chem., 10, 1717 (1971).
59. T.G. Appleton y J.R. Hall, Inorg. Chem., 9, 1807 (1970).
60. R.D. Schannon, Acta Crystallogr, A32, 715 (1976).
61. a) A.H. Jackson, Phil. Trans. R. Soc. London; A253, 21 (1979).
b) J. Moller y T.K. With, Org. Mass Spectrom., 9, 443 (1974).
62. H.C. Hill y R.I. Reed, Tetrahedron 20, 1359 (1964).
63. a) A.W. Johnson y W.R. Overend, Chem. Comm., 13, 710 (1971).
b) H.M. Schiebel y H.R. Schulten, Tetrahedron, 35, 1191 (1979).
64. N.V. Gerbeleu y K.M. Indrichan, Zhier. Neorg. Khim., 26, 291 (1981) [Russ J. Inorg. Chem., 26, 157 (1981)].

65. M.L. Morris y R.D. Koob, Org. Mass Spectrom., 18, 306 (1983).
66. a) A.H. Jackson, Phil. Trans, R. Soc. London; A293, 21-37 (1979).
b) J. Moller and T.K. With, Org. Mass. Spectrom., 9, 443 (1974).
c) H.C. Hill y R.I. Reed, Tetrahedron, 20, 1359 (1964).
d) A.W. Johnson y W.R. Overend, Chem. Comm., 13, 710 (1971).
e) H.M. Schiebel y H.R. Schulten, Tetrahedon, 35, 1191 (1979).
67. F.W. Mc Lafferty, "Interpretation of Mass Spectra", Benjamin Hill(1967).
68. P.G. Jones, Chem. in Britain, 17, 222 (1981).
69. W. Waclawek, S.C. Wallwork, G.J. Ashwell y E.J. Chaplain Acta Cryst., C39, 131 (1983).
70. M. Biagini Cingi, A. Chiesi Villa, A. Gaetani Manfredotti, C. Guastini y M. Nardelli, Acta Cryst., B28, 1075 (1972).
71. R.A. Allman y H.E. Elmer, Chem. Ber. 101, 2522 (1968).
72. D.R. Lide, Tetrahedron, 17, 125 (1962).
73. T.R. Sharp, M.R. White, J.F. Davis y P.J. Stang, Org. Mass Spectrom., 19, 107 (1984).