



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

74/001  
W. NEBRO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

INFORME DE TRABAJO

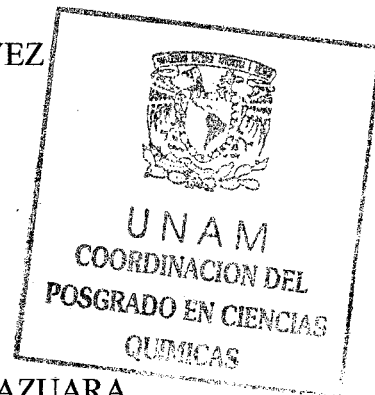
**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE Ag(I) CON EL LIGANTE TPEN**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

Q. GEORGINA TERESA HERNÁNDEZ CHÁVEZ



TUTOR: DRA. LENA RUIZ AZUARA  
AÑO: 2006





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.

# INDICE

ANTECEDENTES .....	4
HIPÓTESIS .....	5
OBJETIVO .....	5
OBJETIVO PARTICULAR .....	5
EXPERIMENTAL .....	6
MATERIALES Y MÉTODOS .....	6
SÍNTESIS DE LOS LIGANTES .....	6
TPEN .....	6
H <sub>4</sub> TPEN .....	6
SINTESIS DE LOS COMPLEJOS METALICOS .....	7
Reacciones con (H <sub>4</sub> TPEN)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	7
Reacciones con TPEN .....	8
RESULTADOS .....	8
CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES .....	8
TPEN .....	8
H <sub>4</sub> TPEN(ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	9
CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS .....	11
CONCLUSIONES .....	20
REFERENCIAS .....	20



# INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLA 1	7
TABLA 2	11
TABLA 3	12
TABLA 4	13
TABLA 5	16
TABLA 6	17
FIGURA 1	4
FIGURA 2	8
FIGURA 3	9
FIGURA 4	9
FIGURA 5	10
FIGURA 6	10
FIGURA 7	11
FIGURA 8	12
FIGURA 9	15
FIGURA 10	16
FIGURA 11	18
FIGURA 12	19
FIGURA 13	19
FIGURA 14	20



## ANTECEDENTES

En este trabajo se empleó el ligante N, N, N', N' tetrakis-(2-metilpiridil) etilendiamina (TPEN). Este ligante hexadentado, cuya estructura se muestra en la figura 1, presenta cuatro nitrógenos con propiedades ácido-base en las piridinas, cuyas constantes son (Anderegg, 1977) y dos pertenecientes al puente etilendiamina:

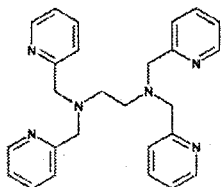


Figura 1. TPEN

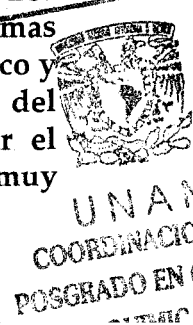
$H_4TPEN/H_3TPEN:$	$pka_1=7.19$
$H_3TPEN/H_2TPEN$	$pka_2=4.86$
$H_2TPEN/HTPEN$	$pka_3=3.35$
$HTPEN/TPEN$	$pka_4=2.95$

Los resultados de trabajos enfocados en la obtención de compuestos de TPEN con metales de transición son variados. Anderegg y colaboradores (Anderegg, 1977) reportan los valores siguientes para las constantes de estabilidad ( $20^\circ C$ ,  $I=0.1$  ( $KNO_3$ )) de los complejos de la primera y segunda serie de transición:

$TPEN + Mn^{2+}$	$Mn(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_1= 10.27$
$TPEN + Fe^{2+}$	$Fe(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_1= 14.613$
$TPEN + Co^{2+}$	$Co(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_1= 16.59$
$TPEN + Ni^{2+}$	$Ni(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_1= 21.55$
$TPEN + Cu^{2+}$	$Cu(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_1= 20.54$
$TPEN + Zn^{2+}$	$Zn(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_1= 15.58$
$TPEN + Ag^+$	$Ag(TPEN)^+$	$\log \beta_1= 11.29$
$TPEN + 2Ag^+$	$Ag_2(TPEN)^{2+}$	$\log \beta_2= 17.40$

En el trabajo de Anderegg se asume que los complejos formados son octaédricos. El caso de Cu es distinto, ya que el complejo en disolución es predominantemente pentacoordinado (bipirámide triangular), lo que explicaría la discontinuidad en la serie presentada.

Antes de la realización del trabajo aquí reportado, nuestro grupo ya había abordado el estudio de los compuestos de TPEN obtenidos con metales de la primera serie de transición. Se obtuvieron para los cationes bivalentes las estructuras por difracción de rayos X de los diferentes compuestos mononucleares (Ruiz-Ramírez; 1988). De estas, podemos mencionar el compuesto de Mn(II), que presenta una heptacoordinación de geometría bipirámide pentagonal, con una molécula de agua en la posición axial. Los complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), presentan dos formas octaédricas, una con centro de simetría y su correspondiente isómero óptico y otra sin centro de simetría, cuando el anión es perclorato. El caso del complejo de Fe(II)(tpen) es particularmente interesante, por presentar el fenómeno de entrecruzamiento de espín. Dicho fenómeno, frecuente y muy



estudiado sobre todo en complejos de Fe(II) con ligantes de campo intermedio, consiste en transiciones entre los estados de alto y bajo espín, debido a perturbaciones externas mínimas (Gütlich, 2000). Para el Cu (II), Ferrer (Ferrer-Sueta, tesis lic. 1990) demostró que se puede obtener en agua una mezcla de los compuestos mononucleares hexa y pentacoordinados, con perclorato como anión.

TPEN es un ligante que por su tamaño no se presta fácilmente a la formación de compuestos binucleares. Para la primera serie de transición, sólo se tienen reportados compuestos con Cu. En un exceso de  $\text{Cu}^{2+}$ , Ferrer (tesis lic. 1990) pudo obtener, mas no aislar como sólido, la especie binuclear de TPEN con perclorato. De acuerdo con los resultados espectrales, el compuesto aparentemente no presenta interacción entre los 2 cationes, por encontrarse puenteados por el ligante. También reporta la obtención, en disolución de acetonitrilo y un exceso de cloruros, la especie  $\text{Cu}_2\text{TPENCl}_4$ , sólido café.

Estudios más recientes (Hirayama, 1996), presentan la obtención en disolución de la especie binuclear  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TPEN})^{2+}$ , en un exceso de cloruros (fuerza iónica 0.1), con una constante de estabilidad de 26.20 (20°C,  $I=0.1$ ).

Hasta la fecha de la realización del trabajo aquí expuesto, se tenían muy pocos datos sobre compuestos de TPEN con metales de transición en segunda y tercera series, por lo que se decidió abordar el estudio de la segunda serie de transición, a través del estudio del producto de la reacción  $\text{Ag(I)} + \text{TPEN}$ .

## HIPÓTESIS

Las propiedades del ligante TPEN se verán afectadas al coordinarse a un ión metálico del segundo periodo de transición del grupo 11 favoreciendo números bajos de coordinación y dando lugar a sistemas bimetálicos.

## OBJETIVO

Abordar el estudio de la interacción de metales de la segunda serie de transición, en el caso particular de  $\text{Ag(I)}$ , con el ligante TPEN.

## OBJETIVO PARTICULAR.

Evaluar el comportamiento de la reacción entre  $\text{Ag(I)}$  y TPEN en diferentes estequiometrías, disolventes y condiciones de pH.

## EXPERIMENTAL

### MATERIALES Y METODOS

Se utilizó  $\text{AgNO}_3$  grado ACS (Merck). El TPEN fue sintetizado en el laboratorio, tanto en la forma de base libre como en la de tetraperclorato, de acuerdo con el método de Anderegg (Anderegg, 1967), con modificaciones propuestas por R. Moreno (Ferrer-Sueta, tesis lic. 1990).

Se utilizó para la neutralización y precipitación de los productos de coordinación,  $\text{HClO}_4$  0.1N en ácido acético glacial, (Merck).

Mediciones espectroscópicas. Los compuestos obtenidos se analizaron a partir de pastillas de KBr en un espectrómetro Nicolette mod. 740 FT-IR. Los espectros de H-RMN se obtuvieron en un espectrómetro Varian de 90 MHz, a cargo del departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química. El disolvente usado fue DMSO deuterado.

## SINTESIS DE LOS LIGANTES

Tanto la base libre del TPEN como su perclorato se obtienen por el método de Anderegg (Anderegg, 1967), con modificaciones propuestas por R. Moreno (Ferrer-Sueta, tesis lic. 1990).

### TPEN.

Brevemente, a una disolución de 2-clorometilpiridina (58.6 mmol) en metanol se le agregan lentamente NaOH (2 M) hasta una coloración rojo naranja. La disolución se filtra para eliminar el NaCl formado y se evapora hasta la formación de un producto rojo viscoso, que se disuelve en benceno y se filtra. A esta disolución se le agregan 14.65 mmol de etilendiamina y 2 g de NaOH en lentejas. La mezcla se deja agitando por 5 días bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  hasta la disolución de las lentejas y la formación de un precipitado blanco amarillento, que se recrystaliza de benceno-etanol. La base libre del TPEN es un polvo blanco, con punto de fusión  $112^\circ\text{C}$

### $\text{H}_4\text{TPEN}$

Cuando la disolución de las lentejas de NaOH es total en la mezcla de reacción del TPEN, esta se evapora a presión reducida y el producto se redisuelve en  $\text{HClO}_4$  2M y  $\text{NaClO}_4$  saturado, hasta la formación de cristales amarillos, que se recrystalizan de ácido perclórico. El producto es un sólido amarillo de fórmula  $\text{H}_4\text{TPEN}(\text{ClO}_4)_4$ .

## SINTESIS DE LOS COMPLEJOS METALICOS.

En la tabla 1 se muestra un resumen de todas las reacciones llevadas a cabo durante el período que cubre este reporte.

TABLA 1. Resumen de las reacciones entre AgNO<sub>3</sub> y TPEN durante el período abarcado por el presente trabajo

		H <sub>4</sub> TPEN(CIO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> pH=6	TPEN		xH <sub>4</sub> TPEN
			HClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub> + HAc	
AgNO <sub>3</sub>  1:1	GH3		GH8	GH12	x=5; GH19
				GH31.1	
	GH5			GH31.2	x=50; GH27 (GH28)
	GH18			GH32	
	GH33			GH34	
	GH35			GH34.1 (1NaCl)	
GH48					
2 AgNO <sub>3</sub>  1:2	GH36			GH29	
	GH39(HClO <sub>4</sub> +HAc)			GH30.1(GH30.2)	
	GH55			GH32.1(0.1NaCl)	
	GH56			GH32.2 (0.2NaCl)	
				GH32.3 (0.5NaCl)	
				GH32.4 (1NaCl)	
				GH37	
				GH38	
				GH40 (HAc)	
				GH41(HAc) (GH41.1)	
				GH42.1(42.2)	
				GH43.1(43.2)	
				GH44	
				GH45	
				GH46(h□)	
				GH50	
				GH51(30°C)	
				GH52 (28°C)	
				GH53(28°C)	
GH54(28°C)					
2AgCl		GH47 (EtOH, s/HClO <sub>4</sub> )			

La síntesis de ligante se realizó en las siguientes reacciones:

TPEN: GH4, GH6, GH7, GH9, GH10, GH25 (GH26)

H<sub>4</sub>TPEN(CIO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: GH11, GH13 (GH15, GH16), GH24,

TPBEN: GH14 (GH17)

Los procedimientos seguidos pueden resumirse de la siguiente manera:

Reacciones con (H<sub>4</sub>TPEN)(CIO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

Las reacciones se llevaron a cabo disolviendo en agua 0.5 mmol de AgNO<sub>3</sub> y agregando a esta disolución, el ligante previamente disuelto en agua, en proporción molar 1:1 o 2:1.

Al entrar en contacto ligante y catión, cuando la sal metálica es AgNO<sub>3</sub>, se forma en todos los casos un precipitado cristalino acicular blanco, que al contacto con la luz se oscurece a rosáceo y que descompone a 185°C.

Reacciones con TPEN.

De manera general, las reacciones se llevaron a cabo disolviendo en agua 0.5 mmol de AgNO<sub>3</sub> y agregando a esta disolución el ligante disuelto en el



mínimo de etanol, en proporción 1:1 o 2:1, molar. Para ajustar el pH a un valor de 6, se agrega gota a gota, una disolución de HClO<sub>4</sub> 0.1N en ácido acético glacial, (Merck). Al llegar al pH indicado, se forma un precipitado blanco cristalino, que al contacto con la luz se oscurece y que descompone a 185°C. Cada producto fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo y RMN.

Particularmente, las aguas madres de los compuestos denominados GH12 y GH37, obtenidos de reacciones llevadas a cabo con estequiometrías 1:1 y 2:1 respectivamente (ver tabla), dieron lugar a cristales únicos, que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X.

## RESULTADOS

### CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES.

#### TPEN

La base libre del TPEN es un polvo blanco, con punto de fusión 112°C. De su espectro de infrarrojo destacan las bandas características de piridina: el doblamiento de C-H fuera del plano a 760 cm<sup>-1</sup>, cuatro bandas en la región 1400-1600 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con el estiramiento de C-H y las de 3200-3500, relacionadas con el estiramiento de N-H.

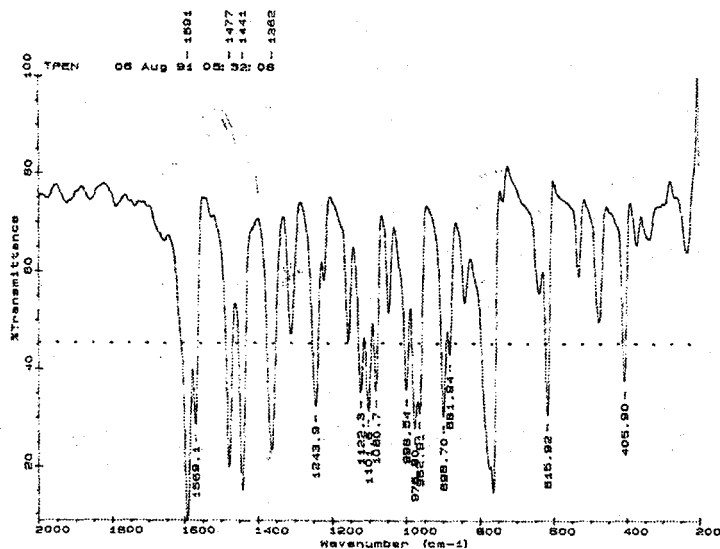


Figura 2.  
Espectro de infrarrojo para el TPEN, en la región de 2000-200 nm.

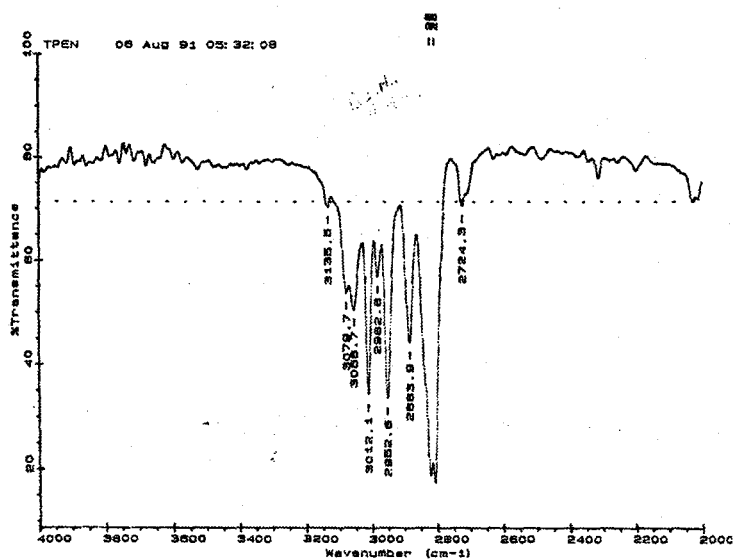


Figura 3.  
Espectro de infrarrojo  
para el TPEN, en la  
región de 4000-2000 nm.

En el espectro de RMN se observan las bandas en la zona de aromáticos (campo bajo) correspondientes a los protones del anillo piridínico, en  $\delta=7.03$ ,  $7.42$  y  $8.42$  ppm. En  $\delta=3.75$ , la señal correspondiente a la etilendiamina y a  $2.75$  ppm, los protones de los metilos sustituyentes de los anillos aromáticos.

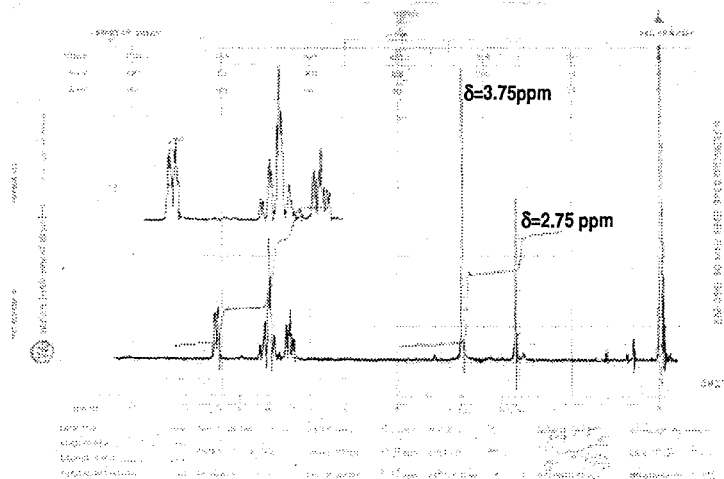


Figura 4.  
Espectro de H-RMN (90  
MHz) para el TPEN, en  
 $CDCl_3$ .

#### $H_4TPEN(CIO_4)_4$

El perclorato del TPEN se obtuvo de acuerdo al método reportado por Ferrer (Ferrer-Sueta, tesis lic. 1990). Es un producto cristalino acicular, de color blanco amarillento. Se caracterizó por sus espectros de infrarrojo y RMN. En el espectro de IR, destacan las bandas intensas del perclorato a  $1100$  y  $623\text{ cm}^{-1}$  y las de piridina, menos definidas, pero identificables en las mismas regiones que para la base libre.

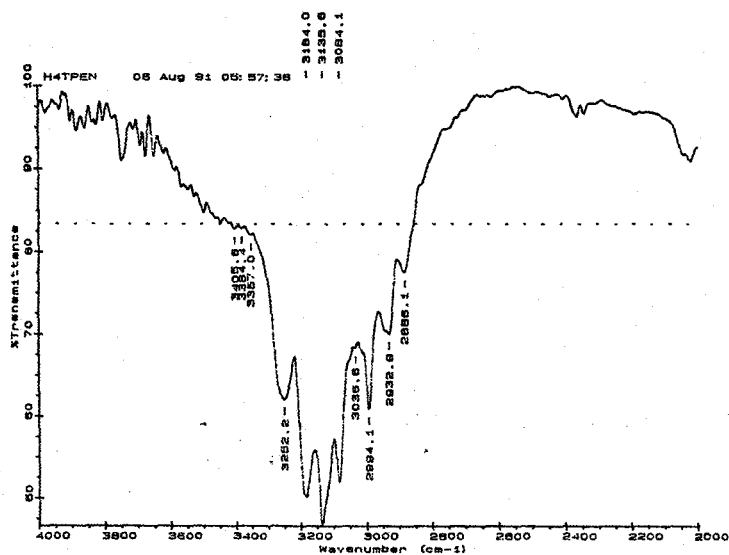


Figura 5.  
Espectro de infrarrojo  
para el H<sub>4</sub>TPEN, en la  
región de 4000-2000 nm

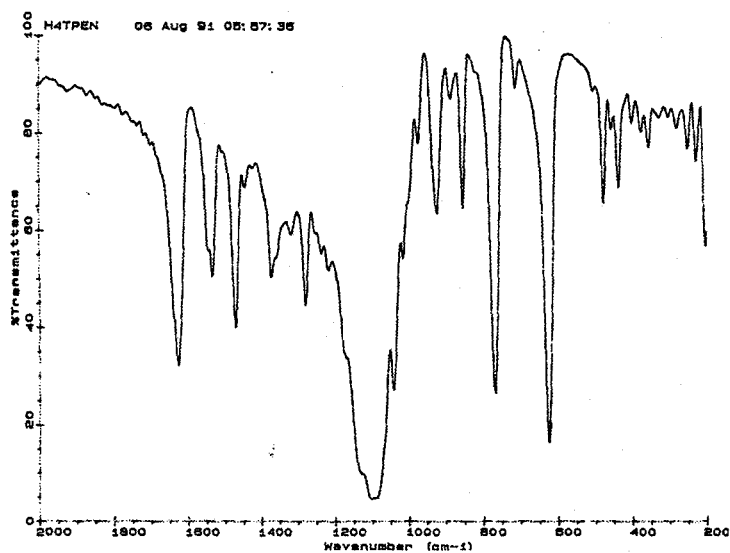


Figura 6.  
Espectro de infrarrojo  
para el H<sub>4</sub>TPEN, en la  
región de 2000-200 nm

En el espectro de RMN, la presencia de los percloratos provoca desplazamientos a campos bajos en los valores de  $\delta$ , para todos los protones.

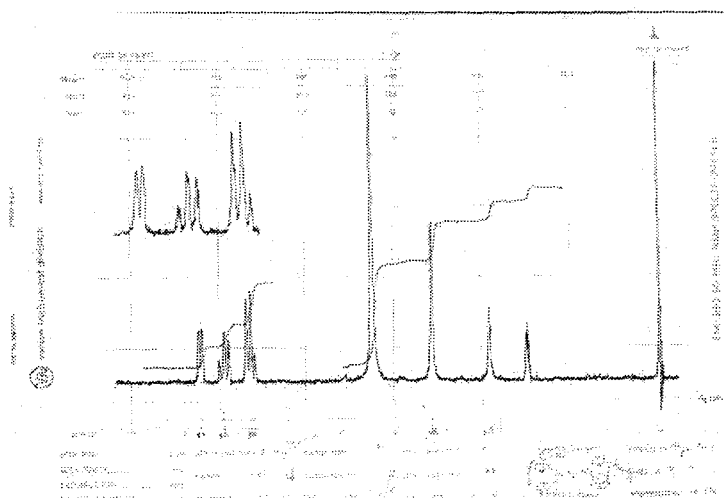


Figura 7.  
Espectro de H-RMN (90  
MHz) para el H<sub>4</sub>TPEN,  
en DMSO.

Los datos de RMN para los compuestos relevantes a este trabajo se presentan en la tabla 2.

TABLA 2. Desplazamientos químicos para los espectros de RMN de TPEN y sus derivados más relevantes.

$\delta$ (ppm)					
COMPUESTO	Grupo funcional relacionado al protón				
	en	CH <sub>3</sub> -py	H(py)		
TPEN	2.73	3.75	7.03	7.42	8.42
H <sub>4</sub> TPEN	3.19 (0.46)*	4.29 (0.54)	7.74 (0.71)	8.25 (0.83)	8.70 (0.28)
GH12	3.03 (0.3)	3.87 (0.12)	7.25 (0.22)	7.67 (0.25)	8.65 (0.23)
GH37	3.03	3.87	7.25	7.67	8.65

\*Los valores en paréntesis son las diferencias en ppm respecto al tpen

## CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

De acuerdo con la tabla 1, se realizó una variedad de reacciones de TPEN con Ag (I). En todos los casos, se observó en primera instancia, la aparición de un precipitado cristalino acicular blanco, que al contacto con la luz se oscurece a rosáceo y que descompone a 185°C.

Como se mencionó anteriormente, cada producto fue caracterizado por espectro de infrarrojo y puntos de fusión. Se pueden destacar en los compuestos de coordinación con plata, independientemente de la estequiometría de la reacción, características comunes como la similar apariencia de los productos de la reacción  $x\text{Ag} + \text{L}$  (L= TPEN, H<sub>4</sub>TPEN) la descomposición a 185°C y el espectro de IR.

De esta variedad de compuestos, se distinguieron el GH12 y el GH37. En cada reacción, el producto presenta las mismas características de los demás, con la salvedad que, de las aguas madres de estos compuestos, se pudieron aislar cristales únicos. Dichos cristales se enviaron a un análisis espectroscópico por R-X. Los resultados de dicho análisis se detallan a continuación.

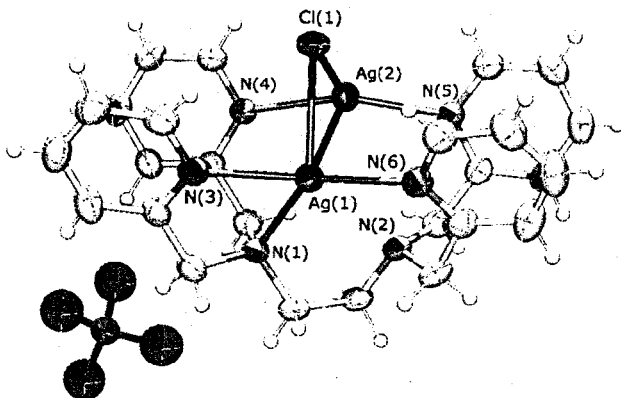


Figura 8. Modelo cristalino del compuesto denominado GH12

En la figura 8 se presenta el modelo del cristal, tipo monoclinico, del compuesto GH12, con fórmula  $[Ag_2(tpen)Cl]ClO_4$ , o perclorato de cloro, N, N, N', N'-(tetrakis2-piridil etilendiamina) de diplata. En la tabla 3 se presentan los datos cristalinos y de refinamiento de  $[Ag_2(tpen)NO_3]NO_3 \cdot 2H_2O$ , en la tabla 4 se presentan distancias de enlace y ángulos selectos.

Tabla 3. Datos de cristal y refinamiento de estructura para  $[Ag_2(tpen)Cl]ClO_4$ . (GH12)

Identification code	ag2t-clo4	
Empirical formula	C26 H28 Ag2 Cl2 N6 O4	
Formula weight	775.18	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 13.2530(10) Å	a = 90°.
	b = 15.788(2) Å	b = 106.13(2)°.
	c = 13.7830(10) Å	g = 90°.
Volume	2770.4(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.859 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.652 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Crystal size	0.15 x 0.07 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.60 to 24.97°.	
Index ranges	0<=h<=15, 0<=k<=18, -16<=l<=15	
Reflections collected	4801	
Independent reflections	4602 [R(int) = 0.0274]	
Completeness to theta = 24.97°	94.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4602 / 0 / 428	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0941	
R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0963	
Largest diff. peak and hole	0.872 and -0.973 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabla 4. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados para  $[Ag_2(tpen)Cl]ClO_4$ . (GH12)

Ag(1)-N(6)	2.266(3)
Ag(1)-N(3)	2.367(3)
Ag(1)-N(1)	2.465(3)
Ag(1)-Cl(1)	2.7737(10)
Ag(1)-Ag(2)	2.9238(5)
Ag(2)-N(5)	2.252(3)
Ag(2)-N(4)	2.271(3)
Ag(2)-Cl(1)#1	2.7736(10)
Ag(2)-Cl(1)	2.8360(11)
N(6)-Ag(1)-N(3)	149.39(12)
N(6)-Ag(1)-N(1)	128.76(11)
N(3)-Ag(1)-N(1)	72.44(11)
N(6)-Ag(1)-Cl(1)	88.20(9)
N(3)-Ag(1)-Cl(1)	86.97(9)
N(1)-Ag(1)-Cl(1)	135.25(8)
N(6)-Ag(1)-Ag(2)	92.73(9)
N(3)-Ag(1)-Ag(2)	110.56(8)

N(1)-Ag(1)-Ag(2)	90.54(7)
Cl(1)-Ag(1)-Ag(2)	59.63(2)
N(5)-Ag(2)-N(4)	153.77(12)
N(5)-Ag(2)-Cl(1)#1	94.89(9)
N(4)-Ag(2)-Cl(1)#1	98.09(9)
N(5)-Ag(2)-Cl(1)	110.35(9)
N(4)-Ag(2)-Cl(1)	94.02(9)
Cl(1)#1-Ag(2)-Cl(1)	81.97(3)
N(5)-Ag(2)-Ag(1)	101.01(9)
N(4)-Ag(2)-Ag(1)	83.61(8)
Cl(1)#1-Ag(2)-Ag(1)	139.44(3)
Cl(1)-Ag(2)-Ag(1)	57.55(2)

Transformaciones de simetría usadas para generar ángulos equivalentes:  
 #1 -x, y+1/2, -z+1/2

En este compuesto se observa que los dos átomos de plata presentes en la estructura no son equivalentes y residen en sitios ligeramente diferentes. El primer átomo de plata Ag1 se encuentra unido a dos átomos de nitrógeno aromático a una distancia de 2.266Å para N5 y de 2.367Å para N3. La distancia entre Ag1 y Ag2 es de 2.924Å, suficientemente corta para considerarse de enlace, ya que el radio de enlace covalente de este átomo es de 1.440Å. Asimismo uno de los nitrógenos olefínicos N1 se encuentra a 2.465Å en tanto que el otro N2 se encuentra a 2.984Å.

Por otra parte el otro átomo de plata Ag2 se encuentra unido a los otros dos nitrógenos aromáticos del ligante a una distancia de 2.252Å para el N6 y de 2.271Å para el N4. Además del enlace al otro átomo de plata, los nitrógenos olefínicos N1 y N2 se encuentran a 3.842Å y 3.442Å respectivamente.

En este caso se puede observar que por encima de la molécula del complejo aparentemente estabilizándolo, se encuentra el ion cloruro, apuntando a cada plata formando un puente a una distancia de 2.774Å (Cl1 Ag1) y 2.836Å (Cl1 Ag2).

Ahora los cuatro nitrógenos aromáticos también se encuentran en un plano con una distorsión tetraédrica. N3 -0.0401(17)Å, N4 +0.0405(17)Å, N5 +0.0409(17)Å y N6 -0.0414(17)Å, de tal manera que ahora ambos átomos de plata se encuentran por encima y por debajo de este plano así: Ag1 +0.2627(21)Å y Ag2 -0.4667(22)Å siendo en esta ocasión la desviación promedio de los átomos ajustados de 0.0407Å.

El contraión de este complejo es un perclorato que se encuentra por debajo de la molécula y que no tiene ninguna interacción además de la electrostática con los iones de plata pues la menor distancia entre uno de los oxígenos del perclorato y alguna de las platas es de 6.335Å para O1 y Ag1.

Respecto a la disposición en la red de este complejo, en la figura 9 se presentan dos moléculas formando una especie de dímero, de manera que ahora uno de los átomos de plata tiene un enlace adicional con el cloro del otro complejo (con una distancia Ag2-Cl1\_#1 de 2.774Å). También se observan interacciones de Van der Waals que generan contactos entre las

moléculas haciendo que se ordenen, alternándose de dos en dos, con los percloratos detrás de cada uno de los lados del dímero.

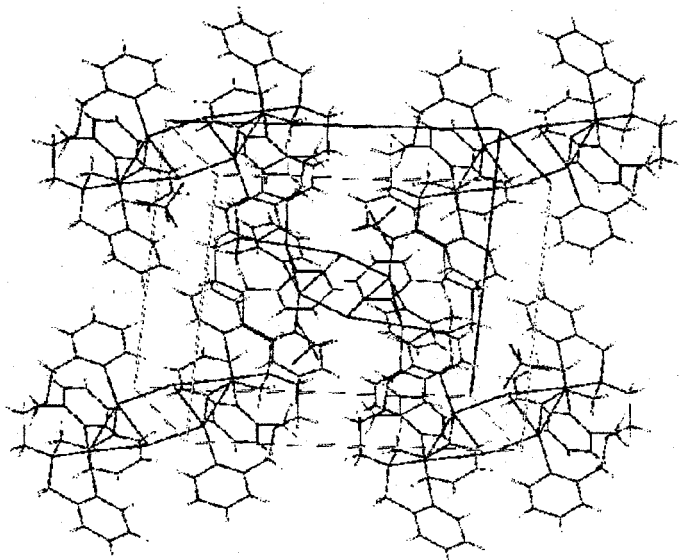


Figura 9. Celda unitaria del compuesto denominado GH12

La figura 10 muestra el modelo del compuesto GH37, cuya fórmula molecular es  $[Ag_2(tpen)NO_3]NO_3 \cdot 2H_2O$  o nitrato de nitrato, N, N', N'-(tetrakis2-piridil etilendiamina) de diplata dihidratado. En la tabla 5 se presentan los datos cristalinos y de refinamiento de  $[Ag_2(tpen)NO_3]NO_3 \cdot 2H_2O$ , en la tabla 6 se presentan distancias de enlace y ángulos selectos

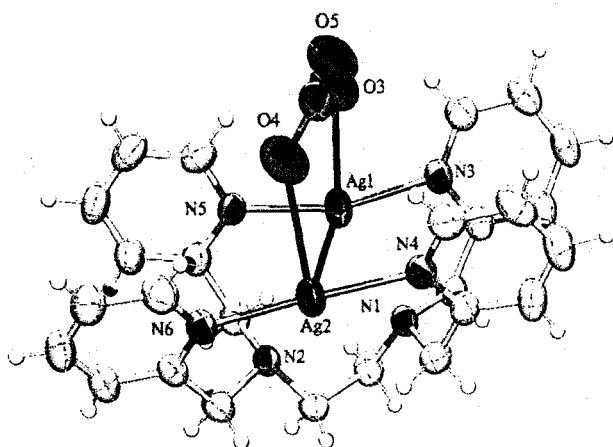


Figura 10. Modelo cristalino del compuesto denominado GH37

Tabla 5. Datos de cristal y refinamiento de estructura para [Ag<sub>2</sub>(tpen)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·2(H<sub>2</sub>O). (GH37)

Identification code	ag2t-no3	
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> Ag <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	
Formula weight	800.34	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 7.5740(10) Å	α = 92.72(2)°.
	b = 10.264(2) Å	β = 100.11(2)°.
	c = 19.693(3) Å	γ = 102.24(2)°.
Volume	1467.2(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.812 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.398 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	804	
Crystal size	0.13 x 0.09 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.05 to 24.97°.	
Index ranges	-8<=h<=8, -12<=k<=12, 0<=l<=23	
Reflections collected	5143	
Independent reflections	5143 [R(int) = 0.0001]	
Completeness to theta = 24.97°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5143 / 6 / 490	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.087	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0710	
R indices (all data)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0772	
Extinction coefficient	0.0123(5)	
Largest diff. peak and hole	0.681 and -0.677 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabla 6. Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados para [Ag<sub>2</sub>(tpen)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·2(H<sub>2</sub>O). (GH37)

AG(1)-N(5)	2.184(2)
AG(1)-N(3)	2.203(2)
AG(1)-AG(2)	2.8849(7)
AG(2)-N(4)	2.208(2)
AG(2)-N(6)	2.214(2)
N(5)-AG(1)-N(3)	163.96(9)
N(5)-AG(1)-AG(2)	74.32(6)
N(3)-AG(1)-AG(2)	118.47(7)
N(4)-AG(2)-N(6)	166.62(9)
N(4)-AG(2)-AG(1)	75.02(6)
N(6)-AG(2)-AG(1)	117.00(7)

Aquí también se observa que cada plata reside en sitios ligeramente diferentes. La primera, Ag1, se une a dos nitrógenos aromáticos (N3 y N5) a una distancia de 2.203Å y 2.184Å, respectivamente. Además también se observa que Ag2 se encuentra a una distancia suficientemente corta (2.885Å) a Ag1 como para considerársele de enlace, ya que el radio de enlace covalente de este átomo es de 1.440Å. Por otra parte uno de los nitrógenos olefínicos, N1, se encuentra a 2.658Å en tanto que el otro, N2, se encuentra a 3.324Å. Por



otra parte uno de los nitrógenos olefínicos, N1, se encuentra a 2.658Å en tanto que el otro, N2, se encuentra a 3.324Å.

El segundo átomo de plata, Ag2, se encuentra respecto a los otros dos nitrógenos aromáticos (N4 y N6), a una distancia de 2.208Å y 2.214Å respectivamente. Además del enlace al otro átomo de plata, los nitrógenos olefínicos N1 y N2 se encuentran a 3.396Å y 2.721Å respectivamente.

Por encima de la molécula del complejo aparentemente estabilizándola, se encuentra un ion nitrato, con un nitrógeno apuntando a cada plata formando un puente a una distancia de 3.070Å (O3 Ag1) y 2.826Å (O4 Ag2).

Los cuatro nitrógenos aromáticos se encuentran formando un plano con una ligera distorsión tetraédrica N3 +0.1268(12)Å, N4 -0.1246(12)Å, N5 -0.1299(12)Å y N6 +0.1277(12)Å, de manera que ambos átomos de plata se encuentran ligeramente por encima de este plano así: Ag1 +0.1822(16)Å y Ag2 +0.1240(16)Å en tanto que la desviación promedio de los átomos ajustados es de 0.1273Å.

El otro ion nitrato se encuentra muy desordenado en la red (al menos tres posiciones distintas, todas esencialmente en el mismo plano) y no participa en la esfera de coordinación de ninguno de los átomos de plata, la mínima distancia a la que uno de los átomos de oxígeno se encuentra de los átomos de plata es de 5.345Å.

Adicionalmente, se observa que en el cristal existen además de las interacciones de puente de hidrógeno entre las aguas de hidratación y el nitrato desordenado, también se presentan interacciones de Van der Waals que generan contactos entre las moléculas haciendo que se ordenen alternadamente a lo largo de toda la red con los nitratos encima y debajo de cada molécula del complejo estabilizando electrostáticamente el sistema (ver figura 11)

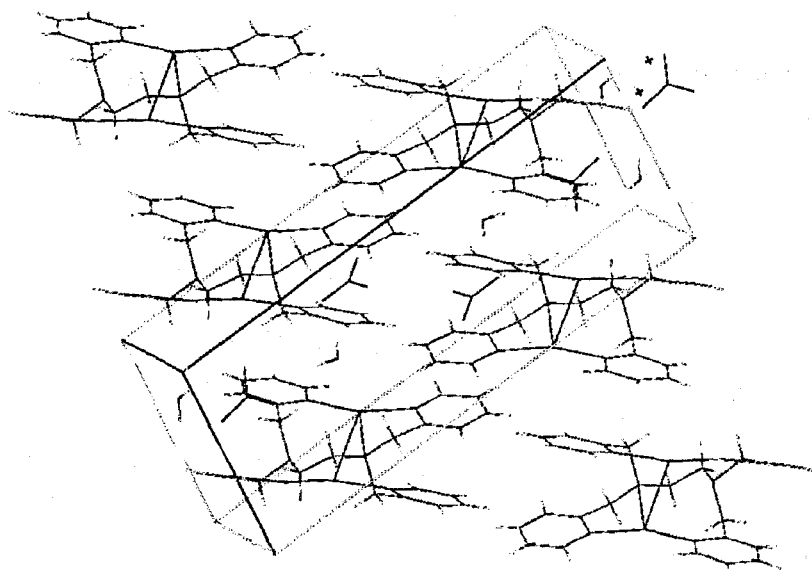


Figura 11. Celda unitaria del compuesto denominado GH37

En el análisis por IR de todos los precipitados obtenidos, es común la presencia de las bandas características del perclorato, a 1100 y 623  $\text{cm}^{-1}$ , la

banda de doblamiento de C-H fuera del plano a  $760\text{ cm}^{-1}$  y la pérdida en la intensidad de la banda de N-H de la piridina en la región de  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

En particular, para el cristal del compuesto GH12, las bandas de perclorato a  $623\text{ cm}^{-1}$  y de la piridina a  $764\text{ cm}^{-1}$  se dividen, lo que indica la coordinación directa del perclorato al metal (Bastida, 2003).

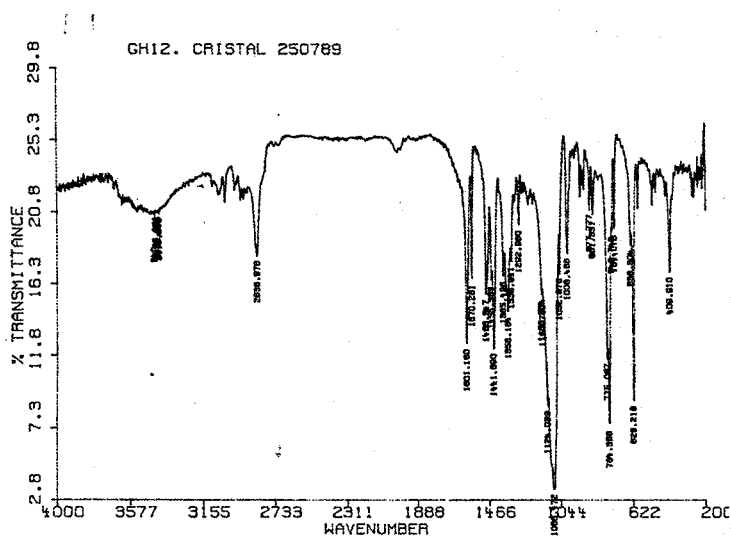


Figura 12.  
Espectro de infrarrojo  
para GH12, en la región  
de  $4000\text{-}200\text{ nm}$

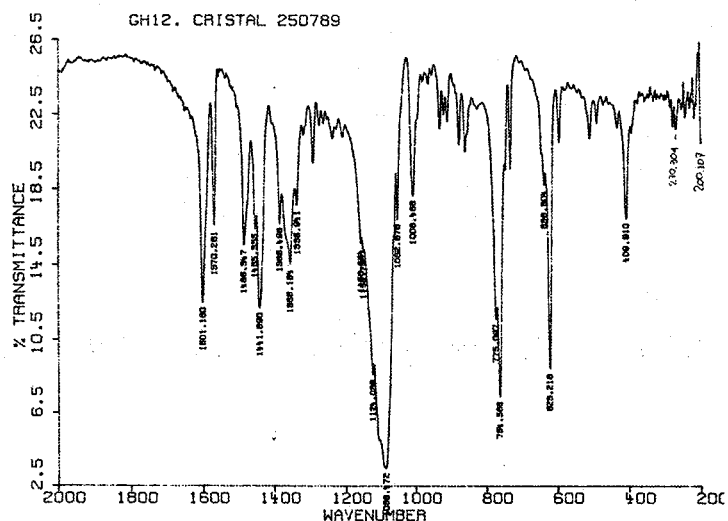
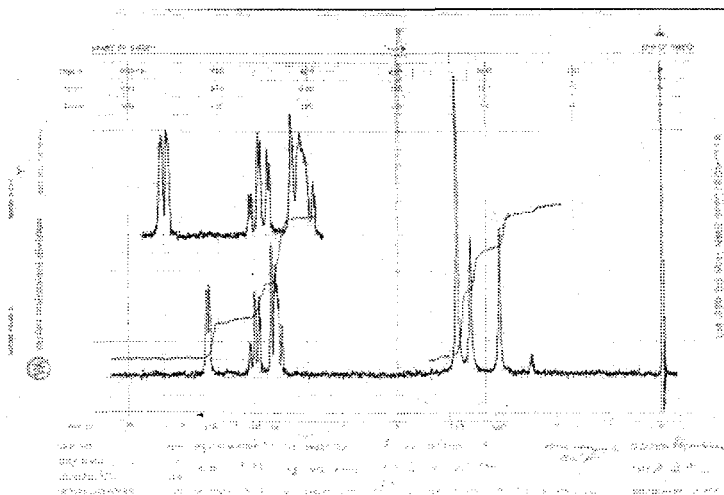


Figura 13.  
Espectro de infrarrojo  
para GH12, en la región  
de  $2000\text{-}200\text{ nm}$

En el análisis por RMN se observan las señales correspondientes a los anillos piridínicos. En campo alto es de notar la presencia de un desplazamiento de los picos de los metileno de la etilendiamina, de acuerdo con la tabla 2, lo que no coincide con los datos observados por cristalografía, de la cual se esperarían dos señales para cada tipo de metileno. Esto nos permite suponer que en disolución se rompe el enlace  $\text{Ag}(1)\text{-N}(1)$  debido a la tensión interna que pueda existir, siendo este hecho consistente con presentar el valor más grande de todos los enlaces a los átomos de plata (tabla 2).



**Figura 14.**  
Espectro de H-RMN (90 MHz) para el compuesto GH12, en DMSO.

## CONCLUSIONES

Las reacciones de  $\text{Ag}^+$  + TPEN generaron un producto cristalino con fórmula molecular tipo  $\text{Ag}_2(\text{TPEN})(\text{ClO}_4)_2$ .

De las aguas madres de dos reacciones llevadas a cabo con estequiometría 2:1 se obtuvieron dos tipos de productos cuyos cristales fueron analizados. Dicho análisis nos llevó a fórmulas  $[\text{Ag}_2(\text{tpen})\text{Cl}]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Ag}_2(\text{tpen})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cuyos aniones puentean a cada una de las dos platas, coordinadas al ligante en forma asimétrica. El origen de dichos aniones, en particular el cloro, no queda del todo claro.

Las condiciones de reacción no fueron reproducidas posteriormente para la obtención del cristal único, por lo que no fue posible realizar más estudios de dicho compuesto, mismos que darían una posible confirmación de la presencia del cloro axial coordinado a los  $\text{Ag}(\text{I})$ , así como su origen.

La obtención de los cristales de estos compuestos permitirá el análisis más profundo de la reacción GH12, particularmente interesante por su geometría en estado sólido.

## REFERENCIAS

Chernysov, D., Hostettler, M., Törnroos, K.W. and Bürgi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, (2003), 3825–3830.

Anderegg, G., Hubmann, E., Podder N.G. and Wenk, F. *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 123.

Anderegg, G.; Wenk, F. *Helv. Chim. Acta* 50, (1967), 2330.

Ferrer-Sueta, G. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 1990.

L. Ruiz-Ramírez., R. Moreno-Esparza., A. Marín Becerra y X. Solans. Estudio de la capacidad coordinante del ligante N,N,N',N'-tetrakis (-2piridilmetil)

etilendiamina (TPEN) con metales de la primera serie de transición a través de la determinación de las estructuras cristalinas de los complejos. X Congreso del Grupo Iberoamericano de Cristalografía. Instituto de Química UNAM. abril 1988.

Guangju Chen, G. Espinosa-Perez, A. Zentella-Dehesa, I. Silaghi-Dumitrescu, and F. Lara-Ochoa, *Inorg. Chem.* 39 (2000), 3440-3448.

Philipp Gütlich, Yann Garcia and Harold A. Goodwinb. *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 419-427.

N. Hirayama, S. Iimuro, K. Kubono, H. Kokusen, T. Honjo. *Talanta* 43 (1996) 621-626.

Rufina Bastida, David E. Fenton, Montserrat López-Deber, Alejandro Macías, Laura Valencia, Manuel Vicente. *Inorganica Chimica Acta* 355 (2003) 292-301.



QUÍMICA  
D.E.P.O.

**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**

**Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado**

**Presente**

Me es grato informarle que el alumno **GEORGINA TERESA HERNÁNDEZ CHÁVEZ**, con número de cuenta 80224956 y expediente 72815, presentará el Examen General de Conocimientos, para optar por el grado de Maestro en Ciencias, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Primer Vocal	Dra. María de Jesús Rosales Hoz	CINVESTAV
Segundo Vocal	Dr. Cecilio Álvarez Toledano	Instituto de Química, UNAM
Tercero Vocal	Dr. Jesús Valdés Martínez	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Juventino García Alejandre	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Herbert Höpfl Bachner	UAEMorelos
Segundo suplente	Dr. Iván Castillo Pérez	Instituto de Química, UNAM

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Este oficio cancela y sustituye al 1572 de fecha 4 de noviembre de 2004.

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cd. Universitaria, D.F. a 21 de febrero de 2006.

**Atentamente.**



**DR. GUILLERMO DELGADO LAMAS**

**Coordinador del Programa**

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Interesado  
Expediente  
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química.



# Universidad Nacional Autónoma de México

## Secretaría General

### Dirección General de Administración Escolar

Constancia 427775

NOMBRE DEL ALUMNO(A) **HERNANDEZ CHAVEZ GEORGINA TERESA**

NO.DE CUENTA **8022495-6** NO.DE EXPEDIENTE **72815**

POSGRADO **MAESTRIA CIENCIAS QUIMICAS (QUIMICA INORGANICA)** CLAVE **5- 472**

AÑO SEM	CLAVE ASIGNATURA	CREDITOS	ACTIVIDAD ACADEMICA	CALIFICACION	FOLIO
1988-1	5- 7706	—	LABORATORIO I	BIEN	7041900
1988-1	5- 7710	—	MATEMATICAS	BIEN	7041907
1988-1	5- 7712	—	EQ EN SOL Y COMPLEJOMETRIA	SUFICIENTE	7041909
1988-1	5- 7713	—	ELECTROQUIMICA ANALITICA	SUFICIENTE	7041910
1989-1	5- 7715	6 M	DIFRAGTOME ESPECTRO RAYOS X	BIEN	7047971 *
1990-1	5- 7207	3 M	INVESTIGACION BIBLIOGRAFICA	MUY BIEN	7053486
1990-1	5- 7209	6 M	QUIM INORGANICA AVANZADA I	BIEN	7053487
1990-1	5- 7210	8 M	MATEMATICAS AVANZADAS I	BIEN	7053488
1990-1	5- 7211	6 M	FISICOQUIMICA AVANZADA I	BIEN	7053489
1990-1	5- 7212	8 M	METODOS ESPECTROSCOPICOS	MUY BIEN	7053490
1990-1	5- 9902	—	INGLES TRADUCCION	ACREDITADO	5
1990-2	5- 7201	6 M	QUIM INORGAN AVANZ II	BIEN	7055775
1990-2	5- 7202	6 M	FISICOQUIM AVANZADA II	SUFICIENTE	7055776
1990-2	5- 7203	6 M	QUIM INORGAN AVANZ III	BIEN	7055777
1990-2	5- 7205	15 M	TRABAJO D INVESTIGACION I	MUY BIEN	7055780
1991-1	5- 7206	15 M	TRABAJO D INVESTIGACION II	MUY BIEN	1000299
1991-1	5- 7220	6 M	SEM TOP SELEC QUIMI INORGANI	BIEN	1000308
1991-1	5- 7220	6 M	SEM TOP SELEC QUIMI INORGANI	MUY BIEN	1000310
1991-1	5- 7220	—	SEM TOP SELEC QUIMI INORGANI	NO ACREDITADO	1000311

TOTAL DE CREDITOS RECONOCIDOS EN EL PLAN: 97

PROMEDIO DE LAS ASIGNATURAS RECONOCIDAS EN EL PLAN:

8.62 ( OCHO PUNTO SESENTA Y DOS )

\* EQUIV. OF. 075/91

ADEUDA LA PRESENTACION DE:

- EXAMEN GENERAL DE CONOCIMIENTOS O BIEN
- TESIS Y SU REPLICA EN EXAMEN ORAL.

(-pasa a la siguiente hoja)



Universidad Nacional Autónoma de México  
Secretaría General  
Dirección General de Administración Escolar

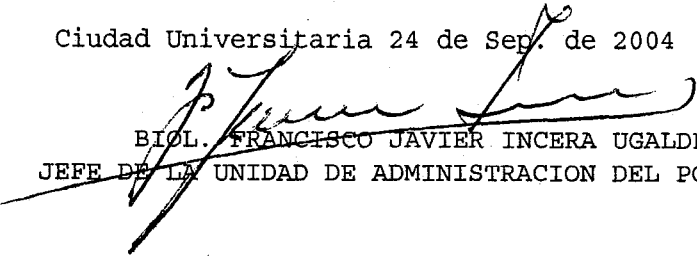
Continuación de la Constancia 427775

NOMBRE DEL ALUMNO(A) **HERNANDEZ CHAVEZ GEORGINA TERESA**

- PRORROGA DEL COMITE ACADEMICO PARA PRESENTAR EXAMEN DE GRADO.
- ORIGINAL DEL CERTIFICADO DE LIC.

LOS DATOS QUE ANTECEDEN, COINCIDEN CON LOS REGISTROS ACADEMICOS DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION DEL POSGRADO.

Ciudad Universitaria 24 de Sep. de 2004

  
BIOL. FRANCISCO JAVIER INCERA UGALDE  
JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION DEL POSGRADO

VAA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DR. GUILLERMO DELGADO  
COORDINADOR DEL DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICA

Me permito hacer de su conocimiento que he revisado y aceptado el Informe de Trabajo titulado "OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE Ag(I) CON EL LIGANTE TPEN", de la Alumna Q. Georgina Teresa Hernández Chávez, que presentará para obtener el grado de Maestría en el posgrado que tan dignamente coordina.

Sin otro particular me despido con un cordial saludo

ATENTAMENTE  
"Por mi raza hablará el espíritu"  
Ciudad Universitaria, a 24 de febrero de 2006

DRA. LENA RUIZ AZUARA  
Asesora del trabajo de investigación

06 FEB 27 4 52

RECEIVED  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FEB 27 2006