

24
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN POTENCIAL-
MENTE PENTACOORDINADOS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
MARIA ANTONIA LUNA CANUT

México, D. F.



1987

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**



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 está 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.

ABREVIATURAS

IR .- Infrarrojo

uv/vis .- ultra violeta - visible

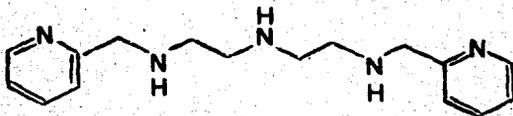
RMN .- Resonancia Magnética Nuclear

R.E.S .- Resonancia Electrónica de Spin

nm .- nanómetros

M.B. .- Magnetones Bohr

picdieno .- 1,9- bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano



C.C. .- Campo Cristalino

ppm .- partes por millón

INDICE

| | |
|---|----|
| Introducción | 1 |
| CAPITULO I | |
| Antecedentes | 2 |
| 1.2 Propiedades del ligante | 4 |
| 1.3 Compuestos de Cobre | 5 |
| 1.4 Compuestos de Níquel | 10 |
| 1.5 Compuestos de Cromo | 15 |
| Objetivos | 17 |
| CAPITULO II | |
| Resultados: | |
| 1.- 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano | 18 |
| 2.- Tetracloro cuprato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cobre (II) | 21 |
| 3.- Perclorato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8- triazanonano cobre (II) | 22 |
| 4.- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + picdieno en relación este- quiométrica 1:4 ligante-metal | 28 |
| 5.- Tetracloro níquelato de 1,9-bis (2-piri- dil) 2,5,8-triazanonano níquel (II) | 32 |
| 6.- Perclorato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8- triazanonano níquel (II) | 35 |

| | |
|--|----|
| 7.- Tetracloro zincato de cloro 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cromo (III) | 35 |
| 8.- Perclorato de cloro 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cromo (III) | 36 |

CAPITULO III

Discusión

| | |
|--|----|
| 1.- 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano | 44 |
| 2.- Tetracloro cuprato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cobre (II) | 47 |
| 3.- [Cu picdieno][Cu ₅ Cl ₁₂] | 52 |
| 4.- Tetracloro níquelato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano níquel (II) | 58 |
| 5.- Tetracloro zincato de cloro 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cromo (III) | 62 |
| Conclusiones | 66 |

CAPITULO IV

Desarrollo Experimental

| | |
|--------------------------------------|----|
| Reactivos y Aparatos utilizados | 68 |
| Síntesis del ligante | 70 |
| Síntesis de los compuestos de cobre | 72 |
| Síntesis de los compuestos de níquel | 74 |
| Síntesis de los compuestos de cromo | 75 |
| Bibliografía | 79 |

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo pretende conocer un poco más de las estructuras pentacoordinadas, de las cuales se conoce poco debido tanto a dificultades experimentales como a la complejidad de su tratamiento teórico. Gran parte del conocimiento de este tipo de estructuras ha nacido de un tratamiento empírico del problema. Tal es el caso de los complejos pentacoordinados de níquel en los que se ha encontrado que no siguen los lineamientos planteados por la serie espectroquímica para complejos octaédricos, sino que presentan un comportamiento inverso.

Con este objeto fueron sintetizados una serie de complejos utilizando iones metálicos Cu(II) , Ni(II) y Cr (III) y un ligante pentadentado: 1,9-bis (2- piridil) 2,5,8-triazanano. Una vez obtenidos los derivados pentacoordinados se variaron las relaciones estequiométricas de metal-ligante con el fin de observar la reactividad de los iones frente al ligante y ver si se formaban así nuevos productos de reacción.

Una vez sintetizados los compuestos fueron caracterizados por medio de las técnicas usuales y el estudio de sus estructuras se hizo por medio de la interpretación de sus propiedades electrónicas.

CAPITULO I

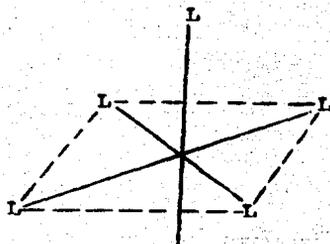
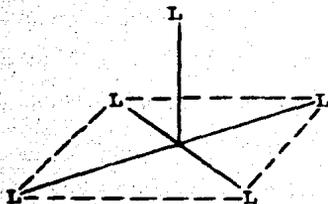
A N T E C E D E N T E S

Las especies pentacoordinadas han recibido relativamente poca atención con respecto a aquellas con números de coordinación cuatro o seis. Los aspectos estructurales de estas especies son objeto de intenso estudio en muchos laboratorios y es que si bien se puede hacer una formulación simple para sistemas tetra o hexacoordinados, no resulta tan simple para composiciones ML_5 debido a tres razones principalmente: (1)

- 1.- Asociación para dar dímeros octaédricos o polímeros.
- 2.- Solvatación de estas especies en el estado de disolución dando estructuras octaédricas.
- 3.- Reacomodo en agregados iónicos en el estado sólido.

En compuestos ML_5 donde el ligante es fuertemente electronegativo, se genera una carga positiva alrededor del átomo central y los compuestos presentan propiedades de aceptores de electrones. Esta actividad aceptora debe ser lo suficientemente grande para que las moléculas se asocien en el estado líquido o sólido a través de enlaces entre los ligantes. Dicho comportamiento es típico de los halogenuros de los metales pesados. Otros compuestos o iones potencialmente pentacoordinados se asocian a través de enlaces metal-metal.

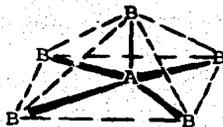
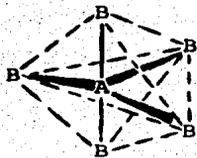
Un problema que se presenta en la caracterización de especies ML_5 es el de la solvatación. Muchas veces resulta difícil decidir si una especie es tetragonal o se ha formado un octaedro por efectos de la solvatación. Sin embargo una comparación de los espectros en estado sólido y en disolución hace posible distinguir entre estas dos posibilidades.



DISOLVENTE

Por otro lado, compuestos que sean pentacoordinados en estado gaseoso, pueden reacomodarse en agregados iónicos al condensarse al estado sólido.

Para una estructura en donde cinco átomos donadores se enlazan a un átomo central, existen solo dos geometrías favorecidas, estas son: la pirámide cuadrada y la bipirámide trigonal.



Estas estructuras son lo suficientemente parecidas entre si como para interconvertirse con gran facilidad ya que en la mayoría de los casos reales son de estabilidad termodinámica similar.

Es por esto que en general las especies con número de coordinación cinco conocidas, tienen estructuras muy distorsionadas. Se dice así que las especies pentacoordinadas son potencialmente no rígidas en el sentido estereoquímico y que además no hay ninguna seguridad de que su configuración se mantenga al cambiar de estado físico. (2)

Solo el estado gaseoso provee un punto de vista no ambiguo acerca de la configuración electrónica favorecida, por lo que cualquier discusión acerca de las estructuras de estas especies debe especificar el estado físico en el que se encuentre.

Los mecanismos para la conversión de las dos estructuras extremas resultan interesantes dado que proporcionan información respecto a las posibilidades de reacción. Debido a que el proceso de rearreglo resulta simple, la probabilidad de aislar isómeros es bastante baja.

Por todo lo anterior, resulta que la determinación de pentacoordinación debe estar respaldada por otro tipo de estudios. Las técnicas físicas más utilizadas son las siguientes:

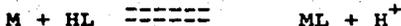
- a) momentos magnéticos a temperatura ambiente
- b) Espectros E.S.R
- c) Espectros de reflectancia difusa

d) Difracción de rayos X.

1.2 PROPIEDADES DEL LIGANTE

Para las poliaminas en general, la basicidad menor relativa de un nitrógeno heterocíclico da por resultado un decremento en la estabilidad del quelato, comparado con el de su análoga poliamina alifática⁽⁴⁾, ya que el ligante aromático contiene un átomo de carbono adicional entre el nitrógeno piridínico y el nitrógeno alifático adyacente, formando así un quelato más grande y menos estable.

Para una reacción del tipo:



las poliaminas α -piridil sustituidas son más efectivas enlazando iones metálicos que las poliaminas alifáticas en soluciones ácidas o neutras, ya que los compuestos aromáticos debido a su menor carácter básico tienen mucha menor afinidad por los iones hidrógeno.

Se han hecho estudios al respecto y una comparación de las constantes de complejación y de acidez de las respectivas poliaminas se encuentra en la literatura⁽⁴⁾.

Con respecto al ligante 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano se sabe como antecedente su comportamiento frente al Co (II). Los complejos de Co (II) con picdieno se han sintetizado y carac-

terizado y han probado ser muy efectivos para la fijación de oxígeno a bajos valores de pH ⁽⁷⁾.

Se han estudiado las constantes de estabilidad para complejos de Co (II), Ni (II) y Cu (II) ⁽⁷⁾. Los complejos pentaamínicos del tipo $[\text{Co picdieno X}]^{2+}$ donde X=Cl, Br, NO, han mostrado ser muy reactivos hacia la hidrólisis catalizada por bases. Sus constantes de velocidad se encuentran entre las mas grandes observadas para la hidrólisis básica de complejos amínicos de Co (III).

1.3 COMPUESTOS DE COBRE

Las propiedades coordinantes de un quelato lineal pentadentado son diferentes a los requerimientos básicos de los iones metálicos. En el caso del ion Cu (II), éste prefiere formar complejos tetragonales con cuatro interacciones fuertes en el plano ecuatorial y una mucho más débil en el plano axial. Existen tres soluciones a este problema:

- 1.- El quinto grupo enlazante puede estar en solución.
- 2.- Puede existir una interacción apical débil de un compuesto basicamente tetragonal.
- 3.- Puede formarse un complejo pentacoordinado verdadero con algo de distorsión de pirámide cuadrada o bipirámide trigonal.

Los complejos pueden sufrir cambios en disolución, estos cambios son ocasionados muchas veces por moléculas de disolvente. El disolvente puede entrar en la esfera de coordinación del ión metálico, separar a algún átomo coordinante del metal iónico o cambiar completamente debido a la formación de nuevos compuestos.

El análisis del espectro de reflectancia difusa de los complejos de Cu (II) es una de las piezas informativas más importante para predecir el ambiente en el que se encuentra el ión⁽³⁾.

En principio el número máximo de transiciones d-d en el espectro electrónico para un complejo de Cu (II) es de cuatro, pero en la práctica generalmente se observan dos bandas. La intensidad de estas bandas es muy variada, mientras que algunos complejos presentan dos bandas claras, otros manifiestan una banda principal y un pequeño hombro adicional.

Los efectos que contribuyen a la resolución de las bandas son los siguientes:

- 1.- La recuperación del estado excitado al estado basal ($10 Dq$).
- 2.- La separación entre los niveles excitados.
- 3.- La intensidad relativa de las transiciones individuales.
- 4.- Las anchuras medias relativas de las transiciones individuales.

El rasgo distintivo estructural en la estereoquímica del ión Cu (II) que contribuye a estos cuatro factores son:

- a) un centro de inversión
- b) el número de coordinación y la estereoquímica presente
- c) la distorsión tetragonal
- d) el enlace π y el campo ligante rómbico.

La configuración d^9 hace que el Cu (II) sufra distorsión de Jahn-Teller. La distorsión típica que sufre es una elongación a lo largo de uno de los cuatro ejes equivalentes, de tal manera que hay un arreglo plano de los cuatro enlaces cortos Cu-L y dos trans más largos. El Cu (II) presenta otras estereoquímicas de las cuales la distorsión más importante es la tetragonal.

Dada la relativa poca simetría en la que se encuentra el ion Cu (II), es bastante complicada la interpretación detallada de los espectros y sus propiedades magnéticas, aún tratándose de un solo electrón.

Casi todos los compuestos son azules o verdes, las excepciones se deben generalmente a bandas fuertes de transferencia de carga en el u.v. que aparecen al final de la región del azul del espectro visible y hacen que las sustancias parezcan rojas o cafés.

Los momentos magnéticos de compuestos simples de Cu (II) se localizan generalmente en el intervalo de 1.75 a 2.20 M.B.

considerando la estereoquímica e independientemente de la temperatura, a excepción de temperaturas extremadamente bajas (menores de 5°C).

El cobre forma muchos compuestos en los que distancia cobre-cobre es lo suficientemente corta para indicar interacción metal-metal, pero parece ser que en ningún caso hay un enlace real.⁽²⁾ A 25°C el momento magnético efectivo de este tipo de especies es típico de 1.4 M.B. por cobre y es dependiente de la temperatura.

El cobre es el elemento de transición más estudiado hasta el momento y en un intento de correlacionar sus propiedades electrónicas con el gran número de estructuras que puede adoptar, se ha propuesto el diagrama que se muestra en la Fig. 1.3.

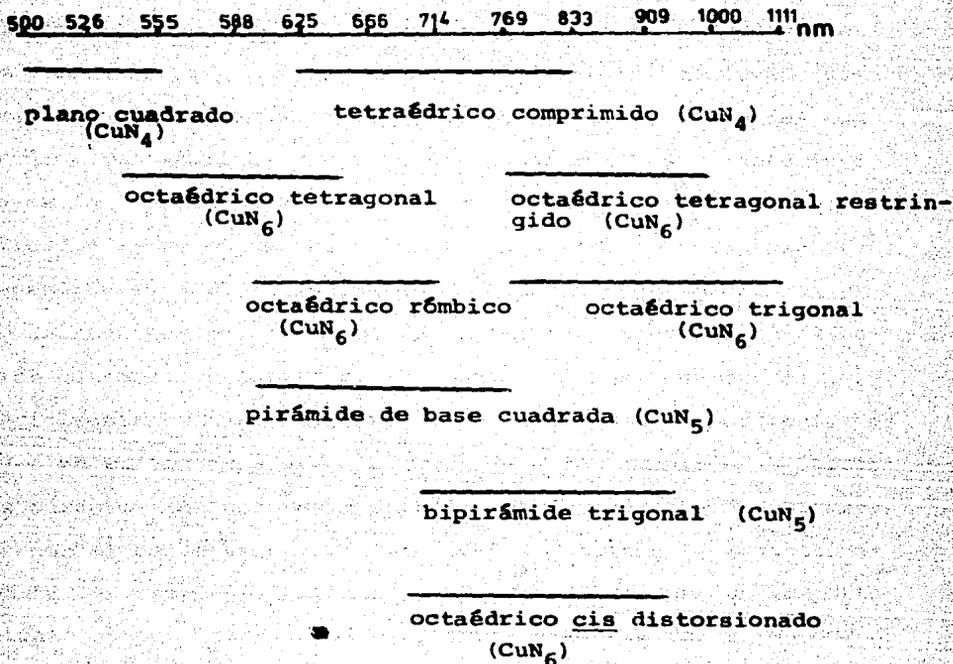


Fig. 1.3 Correlación de las diferentes geometrías de los compuestos de cobre con los máximos de absorción que presentan.

1.4 COMPUESTOS DE NIQUEL

El Ni (II) forma un gran número de complejos que abarcan números de coordinación cuatro, cinco, seis y puede darse el caso de enlazarse a siete ligantes ⁽²¹⁾. Se han observado estructuras octaédricas, bipirámides trigonales, pirámides cuadradas, tetraédricas y cuadradas. Mas aún, es característica de los complejos de Ni (II) que existan equilibrios complicados entre estas estructuras las cuales son generalmente dependientes de la temperatura o de la concentración.

Existen muchos complejos de níquel con número de coordinación de seis. Un considerable número de ligantes neutros, especialmente aminas, desplazan algunas o todas las moléculas de agua en el ion octaédrico $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$. Estos complejos amínicos se caracterizan por tener un color azul o púrpura en contraste con el color verde brillante del ion hexaaquo. Magnéticamente los complejos octaédricos de Ni (II) tienen un comportamiento simple, poseen dos electrones desapareados y los momentos magnéticos esperados se encuentran en el intervalo de 2.9 a 3.4 M.B. dependiendo de la contribución orbital.

Las especies de Ni (II) son de particular interés espectroscópicamente, debido al gran número de formas estereoquímicas que puede adoptar el ion. Los complejos de Ni (II) octaédricos presentan un espectro simple que involucra tres transiciones de espín permitidas ⁽¹¹⁾, estas ocurren en el intervalo

de 1428 a 769 nm, 909 a 500 nm y 526 a 370 nm respectivamente con intensidades relativamente bajas.

Existe un número considerable de complejos pentacoordinados de Ni (II) cuya estructura es de pirámide cuadrada o bipirámide trigonal. En estas dos geometrías ideales, el ion d^8 puede ser de alto o de bajo espín dependiendo de la separación energética entre los dos orbitales de mayor energía para cada simetría.



Fig. 1.4 Desdoblamiento de C.C. para la geometría D_{3h} y C_{4v} y un ion d^8

Los primeros complejos pentacoordinados de níquel conocidos eran todos de bajo espín. En 1965 ⁽¹⁶⁾ se descubrieron los primeros complejos pentacoordinados de alto espín. Se ha encontrado experimentalmente que con átomos donadores "suaves" como C, P y As se obtienen complejos de bajo espín, mientras que con átomos donadores "duros" como oxígeno o nitrógeno se obtienen complejos de alto espín. Con especies donadoras

como S, Se, NCS y los halógenos, se obtienen compuestos tanto de alto como de bajo spin.

Otros factores como la polarizabilidad o la capacidad de formar enlaces π por los átomos donadores, son decisivos para determinar el estado de espín del complejo.

Las fuerzas que orientan hacia cada una de las estructuras extremas no se conocen completamente, pero la mayoría de los complejos pentacoordinados de Ni (II) conocidos hasta el momento presentan una estructura de bipirámide trigonal (11)

Los espectros de estas especies presentan varios máximos de absorción. Generalmente se observa una banda intensa en 1000 nm y es posible observar otra banda intensa o un hombro adicional alrededor de los 660 nm. Otra banda puede presentarse en el intervalo de 450 a 379 nm (11).

Se conocen complejos de níquel pentacoordinados cuya estructura es de pirámide cuadrada y generalmente se encuentran cuando el átomo donador es "suave" como el P, As, S o Se.

Estos complejos son casi invariablemente diamagnéticos y en sus espectros presentan coeficientes de extinción muy grandes.

En el caso de los complejos pentacoordinados se ha observado que las poliaminas favorecen la formación de compuestos de alto espín (11)

Con respecto a los complejos tetraédricos, se conocen con las siguientes estequiometrías: NiX_4 , NiX_3L , NiX_2L_2 y $Ni(L-L)_2$ donde X representa un halógeno y L un ligante neutro.

Cuando los sustituyentes son pequeños, se forman complejos planos o casi planos y solo se esperan especies tetraédricas para complejos del tipo NiX_4^{2-} (X=Cl, Br o I).

Los complejos tetraédricos regulares o casi regulares tienen propiedades magnéticas especiales, lo mismo que características espectrales con máximos de absorción bien definidos, pero como es de esperarse, cuanto mayor sea la distorsión presente más se alejan de estas propiedades. Las transiciones para estas especies ocurren en la región del visible (625 nm) y son relativamente fuertes comparadas con las transiciones de las especies octaédricas. Es por esto que las especies tetraédricas son fuertemente coloreadas y tienden a ser azules o verdes a menos que el ligante presente bandas de absorción en la región del visible.

El momento magnéticos del Ni (II) en una geometría tetraédrica es de 4.2 M.B. a temperatura ambiente, debido a que el estado basal posee un mayor momento angular⁽²²⁾. Sin embargo aún pequeñas distorsiones reducen este momento marcadamente. Así complejos tetraédricos un poco distorsionados presentan momentos magnéticos de 3.5 a 4.0 M.B., mientras los más distorsionados llegan a encontrarse en un intervalo de 3.0 a 3.5 M.B., casi como los hexacoordinados

Los complejos planos de níquel son invariablemente diamagnéticos, frecuentemente son rojos, amarillos o cafés presentando una banda de absorción de mediana intensidad en el intervalo de 450 a 600 nm, pero se pueden observar otros colores si hay presentes bandas de absorción adicionales. En algunos casos se presenta una segunda banda más intensa entre 434 y 333 nm (11).

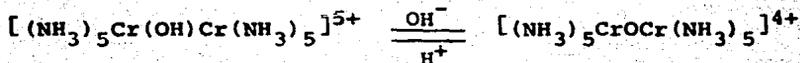
Los complejos cuadrados de níquel se pueden distinguir fácilmente de los octaédricos y tetraédricos ya que ninguna transición electrónica ocurre abajo de los 1000 nm. La explicación es que la separación energética entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ y el siguiente orbital de menor energía es siempre mayor de $10\ 000\text{cm}^{-1}$.

1.5 COMPUESTOS DE CROMO

Existen muchos complejos de Cr (III), los cuales con algunas excepciones son hexacoordinados. La principal característica de estos complejos en solución es que son relativamente inertes cinéticamente hablando (2).

Es debido a este comportamiento que muchos complejos pueden ser aislados como sólidos y persisten en solución por largos periodos de tiempo aún en condiciones donde serían termodinámicamente inestables.

Los complejos en donde el ligante es una amina son los más numerosos, sin embargo, cuando se trabaja con poliaminas se presenta un problema. En soluciones neutras o básicas se forman complejos polinucleares enlazados por grupos oxo o hidroxilo.



Los espectros de complejos de Cr (III) han sido muy estudiados, es más, la serie espectroquímica fue originalmente establecida por Tsuchida usando datos de complejos de Cr (III) y Co (III). (2)

Los complejos hexacoordinados de Cr (III) son generalmente verdes o violetas (11). En sus espectros es posible observar las tres transiciones de espín cuando el ligante resulta invisible en el ultravioleta. La banda de mayor energía se observa arriba de los 333 nm y su intensidad es menor a la de las otras bandas. La intensidad de las bandas también aumenta cuando se usan ligantes como S o Se y esto se debe en parte, a la menor simetría de los complejos formados. Los quelatos también tienen un mayor grado de covalencia. Las otras bandas se observan en 465 y 650 nm aproximadamente.

Las propiedades magnéticas de los complejos octaédricos de Cr (III) son bastantes simples. Del desdoblamiento de orbitales de C.C. se deduce que cualquiera que sea la fuerza del desdoblamiento del ligante, existen tres electrones desapareados y esto se ha confirmado para todos los complejos mononucleares conocidos.

O B J E T I V O S

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la reactividad de los iones metálicos Cu(II), Ni(II) y Cr (III) frente al ligante 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano en diferentes relaciones estequiométricas con el fin de ampliar el conocimiento de las estructuras pentacoordinadas las cuales presentan actualmente muchas incógnitas y de las cuales se sabe relativamente poco.

CAPITULO II

RESULTADOS

1.- 1.9- bis(2-piridil)7,5,8-triazanonano.

El primer paso en la realización de este trabajo fué la síntesis del ligante picdieno. Su caracterización se hizo por medio de espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear.

El espectro de IR en película muestra bandas muy anchas características de este tipo de aminas.

En la región de 3200 a 3400 cm^{-1} hay una banda muy ancha correspondiente a la vibración de elongación N-H.

En 2800 cm^{-1} se encuentra la banda típica de vibración de metileno seguida de una banda ancha que va de 1550 a 1600 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los carbonos aromáticos, traslapada con una banda de deformación correspondiente también a la vibración N-H.

El espectro de RMN de protones para el nitrato del ligante en D_2O (HOD en 5.5 ppm) presenta las siguientes señales:

- a.- en 4.3 aparece un singulete (que integra para ocho protones) asignado a un grupo etileno
- b.- en 5.3 ppm hay otro singulete (integra para cuatro protones) el cual es atribuido a un grupo metileno.
- c.- a campo bajo se observan varias señales atribuidas a los protones aromáticos presentes en el ligante donde se encuentran

tres tipos diferentes de protones . De 8.6 a 8.8 ppm hay un multiplete (que integra para cuatro protones), de 9.1 a 9.3 hay otro multiplete (que integra para dos protones) y finalmente de 9.5 a 9.6 ppm aparece otro multiplete (que integra para dos protones).

Estos análisis concuerdan con lo informado en la bibliografía para el clorhidrato de la amina⁽⁷⁾. El espectro se muestra en la Fig. 2.1 .

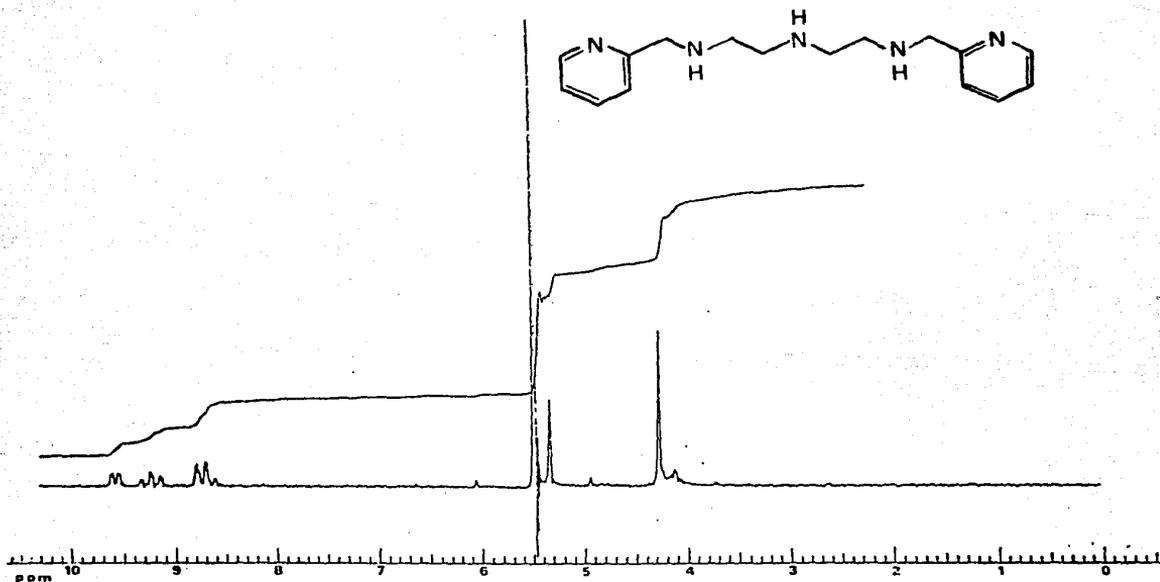


Fig. 2.1 Espectro de RMN'H del nitrato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano

2.- Tetracloro cuprato de 1,9- bis (2-piridil)2,5,8-triazanonano
cobre (II).

Cuando se efectúa esta reacción en una relación estequiométrica de 1:1 se obtiene un compuesto azul cielo cuyos análisis elemental y de absorción atómica hacen pensar en un compuesto del siguiente tipo: $[\text{Cu piodieno}][\text{CuCl}_4]$

En el espectro de IR lo primero que se observa es una mayor resolución de las bandas con respecto a las del ligante. Es posible distinguir dos bandas distintas para la vibración N-H lo que puede sugerir que hay dos tipos de N-H en ambientes químicos distintos.

Estas bandas se observan en 3160 y 3300 cm^{-1} .

La banda de los metilenos aparece en 2900 cm^{-1} y la banda correspondiente a la vibración de los aromáticos está en 1600 cm^{-1} .

La banda de vibración de los etilenos aparece en 1450 cm^{-1} .

Del análisis del espectro de IR lejano en Nujol es posible la observación de una banda en 414 cm^{-1} y otra en 274 cm^{-1} para la vibración de la especie CuCl_4 . Estas bandas son típicas de especies tetraédricas.

El momento magnético efectivo encontrado para este compuesto es de 1.94 M.B. y su determinación se hizo utilizando una balanza de Faraday.

El espectro de reflectancia difusa presenta un máximo de absorción en 600 nm y se muestra en la fig 2.2. Los espectros de uv/vis en H₂O y HCl* presentan sus máximos de absorción en 585 y 600 nm respectivamente. Los espectros se muestran en las fig 2.3 y 2.4 De este complejo fue posible obtener una estructura cristalina en la cual se puede ver que la especie que se está tratando presenta una estructura de pirámide cuadrada. La estructura obtenida por rayos X se muestra en la figura 2.5 y la tabla I muestra los ángulos y distancias que conforman a la molécula.

3.- Perclorato de 1,9-bis(2-piridil)2,5,8-triazanonano cobre (II).

Este compuesto es de color azul bastante intenso y su análisis elemental hace pensar en un complejo del siguiente tipo:



Su espectro de IR es básicamente igual al del compuesto anterior solo que en este caso se observan las bandas típicas de vibración de percloratos en 1100 y 1150 cm^{-1} .

El momento magnético efectivo encontrado para este compuesto es de 2.03 M.B. El espectro de reflectancia difusa presenta el máximo de absorción en 580 nm. Los espectros de uv/vis en H₂O y HCl presentan los máximos en 590 y 595 nm respectivamente.

* Se utilizó HCl 0.1 N.

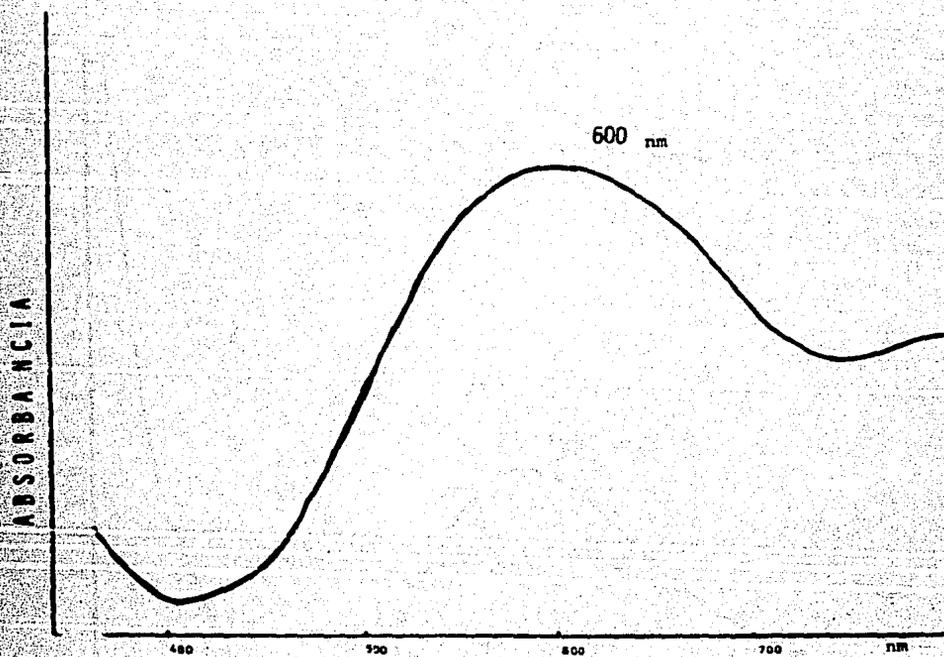


Fig. 2.2 Espectro de reflectancia difusa
de [Cu picdieno][CuCl₄]

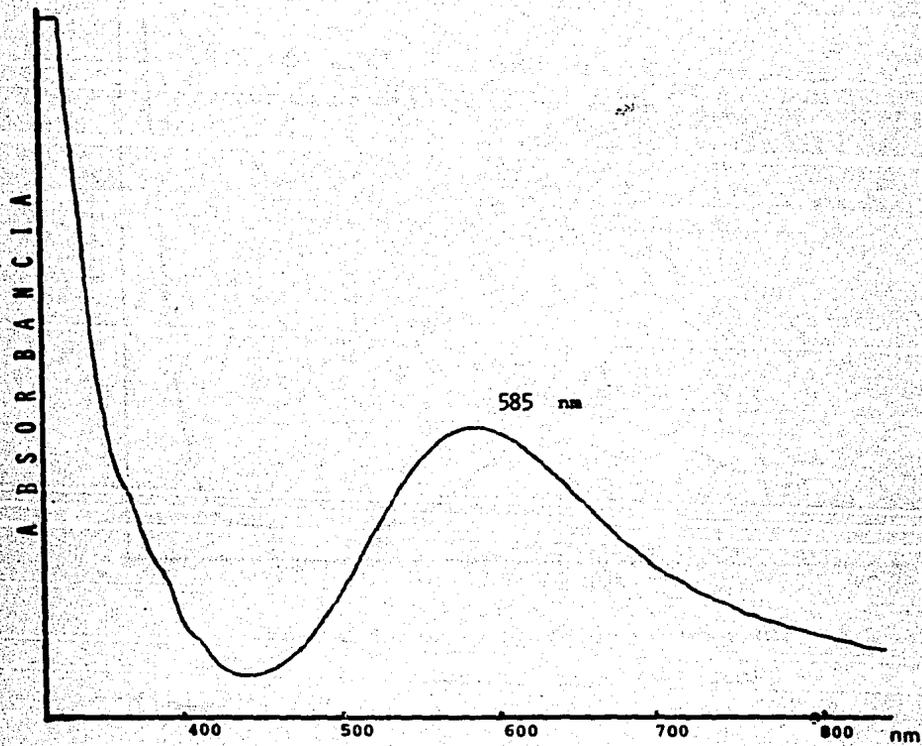


Fig. 2.3 Espectro de uv/vis en H₂O
de [Cu picdieno][CuCl₄]

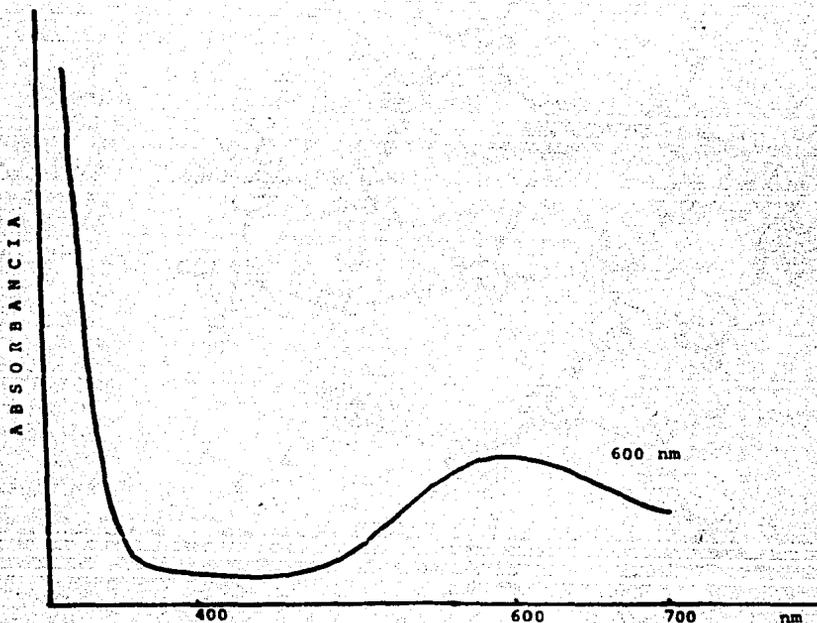
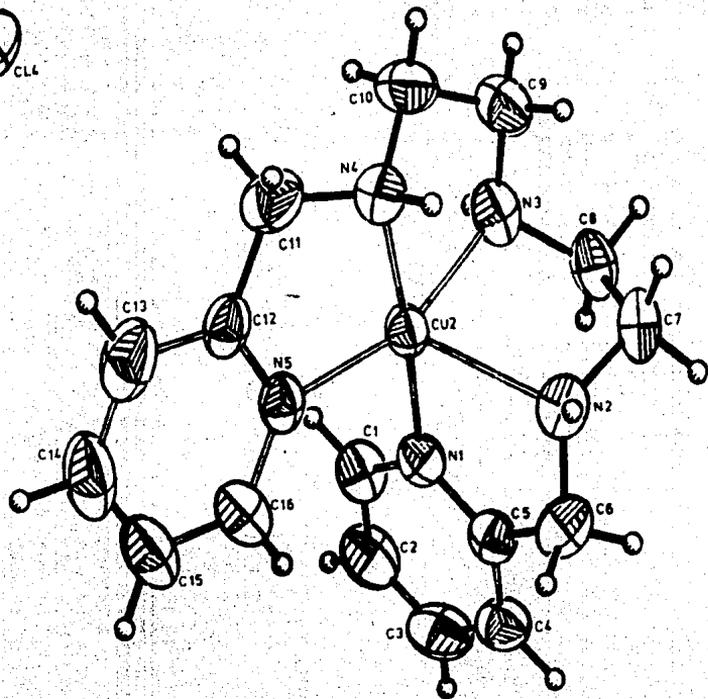
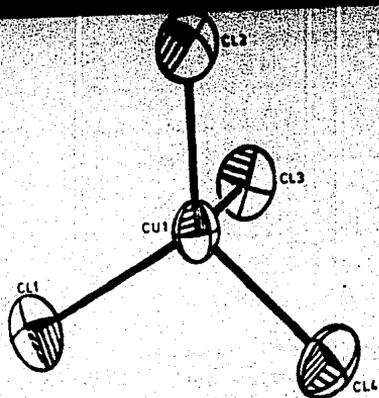


Fig. 2.4 Espectro de uv/vis den HCl 0.1 N
de [Cu picdieno][CuCl₄]

Fig. 2.5 Estructura de Rayos X para el compuesto
[Cu picdieno][CuCl₄]



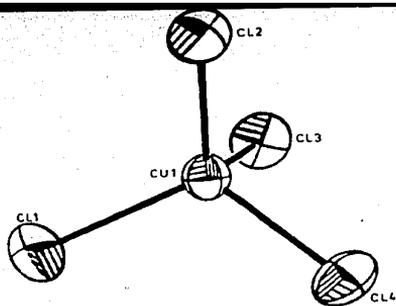


Fig. 2.5 Estructura de Rayos X para el compuesto
 $[\text{Cu picdieno}][\text{CuCl}_4]$

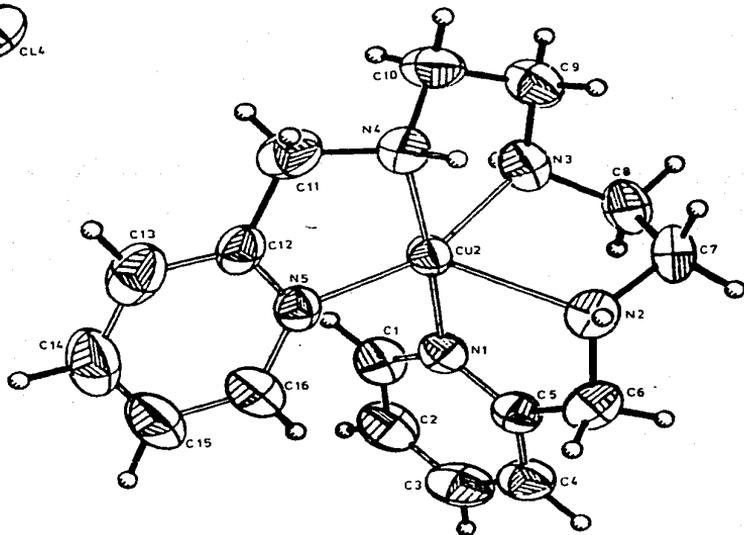


TABLA I



LONGITUDES DE ENLACE

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Cu(1)-Cl(1) | 2.260(1) | Cu(1)-Cl(2) | 2.255(1) |
| Cu(1)-Cl(3) | 2.292(1) | Cu(1)-Cl(4) | 2.271(1) |
| Cu(2)-N(1) | 2.035(3) | Cu(2)-N(2) | 2.243(4) |
| Cu(2)-N(3) | 2.073(4) | Cu(2)-N(4) | 2.048(4) |
| Cu(2)-N(5) | 2.029(4) | N(1)-C(1) | 1.340(6) |
| N(1)-C(5) | 1.332(6) | N(2)-C(6) | 1.464(6) |
| N(2)-C(7) | 1.466(6) | N(3)-C(8) | 1.480(6) |
| N(3)-C(9) | 1.485(7) | N(4)-C(10) | 1.467(6) |
| N(4)-C(11) | 1.468(6) | N(5)-C(12) | 1.330(6) |
| N(5)-C(16) | 1.356(6) | C(1)-C(2) | 1.394(7) |
| C(2)-C(3) | 1.372(8) | C(3)-C(4) | 1.377(7) |
| C(4)-C(5) | 1.375(6) | C(5)-C(6) | 1.514(7) |
| C(7)-C(8) | 1.529(7) | C(9)-C(10) | 1.582(8) |
| C(11)-C(12) | 1.503(7) | C(12)-C(13) | 1.381(7) |
| C(13)-C(14) | 1.376(9) | C(14)-C(15) | 1.374(9) |
| C(15)-C(16) | 1.360(8) | | |

ANGULOS DE ENLACE

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Cl(1)-Cu(1)-Cl(2) | 114.3(1) | Cl(1)-Cu(1)-Cl(3) | 110.7(1) |
| Cl(2)-Cu(1)-Cl(3) | 106.7 | Cl(1)-Cu(1)-Cl(4) | 107.7(1) |
| Cl(2)-Cu(1)-Cl(4) | 108.1 | Cl(3)-Cu(1)-Cl(4) | 109.2 |
| N(1)-Cu(2)-N(2) | 79.3(1) | * N(1)-Cu(2)-N(3) | 97.9(1) |
| N(2)-Cu(2)-N(3) | 81.7(1) | N(1)-Cu(2)-N(4) | 176.2(2) |
| N(2)-Cu(2)-N(4) | 104.3(2) | * N(3)-Cu(2)-N(4) | 83.9(2) |
| N(1)-Cu(2)-N(5) | 95.8(1) | * N(2)-Cu(2)-N(5) | 115.5(1) |
| N(3)-Cu(2)-N(5) | 159.9(1) | N(4)-Cu(2)-N(5) | 81.6(2) |
| Cu(2)-N(1)-C(1) | 124.1(3) | Cu(2)-N(1)-C(5) | 117.2(3) |
| C(1)-N(1)-C(5) | 118.6(4) | Cu(2)-N(2)-C(6) | 106.6(3) |
| Cu(2)-N(2)-C(7) | 107.1(3) | C(6)-N(2)-C(7) | 114.9(4) |
| Cu(2)-N(3)-C(8) | 108.4(3) | Cu(2)-N(3)-C(9) | 108.5(3) |
| C(8)-N(3)-C(9) | 113.3(4) | Cu(2)-N(4)-C(10) | 108.0(3) |
| Cu(2)-N(4)-C(11) | 111.0(3) | C(10)-N(4)-C(11) | 116.3(4) |
| Cu(2)-N(5)-C(12) | 115.0(3) | Cu(2)-N(5)-C(16) | 126.1(3) |
| C(12)-N(5)-C(16) | 118.6(4) | N(1)-C(1)-C(2) | 122.1(5) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 118.4(5) | C(2)-C(3)-C(4) | 119.3(5) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 119.2(5) | N(1)-C(5)-C(4) | 122.4(4) |
| N(1)-C(5)-C(6) | 117.9(4) | C(4)-C(5)-C(6) | 119.7(4) |
| N(2)-C(6)-C(5) | 112.7(4) | N(2)-C(7)-C(8) | 111.3(4) |
| N(3)-C(8)-C(7) | 109.9(4) | N(3)-C(9)-C(10) | 110.2(4) |
| N(4)-C(10)-C(11) | 109.0(4) | N(4)-C(11)-C(12) | 111.7(4) |
| N(5)-C(12)-C(11) | 117.0(4) | N(5)-C(12)-C(13) | 121.6(4) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 121.4(4) | C(12)-C(13)-C(14) | 118.9(5) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 119.9(5) | C(14)-C(15)-C(16) | 118.2(5) |
| N(5)-C(16)-C(15) | 122.8(5) | | |

4.- $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + picdieno en relación estequiométrica de 1:4 ligante - metal.

Cuando se efectúa esta reacción se obtiene un compuesto verde que por análisis elemental y de absorción atómica hacen pensar en un compuesto del siguiente estilo: $[\text{Cu picdieno}][\text{Cu}_5\text{Cl}_{12}]$

Del espectro de IP no se obtiene mucha información adicional con respecto al compuesto anterior, solo que ahora se observa únicamente una banda en la región de vibración de los N-H. Las vibraciones metilénicas aparecen en 2900 cm^{-1} y las vibraciones aromáticas en 1600 cm^{-1} . En el IP lejano aparecen bandas en 375 , 300 y 278 cm^{-1} .

El espectro de reflectancia difusa presenta un máximo de absorción en 700 nm y se muestra en la fig. 2.6. El espectro de uv/vis en H_2O muestra un máximo en 580 nm y en $\text{HCl } 0.1 \text{ N}$ un máximo en 610 nm . Los espectros se muestran en las figuras 2.7 y 2.8 respectivamente.

Cuando en esta misma relación estequiométrica se utiliza $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y se induce la precipitación con HClO_4 , no se obtiene una nueva especie. El resultado de la reacción es la formación del complejo $[\text{Cu picdieno}](\text{ClO}_4)_2$ y un exceso del acetato del metal.

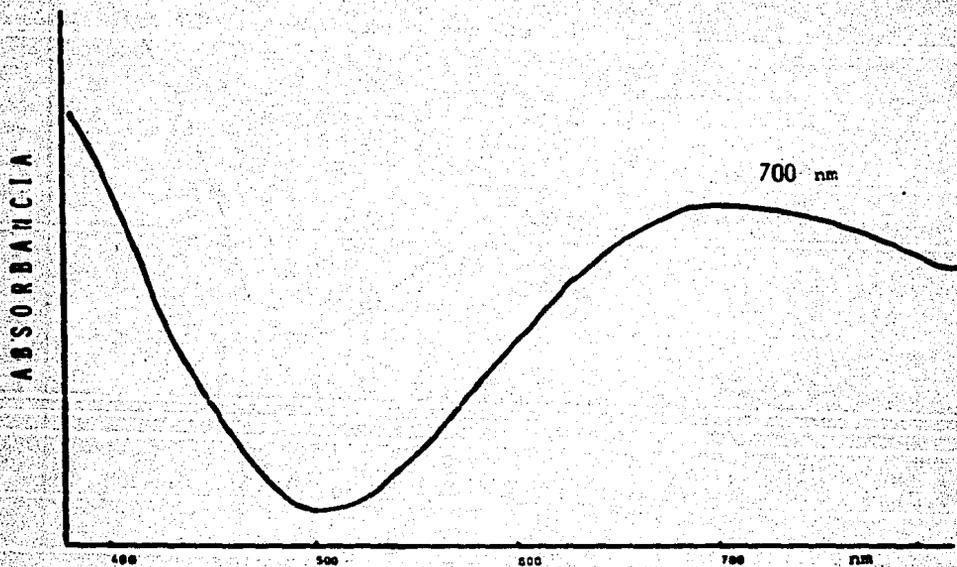


Fig. 2.6 Espectro de reflectancia difusa
de $[\text{Cu picdieno}][\text{Cu}_5\text{Cl}_{12}]$

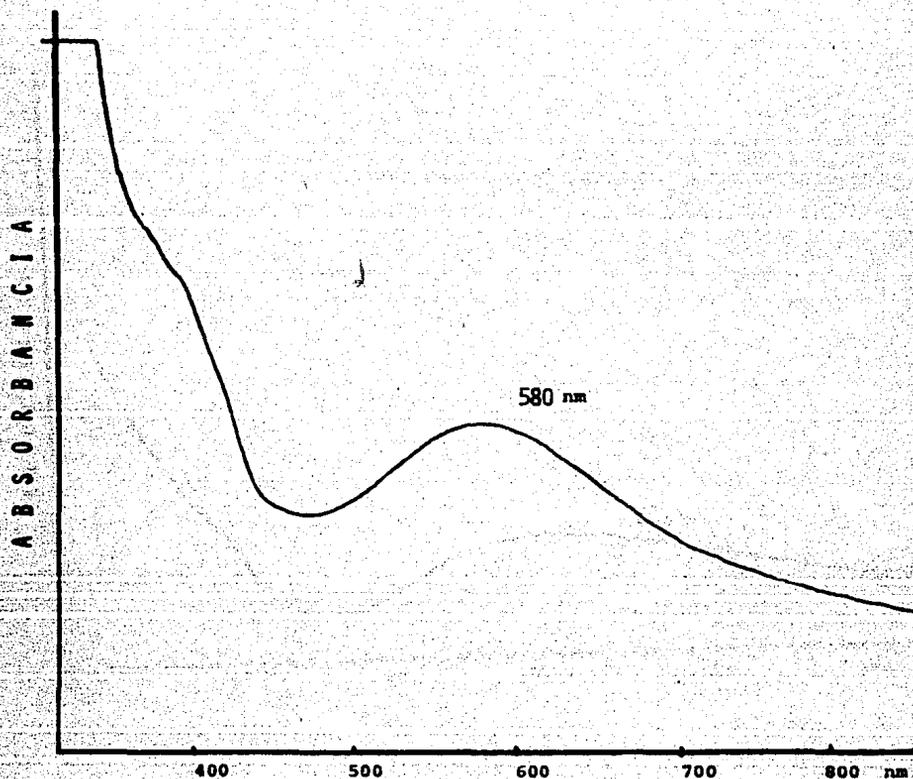


Fig. 2.7 Espectro de uv/vis en H₂O
de [Cu picdieno][Cu₅Cl₁₂]

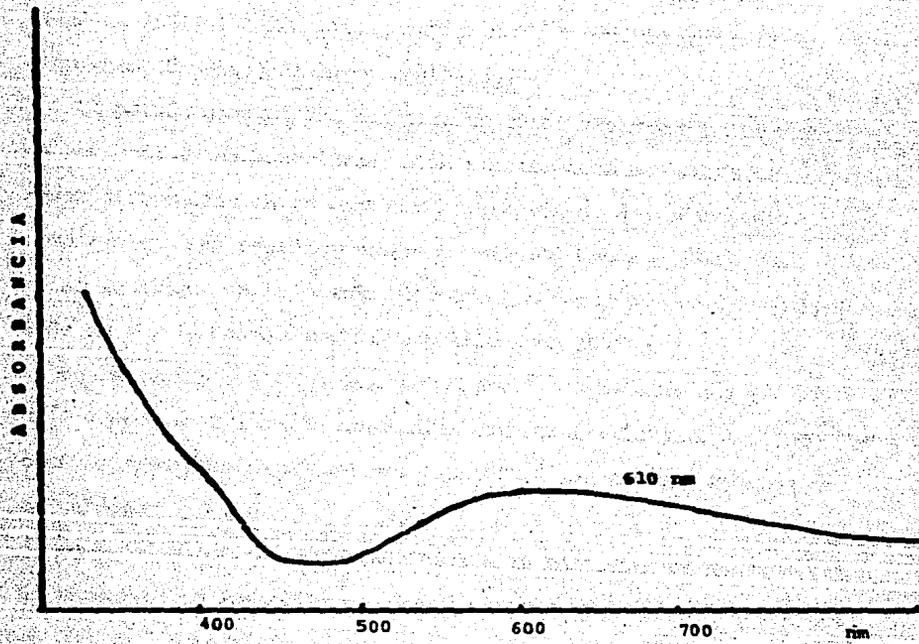


Fig. 2.8 Espectro de uv/vis en HCl 0.1 N
de $[Cu \text{ picdieno}]Cu_5Cl_{12}$

5.- Tetracloro níquelato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanono
níquel (II).

Este compuesto de un color violeta pálido tiene un análisis elemental para el cual es posible proponer la siguiente fórmula: $[\text{Ni}(\text{picdieno})][\text{NiCl}_4]$.

El patrón general del espectro de IR es básicamente igual al de los compuestos anteriores, solo existen como en los otros casos diferencias en la región de vibración de N-H. Para este complejo en esta región se obtiene una sola banda en 3280 cm^{-1} .

Al igual que en los demás espectros la banda metilénica aparece en 2900 cm^{-1} y la banda para los aromáticos en 1600 cm^{-1} .

En la región del IR lejano se observan dos bandas, una en 349 cm^{-1} y otra en 271 cm^{-1} , las cuales son características de especies tetraédricas de níquel del tipo NiX_4^{2-} en donde X representa un halógeno.

El momento magnético encontrado para este compuesto es de 3.78 M.B. El espectro de reflectancia difusa presenta un máximo de absorción en 520 nm. Este máximo se conserva cuando se obtiene el espectro en solución acuosa en el uv/vis, obteniéndose este en 530 nm.

Cuando se hace la medición en HCl 0.1 N se observa un cambio de color en la solución la cual pasa de rosa a verde. El coeficiente de extinción del nuevo compuesto disminuye mucho y la determinación exacta del máximo de absorción resulta muy difícil.

Ver figuras 2.9 y 2.10 respectivamente.

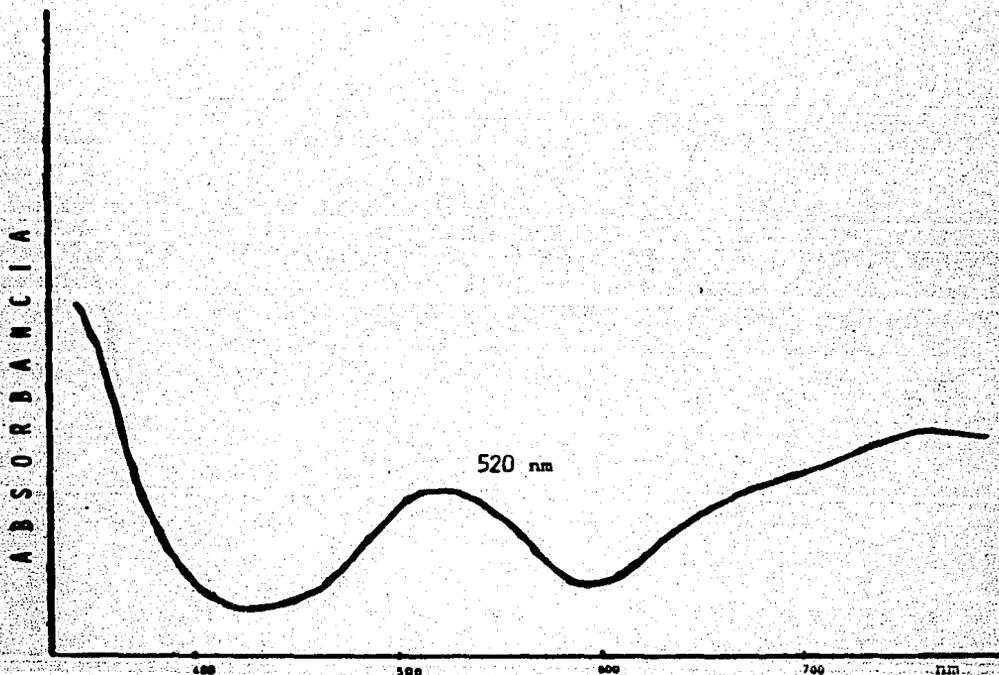


Fig. 2.9 Espectro de reflectancia difusa
de [Ni picdieno][NiCl₄]

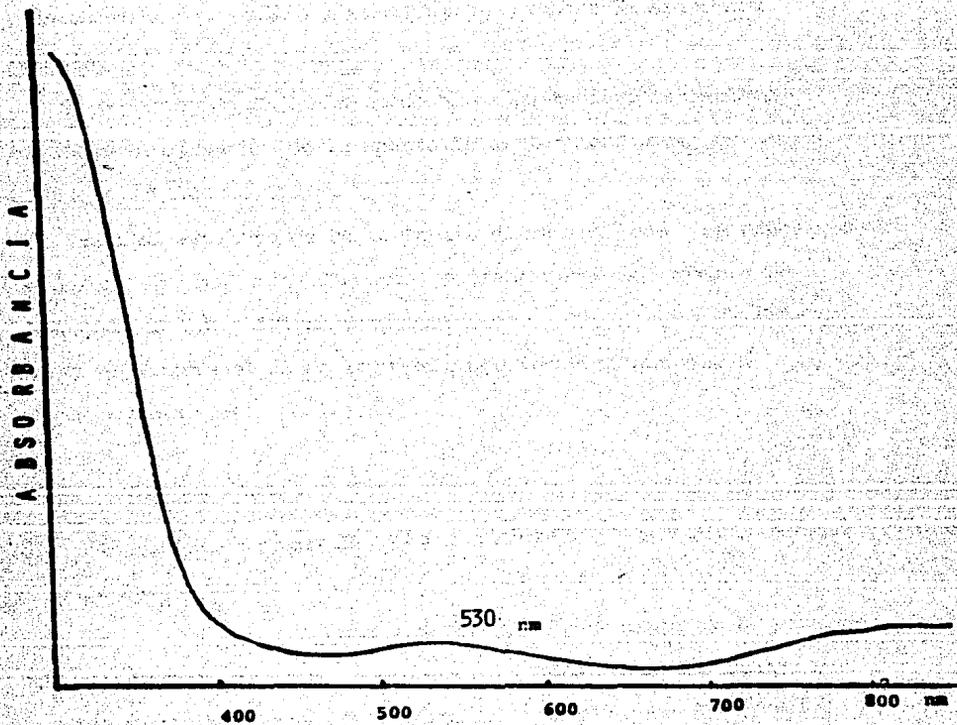


Fig. 2.10 Espectro de uv/vis en H₂O
de [Ni picdieno][NiCl₄]

6.- Perclorato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano níquel (II).

Este compuesto es de un color violeta intenso y de acuerdo a su análisis elemental se propone la siguiente fórmula: $[\text{Ni picdieno}] (\text{ClO}_4)_2$.

¡Su espectro de IR es idéntico al de su análogo tetracloro níquelato a excepción de la aparición de las bandas de los percloratos de 1100 a 1150 cm^{-1} .

Tanto el espectro de reflectancia difusa así como los espectros de uv/vis en agua son idénticos, presentandose los máximos de absorción en 520 y 535 nm respectivamente. En solución de HCl 0.1 N se observa el mismo tipo de comportamiento que con el compuesto anterior.

7.- Tetracloro zincato de cloro 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cromo (III).

Este complejo que es de color rosa, presenta un análisis elemental y de absorción atómica con los cuales es posible proponer la siguiente fórmula: $[\text{Cr picdieno Cl}] [\text{ZnCl}_4]$

El espectro de IR presenta una banda ancha de vibración N-H de 3080 a 3200 cm^{-1} seguida de la típica banda de los metilenos en 2900 cm^{-1} . En 1600 esta la banda correspondiente a la vibración de los aromáticos y en 1450 la banda para los etilenos. El momento magnético efectivo encontrado para este compuesto es de 2.89 M.B.

El espectro de reflectancia difusa presenta un máximo de absorción en 490 nm y otro en 380 nm. Este mismo comportamiento electrónico se observa en el uv/vis en H_2O obteniéndose los máximos en 510 y 380 nm. En HCl 0.1 N los máximos se encuentran en 480 y 380 nm. Ver figuras 2.12, 2.13 y 2.14 respectivamente.

8.- Perclorato de cloro 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanona-cromo (III). $[Cr \text{ picdieno Cl}] (ClO_4)_2$

Este complejo es de un color rosa muy intenso. Como en los casos anteriores, el espectro de IR es idéntico al del análogo tetracloro zincato a excepción de las bandas para los percloratos.

Es fácil deducir que las propiedades electrónicas se conserven intactas al del compuesto anterior, debido a que la especie $ZnCl_4^{2-}$ no presenta transiciones electrónicas por tratarse el Zn^{2+} de una especie d^{10} .

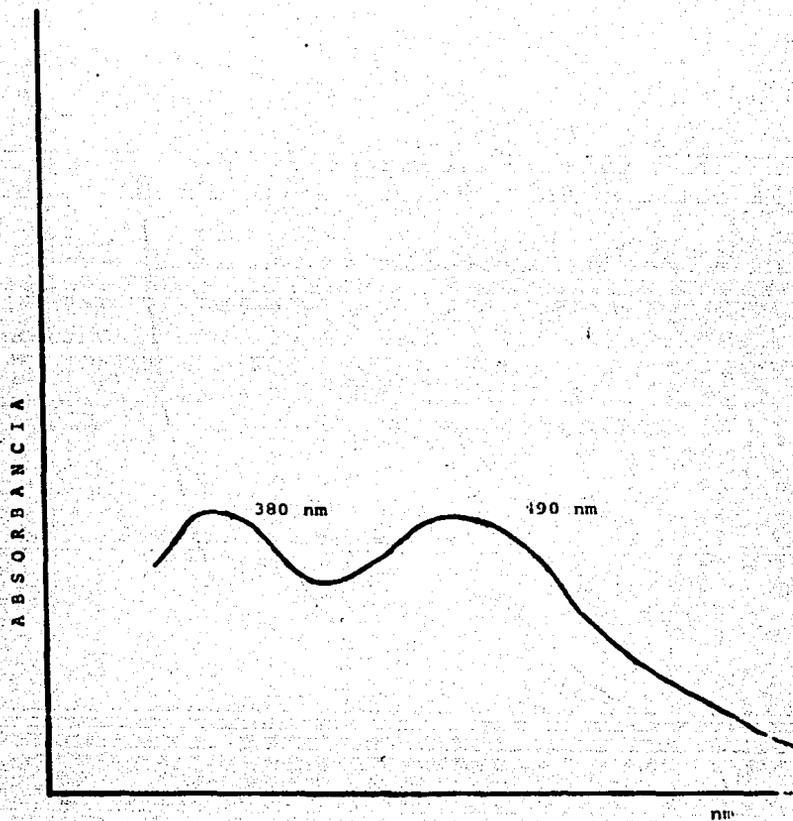


Fig. 2.12 Espectro de reflectancia difusa
de [Cr picdieno Cl][ZnCl₄]

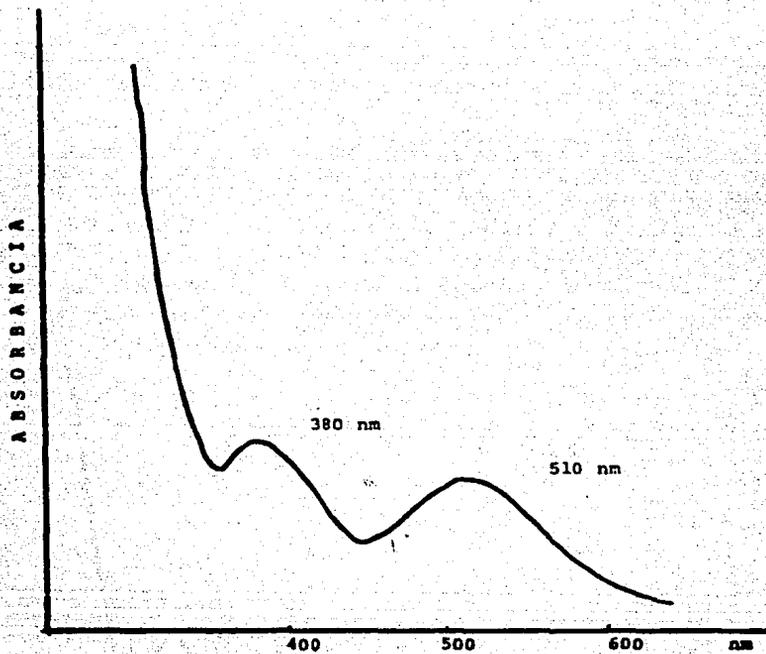


Fig. 2.13 Espectro de uv/vis en H_2O
de $[Cr \text{ picdieno Cl}][ZnCl_4]$

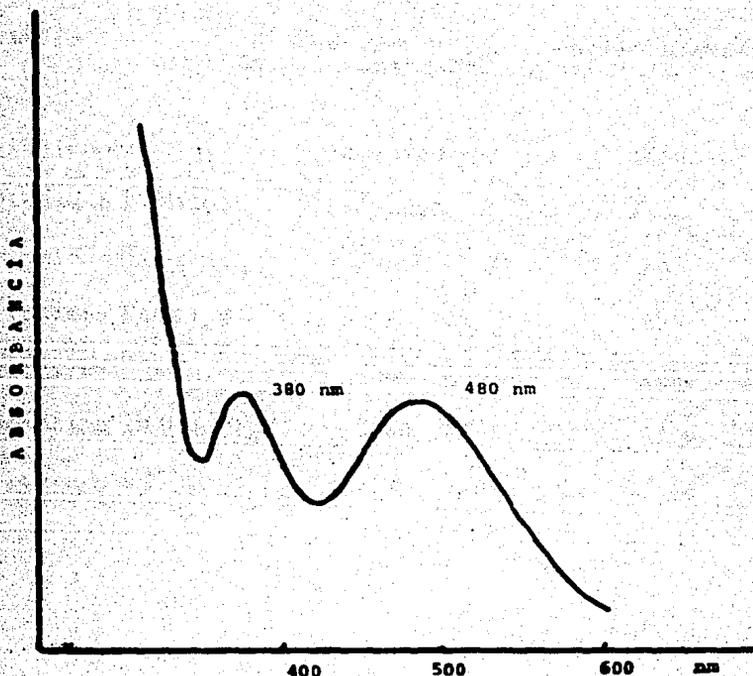


Fig. 2.14 Espectro de uv/vis en HCl 0.1 N
de [Cr picdieno Cl][ZnCl₄]

T A B L A II
 FRECUENCIAS DE INFRARROJO (CM^{-1}) PARA $[\text{M PICDIENO}]_n$
 EN KBr

| COMPLEJO | N-H (vib. elongación) | Anillo Piridínico |
|---|--------------------------|-------------------|
| $[\text{Cu Picdiene}][\text{CuCl}_4]$ | 3300, 3160 | 1600 |
| $[\text{Cu Picdiene}](\text{ClO}_4)_2$ | 3350, 3200 | 1600 |
| $[\text{Cu Picdiene}][\text{Cu}_5\text{Cl}_{12}]$ | 3200 | 1600 |
| $[\text{Ni Picdiene}][\text{NiCl}_4]$ | 3260 | 1610 |
| $[\text{Ni Picdiene}](\text{ClO}_4)_2$ | 3280 | 1600 |
| $[\text{Cr Picdiene Cl}][\text{ZnCl}_4]$ | 3080, 3200 | 1600 |
| $[\text{Cr Picdiene Cl}](\text{ClO}_4)_2$ | 3140, 3200 | 1600 |

T A B L A III

ESPECTRO DE ABSORCION ELECTRONICA PARA [M PICDIENO] X_n

| | Reflectancia difusa | Disolución | |
|---|---------------------|------------------|-----------|
| | | H ₂ O | HCl 0.1 N |
| [Cu picdieno][CuCl ₄] | 600 | 585 | 600 |
| [Cu picdieno] (ClO ₄) ₂ | 580 | 590 | 595 |
| [Cu picdieno] [Cu ₅ Cl ₁₂] | 700 | 580 | 610 |
| [Ni picdieno][NiCl ₄] | 520 | 530 | * |
| [Ni picdieno] (ClO ₄) ₂ | 520 | 535 | * |
| [Cr picdieno Cl][ZnCl ₄] | 490, 380 | 510, 380 | 480, 380 |

* No es posible distinguir claramente el máximo de absorción debido a que el coeficiente de extinción disminuye mucho.

T A B L A IV
 MOMENTOS MAGNETICOS PARA [M PICDIENO]Xn

| COMPLEJO | efec. (M.B.) |
|--|--------------|
| [Cu Picdiene][CuCl ₄] | 1.94 |
| [Cu Picdiene](ClO ₄) ₂ | 2.03 |
| [Cu Picdiene][Cu ₅ Cl ₁₂] | 3.22 |
| [Ni Picdiene][NiCl ₄] | 3.78 |
| [Ni Picdiene](ClO ₄) ₂ | 3.02 |
| [Cr Picdiene Cl][ZnCl ₄] | 3.62 |

T A B L A V

Espectro de absorción electrónica para lo diferentes compuestos

[M picdiene] X_n en disolución acuosa de HCl 0.1 N (nm)

| Complejo | λ max. | ε max | λ min | ε min | λ max | ε max | λ min | ε min |
|--|--------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| [Cu picdiene][CuCl ₄] | 600 | 68 | 425 | 0 | | | | |
| [Cu picdiene](ClO ₄) ₂ | 595 | 119 | 425 | 5 | | | | |
| *[Ni picdiene][NiCl ₄] | 530 | 11 | 450 | 6 | | | | |
| *[Ni picdiene](ClO ₄) ₂ | 535 | 14 | 400 | 8 | hombro 305 | 176 | | |
| [Cr picdiene Cl][ZnCl ₄] | 480 | 131 | 425 | 77 | 380 | 136 | 350 | 99 |
| [Cr picdiene Cl](ClO ₄) ₂ | 485 | | 425 | | 375 | | 350 | |

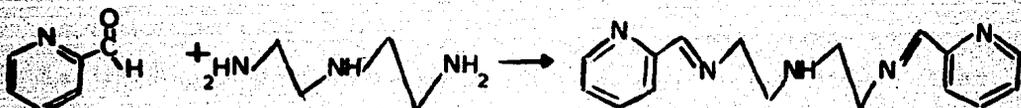
* Fueron corridas en H₂O, ya que la solución ácida usada para los otros compuestos daba lugar a una reacción del complejo pentacoordinado.

CAPITULO III

DISCUSION

1.- 1,9-bis (2-piridil)2,5,8-triazanonano.

La síntesis de este ligante se puede hacer por dos rutas alternativas como se puede ver en la parte experimental. En ambas se realiza primero una condensación entre 2 piridil carboxaldehido y la dietilentriamina para formar una imina:



Lo que es distinto para cada ruta es el método de reducción de la imina formada. Cada una de ellas presenta dificultades distintas.

Cuando se utiliza Zn^0 y ácido acético como reductores se presentan dos problemas distintos. El primero es que no siempre

es completa la reducción por lo que hubo ocasiones en que era necesario repetirla. Otro problema es que es muy difícil eliminar el exceso de ácido presente lo cual hace que se presenten equilibrios ácido/base que interfieren en ciertas reacciones.

Por otro lado, cuando se utiliza Pd/ carbón al 10% como reductor se observó que el tiempo de reacción reportado en la literatura⁽⁷⁾ para la condensación de los reactivos, no era el indicado por lo que la formación de la imina no fué completa y una vez hecha la reducción, se encontraba en el medio de reacción el correspondiente alcohol del aldehído utilizado. Dado este problema, es conveniente seguir por cromatografía de capa fina el curso de la reacción antes de empezar la reducción.

Cualquiera que sea la dificultad y la impureza presente, la purificación resulta bastante complicada. El ligante tiene la apariencia de un jarabe marrón y es muy difícil de manipular, es además fácilmente oxidable y se descompone con el tiempo.

Cuando se intenta destilar al vacío el ligante se observa que toda la mezcla se carboniza. En la literatura⁽⁷⁾ se menciona por otra parte que un buen método de purificación es la formación de clorhidrato de amina, para ello se podría usar cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico. El ácido no es lo más conveniente debido a que la sal es bastante soluble en él.

Es más seguro utilizar el cloruro de hidrógeno, pero en presencia de ciertas impurezas que suele tener el ligante, se llévan

a cabo ciertos equilibrios ácido-base que impiden que la sal precipite en forma adecuada.

Se encontró que en este caso el mejor método de purificación era la formación del nitrato de la amina.

El espectro de RMN obtenido para esta especie se muestra en la fig. 2.1 y es el deseado dadas la posición de las señales.

El espectro es además muy parecido al reportado en la literatura para el clorhidrato de la amina⁽⁷⁾.

2.- Tetracloro cuprato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazano-
nano cobre (II). $[\text{Cu picdieno}][\text{CuCl}_4]$

Este complejo que precipita en medio etanólico neutro es de color azul cielo. Es muy soluble en agua, HCl 0.1 N y dimetilformamida. Utilizando una relación estequiométrica de 1:2 ligante-metal, también se obtiene el compuesto.

Tiene un punto de fusión de 154-156 °C.

Del espectro de IR se deduce por una comparación con el espectro del ligante y del complejo que los nitrógenos si se han coordinado, ya que se observa una mayor resolución de las bandas de vibración N-H. En el caso de este complejo se observan dos tipos de señales para la vibración N-H, lo cual sugiere que poseen ambientes químicos distintos. Estas bandas se encuentran en 3300 y 3160 cm^{-1} . Las bandas metilénicas en 2900 cm^{-1} y aromáticas en 1600 cm^{-1} no sufren alteración.

El análisis elemental hace pensar en una especie pentacoordinada y en un contra-ion tetracoordinado: $[\text{Cu picdieno}][\text{CuCl}_4]$

Para una especie d^9 como lo es el Cu^{2+} se espera que cualquiera que sea la estructura que adopte, se tenga un electrón desapareado. El momento magnético efectivo encontrado para este compuesto es de 1.94 M.B. y el esperado para un ion Cu^{2+} es de 1.75 a 2.20 M.B. El momento magnético encontrado resulta de un promedio de la contribución de cada ion cobre en la estructura.

Para una especie pentacoordinada existen dos geometrías favorecidas que son la bipirámide trigonal y la pirámide cuadrada, las cuales para un d^9 dan el siguiente desdoblamiento de campo cristalino y la siguiente distribución de electrones:

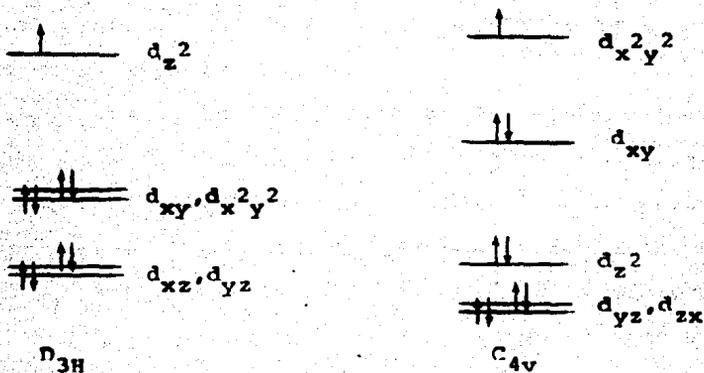


Fig. 3.2

El anión que se propone estabiliza al complejo, es en sí mismo, otro complejo. Se trata de una especie tetraédrica para la cual se espera el siguiente desdoblamiento y distribución:

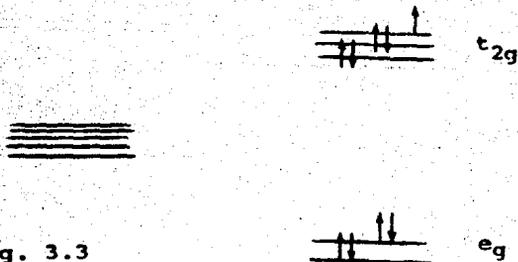


Fig. 3.3

Se han encontrado en la literatura⁽¹²⁾ otros ejemplos de este tipo de aniones que estabilizan estructuras cuando el

catión es grande y voluminoso como en este caso y esto se debe a requerimientos energéticos de red cristalina⁽¹⁹⁾.

Se hizo un estudio de espectro electrónico del compuesto de cuya interpretación se esperaba poder deducir la estructura del complejo. Se obtuvo así el espectro de reflectancia difusa, el cual presenta un máximo de absorción en 580 nm el cual se muestra en la fig. 2.2 .

Las estructuras pentacoordinadas suelen cambiar fácilmente de configuración al cambiar de estado físico, por lo que resultaba interesante hacer el estudio electrónico en disolución. El espectro de uv/Vis en solución acuosa presenta un máximo de absorción en 600 nm lo que está diciendo que la geometría del complejo se conserva. Esto resulta sorprendente no solo por lo que al número de coordinación se refiere, sino por tratarse de un compuesto de cobre, el cual es capaz de estabilizar muchas estructuras en disolución. Al registrar el espectro en un medio más coordinante que el agua como lo es el HCl 0.1 N se observó que aún así el máximo de absorción se conservaba, presentándose éste en 595 nm. Los espectros se muestran en las fig 2.3 y 2.4 respectivamente.

Dado este comportamiento se puede pensar que este tipo de complejos son más estables de lo que se pensaba, pues aunque sus constantes de formación eran ya conocidas⁽⁷⁾, no se tenía idea que pudieran presentar este tipo de comportamiento.

Por otro lado, los máximos encontrados , ya sugieren algo de su estructura y hacen pensar en una pirámide cuadrada⁽¹³⁾.

No se puede perder de vista que el anión que se propone estabiliza al complejo es también un complejo y es ya bastante conocido. El CuCl_4^{2-} tiene una estructura tetraédrica y sus máximos de absorción en el uv/vis están ya bien definidos⁽¹¹⁾ y se encuentran alrededor de los 1000 nm.

Para saber si de algún modo esta especie interfiere con los máximos observados para el complejo, fué preparado el análogo perclorato $[\text{Cu picdieno}](\text{ClO}_4)_2$ y se encontró exactamente el mismo comportamiento que para el tetracloro cuprato (ver resultados). Es por esto que se puede tener la seguridad de que los máximos de absorción observados se deben a la especie catiónica.

Con el fin de comprobar la estructura, se realizó un estudio de difracción de rayos X en un cristal único que se obtuvo de una solución concentrada del complejo en etanol.

La estructura de rayos X se muestra en la Fig. 2.5 y una relación de los ángulos y distancias que conforman a la molécula se presenta en la Tabla I.

Las distancias Cu-N (2.04 Å) que presenta la molécula con excepción de Cu-N(2) (2.243 Å) están dentro del intervalo encontrados para otros complejos similares⁽²³⁾ informados en la bibliografía. Por otro lado se sabe que el ion Cu (II) prefiere formar complejos con cuatro interacciones fuertes en el plano equatorial y una mucho más débil en el plano axial. Esto se ha demostrado experimentalmente con algunos compuestos de co-

bre en los que se encuentran distancias en el intervalo de 2.41 a 2.76 Å (24). Si consideramos al átomo N(2) como el vértice en una pirámide de base cuadrada, el análisis de los ángulos de los demás átomos coordinantes, muestra que la estructura se trata de una pirámide cuadrada distorsionada

De la observación de la estructura es posible entre otras cosas explicar la aparición de dos bandas distintas para la vibración N-H en el espectro de IR, ya que hay cuatro nitrógenos en la posición ecuatorial y uno en la posición apical mucho más alejado del átomo central, lo cual hace que los tres nitrógenos que tienen hidrógenos, posean ambientes químicos distintos.

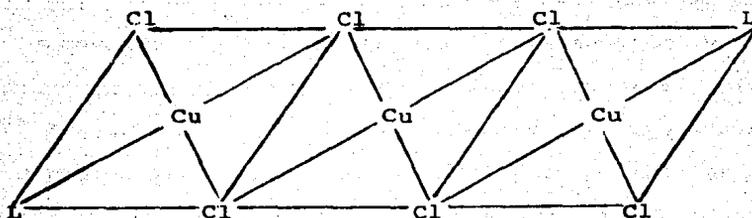
Dada pues esta evidencia, se puede decir que los máximos de absorción observados en el espectro electrónico son característicos de los complejos pentacoordinados de cobre con átomos donadores de nitrógeno y con estructura de pirámide cuadrada distorsionada. Esta conclusión se ve además apoyada por otro tipo de estudios reportados en la bibliografía (13) que presentan un comportamiento similar.

3.- [Cu picdieno][Cu₅Cl₁₂]

Cuando la reacción anterior se lleva a cabo en una relación estequiométrica de 1:3 o 1:4 ligante-metal, se obtiene un compuesto verde oscuro (el rendimiento con la relación 1:4 es mejor). Este compuesto se solubiliza en H₂O, HCl 0.1 N y dimetilformamida. Se recristaliza de etanol en caliente y tiene un punto de fusión se 155 - 165 °C.

El análisis elemental y el de absorción atómica hacen pensar en un compuesto del siguiente estilo: [Cu picdieno][Cu₅Cl₁₂].

El cobre es capaz de formar arreglos plano cuadrado utilizando a los halógenos como puentes ⁽²⁾, por lo que es factible la formación del anión propuesto como una cadena polimérica con puentes de cloro.



Se obtuvo un patrón de difracción de rayos X de polvos del compuesto y se observa que cristaliza en forma adecuada. El patrón muestra bandas bien definidas, sin embargo, no fue posible la designación específica de estas debido a que no se cuenta con manuales actualizados que traten a este tipo de especies poliméricas de cobre.

Del espectro de IR no se obtiene mucha información adicional con respecto a la del compuesto anterior, la única diferencia se presenta en la región de vibración de los N-H en donde aparece una sola señal en 3200 cm^{-1} . Por lo demás se observan las bandas metilénicas en 2900 cm^{-1} y aromáticas en 1600 cm^{-1} . En la región del IR lejano se observan varias bandas en 300, 279.4 y 252 cm^{-1} , las cuales se pueden deber a la cadena polimérica ya que se han encontrado en compuestos como el $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$.

Como ya se dijo anteriormente, para cualquier especie de Cu^{2+} se espera obtener un compuesto paramagnético y el momento magnético efectivo esperado se encuentra en el intervalo de 1.75 a 2.2 M.B. Sin embargo el cobre es capaz de estabilizar una infinidad de estructuras ⁽²⁹⁾ y es posible encontrar algunas alteraciones en sus propiedades magnéticas, tal es el caso cuando cuando ocurren acoplamientos ferromagnéticos.

En la literatura se encuentran estudios muy completos de especies como el $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ (26,27,28) en donde se encuentra que a temperatura ambiente el momento magnético efectivo de esta especie es de 2.88 M.B. El momento magnético encontrado para el compuesto $[\text{Cu picdieno}][\text{Cu}_5\text{Cl}_{12}]$ es de 3.22 M.B. Dado que se propone una cadena polimérica bastante grande, es posible que el momento magnético también aumente, sin embargo solo una mayor experimentación del problema podría dar una respuesta más satisfactoria.

El espectro de reflectancia difusa presenta un máximo de absorción en 700 nm y se le atribuye a la cadena polimérica, ya que se ha encontrado que es característica para complejos poliméricos de cobre⁽²⁶⁾. Es interesante hacer notar que estos arreglos poliméricos también pueden existir en forma tetraédrica pero sus máximos de absorción se esperan en 819 y 1198 nm⁽²⁷⁾. Dada la forma del espectro que se muestra en la fig. 2.6 es posible que esta señal que se encuentra en 700 nm esté traslapada con la señal del catión $[\text{Cu picdieno}]^{2+}$ la cual se espera en 600 nm.

Cuando se hace una solución acuosa o ácida del complejo, se obtiene una solución azul, pero cuando ésta se deja evaporar, se vuelve a obtener el compuesto verde. Dado este comportamiento, se hicieron dos experimentos para conocer un poco más de la reactividad del complejo y para verificar que tipo de compuesto se tenía.

- 1.- Se disuelve el compuesto $[\text{Cu picdieno}][\text{CuCl}_4]$ en etanol, se registra su espectro y se añade una porción equivalente de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ para observar si se forma la especie 1:4 y se registra nuevamente el espectro. El espectro se muestra en la figura 3.6. Lo que se observa es que por esta ruta no se obtiene el compuesto 1:4, lo que se registra finalmente es el espectro del $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es decir que no hay reacción.
- 2.- Se registra primero el espectro de la especie 1:4 en etanol y se agrega 0.1 ml de HCl 0.1 N y se vuelve a registrar el espectro. Lo que se observa es que la solución cambia de verde a azul registrándose el espectro de la especie $[\text{Cu picdieno}]^{2+}$.

Lo que se deduce de estas experiencias es que solo en las condiciones de síntesis es posible obtener al complejo ya que deben ser importantes otros factores cinéticos y termodinámicos para su formación. Además también se deduce que existe una gran afinidad por los protones de parte de la cadena polimérica ya que esta se disuelve con solo 0.1 ml de agua.

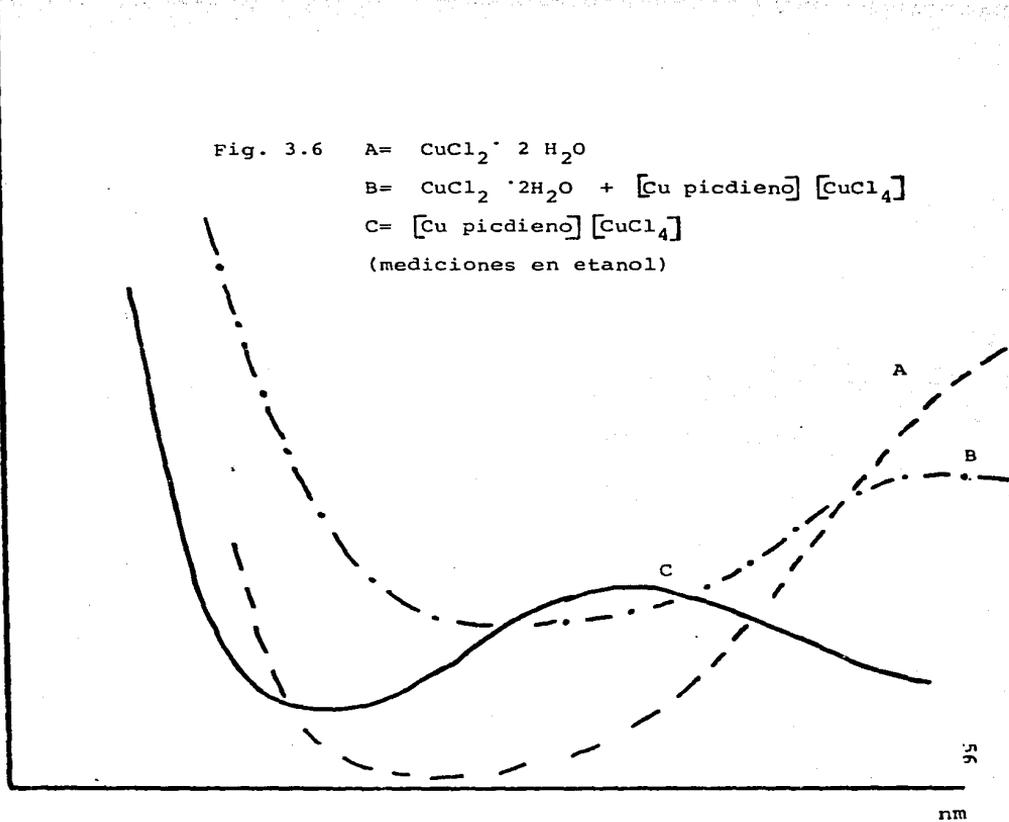
ABSORBANCIA

Fig. 3.6 A= $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

B= $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + [\text{Cu picdieno}] [\text{CuCl}_4]$

C= $[\text{Cu picdieno}] [\text{CuCl}_4]$

(mediciones en etanol)



95

nm

El análisis de uv/vis en disolución da resultados diferentes a los de reflectancia difusa pero apoyan a las experiencias anteriores. El espectro en disolución acuosa presenta un máximo de absorción en 580 nm lo cual corresponde a la especie catiónica $[\text{Cu picdieno}]^{2+}$ y que la cadena polimérica no interfiere en nada. Lo mismo sucede con el espectro en HCl 0.1 N en donde el máximo de absorción se registra en 610 nm.

4.- Tetracloro níquelato de 1,9 -bis (2- piridil) 2,5,8-triaza-
nonano de níquel (II). $[\text{Ni picdieno}][\text{NiCl}_4]$

Cuando se realiza la reacción entre el $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y el picdieno en una relación estequiométrica de 1:1 en medio etanólico, precipita un compuesto rosa muy pálido el cual es soluble en agua y HCl 0.1 N e insoluble en etanol. Este complejo no funde arriba de los 280 °C.

El análisis elemental hace pensar en un compuesto pentacoordinado análogo al de cobre pero ahora de níquel, proponiéndose la siguiente fórmula: $[\text{Ni picdieno}][\text{NiCl}_4]$.

Con respecto al espectro de IR, como en el caso de los compuestos anteriores, solo se observan diferencias en la región de vibración del N-H probablemente debido a que la estructura de nuevo es diferente. En el espectro hay una sola banda en 3280 nm para la vibración N-H y todo el resto se mantiene igual. En la región del IR lejano se presentan varias bandas en 349 y 271 cm^{-1} las cuales apoyan al contraíón propuesto NiCl_4^{2-} .

Para una especie pentacoordinada y un ion metálico d^8 como lo es el Ni (II), la sustancia puede resultar paramagnética o diamagnética (16). El ordenamiento de los electrones dependerá de si el compuesto es de alto o bajo espín. Se ha encontrado experimentalmente (14, 2) que átomos donadores como oxígeno y nitrógeno favorecen la formación de compuestos de alto espín.

Los ligantes utilizados para este tipo de estudios han sido voluminosos y polidentados con el fin de envolver al ión metálico y prevenir la formación de especies hexacoordinadas. Además estos ligantes poseen una fuerte habilidad para coordinarse y una ligera tendencia a formar enlaces π con los iones metálicos.

En la mayoría de los casos, los compuestos de bajo espín conocidos poseen átomos donadores pesados como P, As, S, Se., Br y I. Esto puede deberse al hecho de que los enlaces coordinados tienen mayor carácter covalente con átomos donadores como P y As que con N ⁽¹⁵⁾. De hecho, la electronegatividad de los dos primeros elementos es muy cercana a la de los iones.

El enlace π juega una parte importante promoviendo el apareamiento de espín aunque en el caso del Ni no suceda siempre.

El momento magnético encontrado para este compuesto es de 3.78 M.B. Aunque el número de electrones desapareados para una especie pentacoordinada de alto espín sea de dos, este incremento puede ser explicado en base a lo siguiente:

El anión que se propone estabiliza al complejo $(NiCl_4^{2-})$ es una especie tetraédrica, la cual ha sido estudiada ampliamente, se sabe que su momento magnético efectivo es de 4.2 M.B. debido a consideraciones de su simetría que hacen que el estado basal posea un mayor momento angular. ⁽²²⁾ Ahora bien, ya que el momento magnético encontrado para el complejo resulta de un promedio de las contribuciones de ambas especies (pentacoordinada y tetraacoordinada), es de esperarse que el momento magnético total del compuesto sea mayor al esperado para un

d^8 , sin olvidar además que en estructuras distorsionadas las propiedades magnéticas sufren alteraciones, así para una especie tetraédrica distorsionada el momento magnético efectivo puede bajar hasta 3.0 M.B.

Para la designación de la geometría del compuesto, se hizo un estudio electrónico. El espectro de reflectancia difusa muestra un máximo de absorción en 520 nm, lo cual sugiere que se esté tratando con una especie con estructura de bipirámide trigonal (14. 11). Venanzi (20) ha demostrado que una distorsión de los ángulos ecuatoriales en una bipirámide trigonal hace que decrezca la separación entre los dos últimos orbitales y así favorecer la formación de compuestos de alto espín.

Dado que el compuesto se encontró paramagnético, se podría suponer en primera instancia que se trata de una estructura de bipirámide trigonal un poco distorsionada.

Cuando se hace el estudio en disolución se encuentra que el espectro conserva, como en el caso del cobre, sus máximos de absorción presentándose estos en 525 nm para el agua.

Al hacer la medición en HCl 0.1 N se encuentra ahora un comportamiento distinto. La solución que en agua es rosa, cambia ahora a verde y el coeficiente de extinción disminuye muchísimo presentándose una gran incertidumbre en la determinación del máximo de absorción. Este tipo de espectros para Ni (II) con coeficientes de extinción muy pequeños, han sido observados en estructuras octaédricas (12), por lo que se propone

que en un medio más coordinante que el agua como lo es el HCl 0.1 N, se adiciona un sexto ligante a la esfera de coordinación (Cl^-). Por otro lado las constantes de formación de este complejo ya han sido reportadas ⁽⁷⁾ y de hecho Martell en sus trabajos en medio ácido ya sugiere la existencia de especies octaédricas.

Al igual que en el caso de cobre, resultaba interesante preparar el análogo perclorato del compuesto para saber si de algún modo la especie tetraédrica estaba interfiriendo en algo. Los espectros obtenidos para esta especie son idénticos a los obtenidos para la especie [picdieno][NiCl_4], de lo que se deduce que el ion NiCl_4^{2-} no absorbe en la misma región del visible.

El momento magnético obtenido para esta especie es de 3.02 M.B. y se utilizó una balanza de Faraday para su determinación.

Este momento magnético para [Ni picdieno] (ClO_4)₂ viene a confirmar que efectivamente la especie tetraédrica NiCl_4^{2-} tiene una mayor contribución al momento magnético efectivo del complejo [Ni picdieno][NiCl_4].

Cuando esta misma reacción entre el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el picdieno se intenta hacer en una relación estequiométrica de 1:4 ligante-metal, a diferencia del cobre, no se obtiene una nueva especie.

Esto se puede deber a que el níquel no forme arreglos planos o enrejados como el cobre, ya que no han sido descritos en la literatura. El resultado de esta reacción es por lo tanto el mismo que cuando se utiliza la relación estequiométrica de 1:1.

5.- Tetracloro zincato de cloro 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanono cromó (III).

El comportamiento de los complejos de cromó resulta ser por lo general bastante diferente al de los demás metales de transición, desde su ruta de síntesis (ver parte experimental) hasta su reactividad.

El resultado de la reacción entre el CrCl_3 anhidro y el picdieno da como resultado un compuesto rosa cuyo análisis elemental y de absorción atómica hacen proponer un compuesto con la siguiente fórmula: $[\text{Cr picdieno Cl}][\text{ZnCl}_4]$

Como se puede ver, el complejo ahora obtenido no se trata de una especie pentacoordinada, sino hexacoordinada.

El que el contraión propuesto sea una especie formada con zinc, es el resultado del uso de una amalgama de zinc y mercurio en la síntesis y este anión ya había sido observado en complejos de picdieno con cobalto⁽¹⁸⁾.

Es necesario utilizar la amalgama debido a que el Cr^{3+} tiene, por lo general, un comportamiento inerte. Es debido a esto que es necesario reducirlo a Cr^{2+} para efectuar la reacción, ya que este intercambia rápidamente sus ligantes por otros. Para esta ruta de síntesis, se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción: (9)

El espectro de IR es idéntico al de todos los compuestos anteriores. Solo en la región del IR lejano se observa una banda en 272 cm^{-1} correspondiente a la especie ZnCl_4^{2-} .

El espectro de reflectancia difusa presenta dos máximos de absorción, uno en 380 nm y 490 nm. Este comportamiento electrónico aunado a su número de coordinación indican que se trata de una especie octaédrica. (2)

El análisis de uv/vis en agua y en HCl 0.1 N muestran dadas las posiciones de las bandas, que la geometría no cambia al cambiar de estado físico, presentándose los máximos en 510 nm y 380 nm para el agua y en 480 nm y 380 nm para la disolución ácida. Los espectros se muestran en las figuras 2.12, 2.13 y 2.14 respectivamente.

Como se dijo anteriormente ahora se trata de una especie hexacoordinada que para un ion d^3 como lo es el Cr(III), se esperan encontrar tres electrones desapareados. El momento magnético efectivo encontrado para esta especie es de 2.89 M.B.

De este complejo también fue preparado el análogo perclorato. Para esta especie no se espera encontrar alteración alguna con respecto a la del compuesto anterior, ya que el catión que se propone estabiliza al complejo (ZnCl_4^{2-}) contiene un ion Zn^{2+} el cual es un d^{10} , por lo que no presenta ningún tipo de transición electrónica.

Esto fue comprobado experimentalmente.

Solo en el espectro de IR del compuesto [Cr picdieno Cl] $(\text{ClO}_4)_2$ se observa un comportamiento interesante en la región de vibración de N-H. Cuando se corre el espectro en hexaclorobutadieno se observa la aparición de una sola banda en 3200 cm^{-1} , en cambio cuan-

do se hace la medición en KBr se encuentran dos bandas, una localizada en 3080 cm^{-1} y otra en 3200 cm^{-1} . Esto hace pensar que probablemente existen dos nitrógenos no equivalentes de tal modo que en presencia de iones Br^- hacen que posean ambientes químicos distintos ya que interactúan en forma diferente con cada nitrógeno. Esto en determinado momento puede ser útil para la designación de la estructura del complejo. Hay que considerar que a pesar de que se trate de una interacción en el estado sólido, ésta es factible ya que la técnica requiere de la formación de una pastilla a presión.

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

- 1.- Los iones metálicos tratados en este trabajo interactúan de forma distinta con el ligante 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano. Así para iones como Cu (II) y Ni (II) las especies pentacoordinadas se ven más favorecidas en contraste con iones como Cr (III) en donde la especie favorecida es la hexacoordinada.
- 2.- La especie pentacoordinada de cobre que es la obtenida cuando la relación estequiométrica metal-ligante es de 1:1, es capaz de conservar su estructura al cambiar de estado físico el medio en el que se encuentra,
- 3.- En el caso de la especie pentacoordinada de níquel que también se obtiene cuando la relación estequiométrica entre metal-ligante es de 1:1, solo mantiene su estructura en agua, ya que cuando se encuentra en un medio más coordinante que ésta, como lo es el HCl 0.1 N, hay un cambio debido posiblemente a la formación de una nueva especie.
- 4.- La relación estequiométrica utilizada entre metal-ligante, puede llevar a la formación de diferentes productos, sin embargo, esto depende del ion metálico involucrado, por ejemplo, en el caso del cobre es posible la formación de una nueva especie cuando se aumenta la cantidad de metal debido a que este es capaz de formar arreglos plano cuadrados en presencia de iones

halogenuros. Por otro lado, este tipo de comportamiento no se ha observado con el níquel, tal vez por que no estabiliza este tipo de arreglos.

5.- En el caso del compuesto de cobre obtenido cuando la relación estequiométrica metal- ligante es de 4:1, se observa en los espectros de uv/vis y reflectancia difusa que solo en disoluciones que no contienen agua es posible conservar los máximos de absorción obtenidos en el estado sólido, por lo que se propone que en estas condiciones el arreglo polimérico se mantiene. Cuando trazas de agua están presentes en la disolución, el espectro que se registra es el de la especie:



Esta especie es también la que se registra cuando la relación estequiométrica metal-ligante es de 1:1.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todos los disolventes utilizados para la preparación de los complejos fueron grado analítico, excepto en el caso del cromo en donde se utiliza etanol anhidro. También las sales utilizadas fueron grado analítico.

Los análisis elementales se realizaron en el departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado (Fac. Quím. UNAM) en un aparato Perkin Elmer Modelo 240B y en los Laboratorios Butterworth Ltd. en el Reino Unido.

Los análisis por absorción atómica fueron realizados en el Instituto de Ciencias del Mar de la UNAM en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Modelo 475, y en el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM en un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 603.

Los análisis de IR fueron obtenidos en el departamento de Química Analítica en un espectrofotómetro infrarrojo de rejilla Modelo 599 B Perkin-Elmer en la DEPg de la Facultad de Química de la UNAM y en el Instituto de Química de la UNAM en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer Modelo 283 B.

Los espectros de IR lejano fueron obtenidos en un espectrofotómetro infrarrojo Modelo 1330 Perkin-Elmer en el departamento de Química Inorgánica de la DEPg de la Fac. de Química de la UNAM.

Los estudios de RMN protónica fueron hechos en un espectrómetro de RMN de 90 MHz Modelo Em 390 de Varian en el departamento de Química Analítica de la DEPg de la Fac. Química de la UNAM.

Las mediciones de reflectancia difusa fueron realizadas en un espectrofotómetro Varian Cary 17-D en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Metropolitana y las mediciones de los espectros de uv/vis en disolución fueron registrados en un aparato Bauch & Lomb (Spectronic 2000) en el departamento de Química Inorgánica de la DEPg de la Fac. de Química de la UNAM .

La medición de momentos magnéticos se realizó en una electrobalanza Cahn Ventron en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Metropolitana.

El estudio de rayos X fue realizado en el Instituto de Química de la UNAM en un difractor de cuatro círculos Nicolet Modelo R3m.

1.- Síntesis del 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano:

Para la síntesis de este compuesto, existen dos rutas alternativas :

- a) Ruta I: Método reportado por Martell⁽⁷⁾.
- b) Ruta II⁽⁵⁾ :

En un matraz de tres bocas que contiene un agitador mecánico, un embudo de adición y un condensador para reflujo, se colocan 12.4g (0.12 mol) de di-tilentriamina, 50 g de zinc en polvo y 50 ml. de ácido acético glacial, todo disuelto en 200 ml de una mezcla de metanol- etanol. La mezcla se pone a baño María con agitación enérgica cuidando que la temperatura se mantenga entre 70-80 °C. Se agregan 26.8 g (0.25 mol) de piridil carboxaldehído poco a poco en el transcurso de una hora y media.

Durante la adición el aldehído se decolora y se añade más zinc y ácido acético en pequeños intervalos hasta que se ha añadido 100g. de cada uno. Una vez que el aldehído ha sido añadido completamente, se mantiene la agitación por cuatro horas más a la misma temperatura.

Durante el curso de estas cuatro horas, la solución se vuelve turbia y se deposita un precipitado gris en el fondo del matraz. La mezcla se deja reposar toda la noche a temperatura ambiente y al día siguiente se filtra bajo vacío para eliminar el acetato de zinc formado así como zinc metá-

lico.

Se obtiene un filtrado amarillo pálido el cual se pone a evaporar en el rotavapor hasta obtener un jarabe. Se forma por lo general más acetato de zinc debido a la concentración por lo que se diluye todo en acetona donde el ligante es soluble y el acetato no. Se filtra y se pone otra vez en el rotavapor. El jarabe que se obtiene se cubre con lentejas de NaOH con calentamientos ocasionales a fin de neutralizar el ácido sobrante y se deja reposar toda la noche.

Finalmente la mezcla es filtrada para eliminar el NaOH sobrante y se obtiene un jarabe amarillo. Este jarabe se lava tres veces con eter anhidro.

2.- Síntesis del nitrato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triaza-nonano.

El ligante es disuelto en HNO_3 concentrado y muy frío (baño de hielo seco-acetona) y se deja en el congelador hasta que aparece un precipitado blanco.

Si a la solución restante se le induce la precipitación con etanol, es posible obtener más producto, el cual es ahora un precipitado color crema.

3.- Síntesis del tetracloro cuprato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cobre (II).

Se disuelven 1.1107 g (3.8 mmol) del ligante en etanol y 0.6647 g (3.8 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ también en etanol. Como se puede ver, esta reacción se lleva a cabo en una relación estequiométrica de 1:1. El medio de reacción es neutro y el complejo precipita fácilmente del seno de la reacción. Se obtiene el siguiente análisis elemental para el complejo $\text{Cu}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_4$:

| | Calculado | Encontrado |
|-------|-----------|------------|
| % C | 34.53 | 35.31 |
| % H | 4.13 | 4.25 |
| % N | 12.58 | 11.54 |
| % Cu* | 22.93 | 24.46 |

4.- Síntesis del perclorato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano cobre (II).

Esta reacción también se realiza en una relación estequiométrica de 1:1 metal-ligante. Se disuelven 0.2683 g (1.47 mmol) de acetato de cobre y 0.4213 g (1.47 mmol) del ligante también en etanol. En la mezcla se induce la precipitación con ácido perclórico y precipita el complejo. La especie que se obtiene responde a la siguiente fórmula mínima y el siguiente análisis elemental: $\text{CuC}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5(\text{ClO}_4)_2$

* Análisis por Absorción Atómica

| | Calculado | Encontrado |
|-------|-----------|------------|
| % C | 35.03 | 35.5 |
| % H | 4.23 | 4.28 |
| % N | 12.78 | 12.37 |
| % Cu* | 11.60 | 12.00 |

5.- Reacción entre el $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano en relación estequiométrica de 1:4 ligante-metal:

Se disuelven 0.9303 g (3.2 mmol) de ligante en etanol y 2.2261 g (13.05 mmol) de la sal de cobre también en etanol. Del seno de la reacción precipita un compuesto verde que responde al siguiente análisis elemental:

$$\text{Cu}_6\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_{12}$$

| | Calculado | Encontrado |
|-------|-----------|------------|
| % C | 17.57 | 17.93 |
| % H | 2.10 | 2.71 |
| % N | 6.40 | 6.29 |
| % Cl | 39.0 | 35.73 |
| % Cu* | 34.90 | 39.84 |

* Análisis por Absorción Atómica

6.- Síntesis del tetracloro níquelato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano níquel (II).

Esta síntesis requiere de una relación estequiométrica de 1:1 metal-ligante y se lleva a cabo en etanol en medio neutro. Se disuelven 0.5346 g (2.2 mmol) de la sal de níquel y 0.627 g (2.2 mmol) del ligante en etanol y el compuesto rosa pálido que se obtiene por precipitación del seno de la reacción responde al siguiente análisis elemental: $Ni_2C_{16}H_{23}N_5Cl_4$

| | Calculado | Encontrado |
|-----|-----------|------------|
| % C | 33.34 | 33.08 |
| % H | 4.39 | 4.65 |
| % N | 11.97 | 12.06 |

7.- Síntesis del perclorato de 1,9-bis (2-piridil) 2,5,8-triazanonano níquel (II).

Esta síntesis también se lleva a cabo en una relación estequiométrica 1:1 y la sal metálica utilizada bien puede ser directamente el perclorato de níquel o se puede utilizar el $NiCl_2$ e inducir la precipitación con una solución saturada de $NaClO_4$. La reacción también se lleva a cabo en etanol y en medio neutro.

Se disuelven 0.6734g (2.70 mmol) del acetato del metal y 0.7711 g (2.70 mmol) del ligante. El compuesto precipita del seno de la reacción y el análisis elemental obtenido para esta especie es el siguiente:

| | Calculado | Encontrado |
|-----|-----------|------------|
| % C | 34.25 | 34.17 |
| % H | 4.46 | 4.48 |
| % N | 12.28 | 12.22 |

8.- Síntesis del CrCl_3 anhidro:

Esta síntesis se hizo siguiendo la técnica de Angelici⁽⁸⁾. Esta técnica involucra la reacción en estado gaseoso entre el CCl_4 y el Cr_2O_3 a 800 °C. Los productos de reacción son el CrCl_3 y se desprende fosgeno (COCl_2), el cual es llevado a una trampa de agua en donde pasa a HCl y CO_2 .

9.- Síntesis del tetracloro zincato de cloro 1,9-bis (2-piridil 2,5,8-triazanonano cromo (III)).

Esta reacción se hizo siguiendo la técnica reportada en la literatura por Sosa y Tobe⁽⁹⁾.

La reacción se hace en una relación estequiométrica de 1:1 metal-ligante. Se monta un aparato como el que se muestra en la Fig. 5.1.

El Soxhlet contiene 1 g (6.3 mmol) de CrCl_3 y una amalgama de zinc y mercurio. El ligante neutro (1.7955 g = 6.3 mmol) se disuelve en etanol anhidro y se burbujea nitrógeno por diez minutos antes de empezar la reacción.

Conforme el etanol va llenando el Soxhlet, se va formando una solución verde y una vez lleno, cae al matraz que contiene al ligante. La solución con el ligante que en un principio es amarilla pálida, se pone púrpura con la adición del metal. Al cabo de media hora se observa la aparición de un precipitado rosa. La reacción se deja hasta que la solución que cae del Soxhlet está casi transparente, lo que lleva alrededor de dos horas. La mezcla de reacción se deja reposar toda la noche y al día siguiente se filtra un precipitado rosa y se observa que la solución que contenía al compuesto es verde muy oscuro. Se recristaliza de HCl 0.1 N. El compuesto obtenido tiene la siguiente fórmula mínima y análisis elemental: $\text{CrC}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{ZnCl}_4$

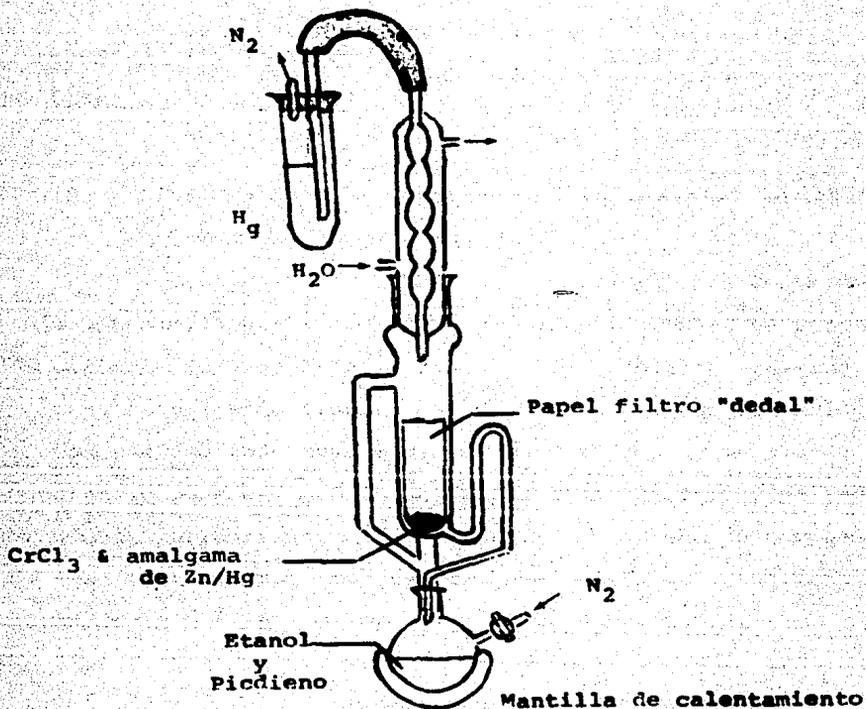


Fig. 5.1 Equipo utilizado en la síntesis del compuesto $[\text{Cr picdieno Cl}][\text{ZnCl}_4]$

| | Calculado | Encontrado |
|-------|-----------|------------|
| % C | 33.10 | 33.11 |
| % H | 3.96 | 3.79 |
| % N | 12.07 | 11.99 |
| % Cr* | 8.96 | 8.33 |
| % Zn* | 11.27 | 10.21 |

10.- Síntesis del perclorato de cloro 1,9-bis (2-piridil)
2,5,8-triazanonano cromo (III).

Para la síntesis de este compuesto, se utiliza el complejo obtenido en el párrafo anterior. Se disuelven 0.4323 g (0.74 mmol) en agua muy fría y es acidificado primero con HCl 0.1 N y luego con HClO₄ concentrado todo muy frío. El matraz con la mezcla de reacción se pone en un baño de hielo seco-acetona y se induce la precipitación raspando el matraz. Se obtiene un compuesto rosa bastante intenso que responde a la siguiente fórmula mínima y análisis elemental: CrC₁₆H₂₃N₅(ClO₄)₂

| | Calculado | Encontrado |
|-----|-----------|------------|
| % C | 33.61 | 33.52 |
| % H | 4.05 | 4.01 |
| % N | 12.24 | 11.35 |

* Análisis por Absorción Atómica

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Muetterertis, E.L. and Schunn, R.A. , Quarterly Reviews, 20, 245 , (1966)
- 2.- Cotton, A.F. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry , Chp. 25 , 3rd Edition, Interscience Publishers, N.Y. (1972)
- 3.- Hathaway, B.J. , J. Chem. Soc. Dalton Trans , 1196-1199 (1972).
Hathaway, B.J. and Billing, D.E. Coordin. Chem. Rev , 5 , 143-207, (1970).
- 4.- Lacoste, R.G. and Martell, A.E. , Inorg. Chem. , 3, (1964).
- 5.- Comunicación Personal, Professor Martin Tobe.
- 6.- Timmons J.H. et al, Inorg. Chem, 18, 2977-2982, (1979).
- 7.- Harris, R.W., Martell, A.E. et al , Inorg. Chem, 17, 889-894 (1978).
- 8.- Angelici, R.J. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, . 2nd Edition, W.B Saunders Company, Philadelphia (1977).
- 9.- Sosa, M. , Tesis Doctoral, Universidad de Londres (1983).

- 11.- Lever, A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy, Chp. 9 Elsevier Publishing Company. N.Y. (1968).
- 12.- Purcell, K.F. and Kotz, J.C. Inorganic Chemistry, 525-526, W.B. Saunders Comp. , Philadelphia (1977).
- 13.- Raghuvir, S. and Raulingeswara, R. Polyhedron , 3 , 137-142, (1984).
- 14.- Ciampolini, M. and Nordi, N., Inorg. Chem., 5 , 45-49 (1966).
- 15.- Ciampolini, M. and Speroni, G.P.P , Inorg. Chem, 5 , 50-55 (1966).
- 16.- Sacconi, L. , J.Chem.Soc. 248-256, (1970).
- 18.- Bombieri, G. and Forsellini, E. Inorg. Chim. Acta , 51 177-183 , (1981).
- 19.- Huheey, J.E. Química Inorgánica, 274-276 , 2nda. edición (1978).
- 20.- Venanzi, L.M. Inorg.Chim. Acta , 2 , (1968).
- 21.- Lewis, J. et al , J Chem. Soc. Chem. Commun., 546-547 (1982).
- 22.- Drago, S.R. Physical Methods in Chemistry, Chp. 11, 426 W.B.Saunders Company (1977).

- 23.- Hathaway, B.J. et al , J.Chem. Soc. Dalton Trans,
1463-1469 (1981)
- 24.- Hathaway, B.J. et al J.Chem. Soc. Dalton Trans, 1342-
1348 , (1980).
- 25.- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compound. 3rd edition, 134, J. Wiley & Sons
(1978).
- 26.- Pellacani, G.C. et al , Inorg. Chem. , 18, (1), 148-152
(1979).
- 27.- Brown, D.B. et al , Inorg. Chem., 16, (7), 1813-1814 ,
(1977)
- 28.- Caputo, R. , Chow, C. and Willet, P.D. , J. Chem. Phys.
61, 271-273 , (1974).