

L2  
205



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES<sup>1</sup>  
FAC. DE QUIMICA

COMPLEJOS DE Cr (III) CON UNA AMINA  
SECUNDARIA TETRADENTADA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
LUISA MARIA FLORES VELEZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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 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.

## INDICE

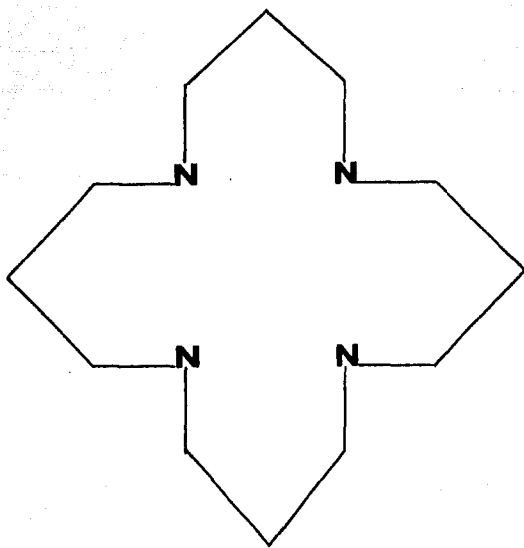
INTRODUCCION.....	1
OBJETIVOS.....	2
CAPITULO I	
ANTECEDENTES.....	3
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 REACTIVOS Y EQUIPO.....	36
SINTESIS DE:	
2.2 CICLAM.....	37
2.3 t- [ CrCiclam Cl <sub>2</sub> ] Cl.....	39
2.4 t- [ CrCiclam Cl <sub>2</sub> ] NO <sub>3</sub> .....	39
2.5 t- [ CrCiclam (SCN) <sub>2</sub> ] SCN <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O).....	40
2.6 t- [ CrCiclam (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Cl <sub>3</sub> .....	40
2.7 t- [ CrCiclam BrH <sub>2</sub> O ] Br <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O..	41
2.8 DERIVADO YODADO.....	42
2.9 MEDICIONES CINETICAS.....	43
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1 CICLAM.....	45
3.2 t- [ CrCiclam Cl <sub>2</sub> ] Cl.....	50
3.3 t- [ CrCiclam Cl <sub>2</sub> ] NO <sub>3</sub> .....	51
3.4 t- [ CrCiclam (SCN) <sub>2</sub> ] SCN <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O).....	59
3.5 t- [ CrCiclam (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Cl <sub>3</sub> .....	61
3.6 t- [ CrCiclam BrH <sub>2</sub> O ] Br <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O.....	61
3.7 DERIVADO YODADO.....	62
3.8 CINETICA Y MECANISMO DE HIDROLISIS BASICA...70	
3.9 CONCLUSIONES.....	80
REFERENCIAS.....	80

## ABREVIATURAS

Ciclam = 1,4,8,11 tetraazaciclotetradecano  
14 anoN<sub>4</sub> = 1,4,8,11 tetraazaciclotetradecano  
13 anoN<sub>4</sub> = 1,4,7,10 tetraazaciclotridecano  
15 anoN<sub>4</sub> = 1,5,9,13 tetraazaciclopentadecano  
16 anoN<sub>4</sub> = 1,5,9,13 tetraazaciclohexadecano  
RMN = resonancia magnética nuclear  
uv/vis = ultravioleta visible  
ppm = partes por millón  
IR = infrarrojo  
nm = nanómetros

## SIMBOLOS

C ° = grados centígrados  
δ = desplazamiento químico



C I C L A M

## INTRODUCCION

El campo de la química de coordinación de compuestos macrocíclicos ha sufrido un crecimiento espectacular durante los últimos quince años. Este se ha debido, en gran parte, a la síntesis de una gran variedad de macrociclos sintéticos que se comportan como ligantes de coordinación con iones metálicos. Otro factor importante que ha impulsado este interés creciente ha sido el desarrollo de la química bioinorgánica, debido a que se ha reconocido que muchos complejos, que contienen ligantes macrocíclicos, sirven como modelos para especies biológicas de importancia que contienen iones metálicos complejados a ligantes macrocíclicos.

En este trabajo se presentan dos nuevos compuestos de coordinación de cromo (III) con el ligante 1,4,8,11 tetraazaciclotetradecano, una estructura cristalina y un estudio sobre la reactividad de estos hacia la hidrólisis básica.

**OBJETIVOS:**

Los objetivos de este trabajo son:

1. Sintetizar compuestos del tipo t- [Cr  
Ciclam X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

2. Caracterizar los compuestos obtenidos  
mediante técnicas apropiadas.

3. Establecer un orden de reactividad frente  
a la hidrólisis básica para los compuestos sintetizados, con  
el fin de proponer un mecanismo de reacción.

## CAPITULO I

### 1. ANTECEDENTES HISTORICOS(1)

Los compuestos de coordinación que contienen ligantes macrocíclicos, se han conocido y estudiado desde principios de siglo, sin embargo hasta hace poco el número y variedad de éstos era limitado.

Pocos reportes de síntesis de macrociclos se hicieron antes de 1960, por ejemplo Linstead, Elvidge y colaboradores (2-5) reportaron en varios artículos la síntesis de una variedad de compuestos macrocíclicos relacionados con porfirinas y ftalocianinas, algunos de los cuales son potencialmente tri y tetradentados, también fueron reportados complejos de estos ligantes con cobre, níquel, cobalto, etcétera. La síntesis del 1,4,8,11 tetraazaciclotetradecano,  $(14)anoN_4$ , referido comunmente mediante el nombre trivial de CICLAM, se reportò por primera vez en 1936 (6), aunque los complejos con níquel y cobalto de este macrociclo se prepararon a mediados de los sesenta (7,8). Los ejemplos antes mencionados no son las únicas referencias anteriores a 1960, pero sirven para ilustrar el estado anterior al desarrollo actual de la química de macrociclos y particularmente del área de química de coordinación de compuestos macrocíclicos. Las sustancias de este tipo que se reportaban, no eran preparadas para estudiar su química de coordinación, de



hecho la síntesis de compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos muchas veces era accidental. Así antes de 1960 había poco interés en el desarrollo de la química de coordinación de compuestos macrocíclicos.

## 2. ¿POR QUE LIGANTES MACROCICLICOS?

La presencia en la naturaleza de ligantes de este tipo en sustancias tan importantes como proteínas hemo, clorofila y vitamina B12, hacen pensar que a la estructura macrocíclica deben estar asociadas varias ventajas. La respuesta a esta pregunta, no se encuentra solamente en el estudio de compuestos naturales, debido precisamente a la complejidad de las estructuras de estos ligantes. Los nuevos ligantes macrocíclicos sintéticos han dado la oportunidad para definir y entender como este tipo de estructuras, dan propiedades especiales a sus complejos metálicos. En los primeros estudios realizados, se dieron a conocer varias de las características especiales provocadas por los ligantes macrocíclicos en sus compuestos de coordinación:

a. Las fuerzas de campo ligante parecían ser insólitamente altas (9,10).

b. Estudios sintéticos y estereoquímicos sugerían que los complejos metálicos eran inertes a la disociación de los ligantes.

Por ejemplo, la mayor parte de los complejos conocidos de níquel (II) con aminas, son rápidamente destruidos con ácidos fuertes, dando como resultado al ion metálico coordinado a varias moléculas de agua y a la amina protonada. Esto en contraste con lo que ocurre con el complejo de níquel (II) con el Me<sub>6</sub>(14)4,11-dienoN<sub>4</sub>, donde el ion metálico y ligante no son separados por ácido fuerte. De hecho, ácido nítrico 2M deshidrogena oxidativamente el ligante, dando como resultado el complejo de un nuevo ligante macrocíclico (11).

### 3. LIGANTES TETRADENTADOS

Los primeros ligantes macrocíclicos que se obtuvieron, no tenían las características ideales para participar en estudios que pudieran descifrar las ventajas de la estructura macrocíclica. Los macrociclos tetradentados tienen esas características, dado que lo que se llegara a conocer sobre ellos, sería fácilmente aplicado para entender los productos naturales (13). Esta es la razón por la cual, la mayoría de las investigaciones en complejos macrocíclicos se realizan con ligantes tetradentados, y el centro metálico de éstos, gran parte de las veces, ha sido un metal de transición de la primera serie. Casi todos los ligantes contienen átomos de nitrógeno como donadores, que se coordinan planarmente al ion metálico. La relación

entre el tamaño del ion metálico y el de la cavidad del macrociclo tetradentado, se ha examinado (12). Se obtienen distintas distancias para átomos donadores diferentes; con cuatro átomos de azufre un macrociclo de catorce miembros debe coordinarse planarmente al ion níquel (II). Sin embargo, si el macrociclo tiene 4 átomos donadores de nitrógeno, un anillo de trece miembros acepta a un ion metálico de la primera serie, pero uno de doce miembros se dobla y no se coordina en forma planar.

Busch y colaboradores (14) hicieron una apreciación cuantitativa de la relación ion metálico-tamaño del anillo, utilizando complejos de cobalto y níquel (II) con (13)anoN<sub>4</sub>, (14)anoN<sub>4</sub>, (15)anoN<sub>4</sub> y (16)anoN<sub>4</sub>. Se encontró una menor energía de tensión para el ligante de catorce miembros, y valores máximos para los de doce y dieciseis, esto en relación a la conocida resistencia de éstos a coordinarse planarmente (15,16,17).

Para un tamaño dado de ligante macrocíclico, las distancias teóricas de enlace M-N, representan el tamaño para el cual es mínima en el ligante, la energía de tensión. En la siguiente tabla se muestran las distancias M-N ideales:

TABLA 1  
Distancias Metal-Nitrógeno Ideales y  
Planaridad de los Ligantes Macrocíclicos(a).

tamaño del anillo	distancia prom. de long. de enl. $\text{Å}^\circ$	desviación prom. del plano $\text{N4}$ ideal $\text{Å}$
12	1.83	0.41
13	1.92	0.12
14	2.07	0.00
15	2.22	0.14
16	2.38	0.00

a. Referencia 14

El ion metálico que al coordinarse a un macrociclo en particular, da lugar a la distancia M-N ideal, ocasiona una tensión mínima en el ligante. Un ion metálico más grande o más pequeño, originará un cambio en la distancia M-N, con un incremento en la energía de tensión. Los cálculos también indican que el anillo de catorce miembros "ajusta" mejor al ion cobalto(III) y el de quince miembros al de níquel(II) de alto espín. La mayoría de las distancias de enlace metal de transición-nitrógeno se encuentran en el intervalo 1.80-2.40  $\text{Å}^\circ$  calculado teóricamente (tabla 1).

#### 4. CICLAM Y SUS COMPUESTOS DE COORDINACION

La mayoría de los complejos con ligantes macrocíclicos de cuatro átomos donadores de nitrógeno, se han sintetizado via reacciones de condensación entre aminas y compuestos carbonílicos. El Ciclam, no podía ser la excepción. Van Alphen (6) sintetizó la amina por primera vez, Stetter y Mayer (18) lo hicieron luego. Los rendimientos obtenidos mediante estas síntesis eran muy bajos, por lo que Barefield et al (19,20,21) desarrollaron una síntesis in situ. En ésta, una reacción de condensación entre 1,5,8,12 tetra azadodecano y glioxal en presencia de iones níquel(II), es seguida por una reducción con hidrógeno, luego por el desplazamiento del Ciclam mediante la adición de iones cianuro. Bosnich et al (7) prepararon los primeros compuestos de coordinación del Ciclam mediante una reacción del ligante, preparado con la técnica de Van Alphen modificada, con cloruro de cobalto(II) en metanol seguido de una oxidación del medio de reacción por aire en presencia de ácido clorhídrico. Se aisló el trans-[CoCl<sub>2</sub>(ciclam)]Cl, el cual puede usarse como materia prima para obtener mediante reacciones de metátesis los siguientes compuestos: [CoXY(Ciclam)]<sup>n+</sup> (X= Y= Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, n=1; X=Y=NH<sub>3</sub>, n=3; X=Cl, Y=NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, n=1).

A la fecha, se han obtenido compuestos de coordinación de Ciclam con los siguientes metales: Co(III) (16), Co(II) (22), Ni(II) (8), Ni(III) (23), Fe(II) (24), Fe(III) (25),

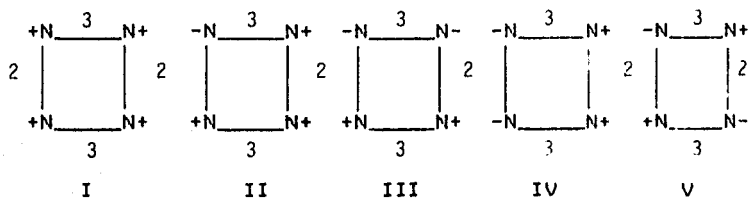
Mn(III) (23), Rh(III) (25), Cr(III) (26), Li(I) (27), Zn (28), Ru (29), Ni(I) (30), Ag (31), Pt (32), Hg (33), Cu (34), Rh (35), Cd (36), Tc (37), In (42), Os (39), entre otros.

## 5. CONFIGURACION Y ASIGNACION DE ESTRUCTURAS DE COMPLEJOS CON CICLAM

Los compuestos de coordinación del ligante macrocíclico tetradentado Ciclam, con iones de metales de transición, dan una variedad de isómeros estereoquímicos posibles (40), además de los isómeros geométricos esperados cis y trans. El ligante puede encontrarse en configuración plana (7,8) o doblada (41), dando origen a complejos octaédricos trans y cis respectivamente, pero los distintos requerimientos estereoquímicos de las dos formas, evitan cambios estéricos durante las reacciones de sustitución y hacen a estos complejos sustancias valiosas en cualquier estudio del mecanismo y curso estérico de la sustitución octaédrica (41,42).

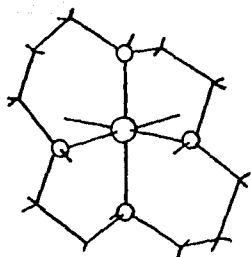
En el Ciclam cada nitrógeno, cuando se coordina, es un centro asimétrico, debido a esto se pueden producir cinco combinaciones enantioméricas distintas (7). Cuando los nitrógenos se coordinan a las esquinas de un cuadrado, el hidrógeno unido a cada nitrógeno es axial aproximadamente, y es más conveniente discutir el problema en términos de la dirección a donde apunta el enlace N-H, que en términos

de rotación óptica de cada nitrógeno (7). Las cinco formas se pueden representar de la siguiente manera:

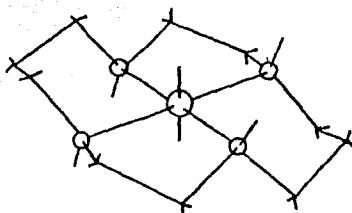


En estos diagramas el signo mas indica hidrógenos que apuntan arriba del plano, y el menos hidrógenos que apuntan hacia abajo. También se representa el número de carbonos que forman las cadenas.

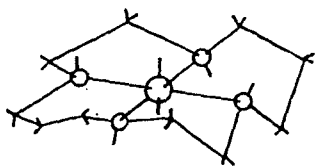
La configuración más estable para Ciclam, en isómeros trans, es la III (RSSR,SRRS) (fig. 1), con dos átomos de hidrógeno dirigidos hacia arriba del plano del macrociclo y los otros dos dirigidos hacia abajo. Dicha configuración la presentan los compuestos de coordinación del ligante con Ni(II) (8,43), Co(II) (22), Cu(II) (44) y Ru (III) (45). La retención de la configuración que acompaña a las reacciones de sustitución de estos complejos, se puede explicar a través de la configuración del ligante (7). Solamente en el caso de la forma II (fig.1) los isómeros cis y trans tienen estabilidad comparable, solo en este caso se puede esperar una isomerización cis-trans como resultado de un desplazamiento de un extremo (7). En todos los demás



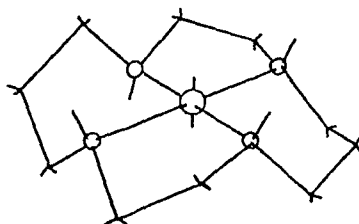
a. Estructura cis(V) RRRR,  
la más estable para  
isómeros cis.



b. Estructura trans(III) RSSR,  
la más estable para isómeros  
trans.



c. Estructura RRRR trans,  
isómero inestable.



d. Estructura trans (II).

Fig. 1 Estructuras del ligante Ciclam

a. Ref.63

b,d. Ref.7

c. Ref.53



casos, un isómero geométrico está menos tensionado que los demás, de modo que la isomerización requiere que el desplazamiento de un extremo, sea acompañado, o consecuente a una inversión de configuración de uno o más átomos de nitrógeno. Esto puede alcanzarse con una desprotonación de la amina, seguida de una protonación con inversión, proceso que se vuelve más rápido a medida que el pH de la solución se incrementa (7). Para los isómeros cis, la conformación más estable es la V (RRRR,SSSS) (fig.1), la cual ha sido reportada para (+/-)  $[\text{CoCl}_2(\text{Ciclam})]^+$  (46), (+/-)  $[\text{Co(en)}(\text{Ciclam})]^{3+}$  (47), (-)  $[\text{CrCl}_2(\text{Ciclam})]\text{ClO}_4$  (40), (+/-)  $[\text{CrCl}_2(\text{Ciclam})]\text{Cl}$  (59) y (+/-)  $[\text{RhCl}_2(\text{Ciclam})]\text{Cl}$  (44).

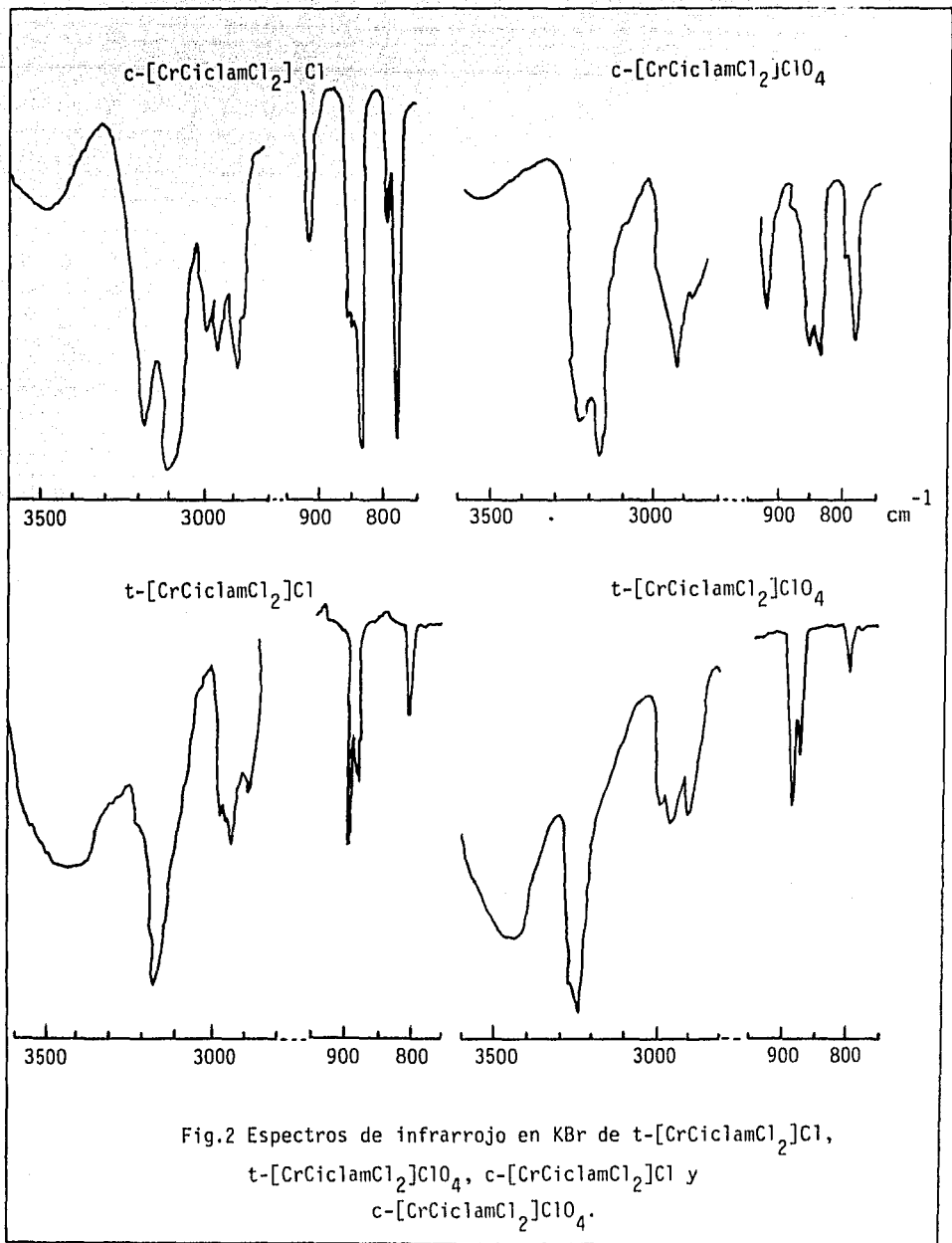
Como ya se mencionó anteriormente, el isómero trans más estable es el III (RSSR), pero otro isómero trans ha sido sintetizado, es el RRRR,SSSS trans- $[\text{CoCl}_2(\text{Ciclam})]\text{ClO}_4$  (49) el cual es extremadamente lábil, ya que en presencia de ácido nítrico 0.1M y cloruro en exceso se transforma en el cis- $[\text{CoCl}_2(\text{RRRR}(\text{SSSS})\text{-Ciclam})]^+$  que le diera origen. Debido a la existencia de este fenómeno, deben existir métodos eficientes de caracterización para poder distinguirlos. El método de comparación de espectros visibles de absorción de complejos de Ciclam, con espectros de isómeros cis y trans de los complejos correspondientes bis(etilendiamino) cobalto(III), es confiable solo cuando los espectros de los dos isómeros geométricos son distintos. El método es totalmente inaplicable cuando un compuesto tiene espectros muy similares para isómeros cis y

trans, también lo es, si existen isómeros conformacionales de un mismo isómero, como en el caso de Ciclam trans RRRR y trans RSSR y cuando un solo isómero se tiene a la mano (50). Otra opción, es el uso de resonancia magnética nuclear de protones, útil solo para compuestos diamagnéticos, por lo tanto con ésta, hasta el momento, no ha sido posible caracterizar compuestos de cromo(III), pero aún para compuestos diamagnéticos pueden presentar problemas de solubilidad (50). Un método que da con certeza el tipo de conformación, es el de rayos X, el problema que se presenta, es que usualmente es difícil tener el tipo de cristal apropiado para que se lleve a cabo el análisis. Es por esto que se presentó la necesidad de otro método, el cual resultó ser la espectroscopia de infrarrojo. Mediante la comparación de espectros de isómeros cis y trans de complejos de Co(III) con etilendiamina y de complejos de Co(III) con Ciclam, se encontró que las variaciones más consistentes se presentan en la región 800-910  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de  $\text{CH}_2$  (50), estas bandas no son sensibles a los cambios de ligante y aniones (51). Los compuestos con configuración trans presentan dos bandas cerca de 900  $\text{cm}^{-1}$  y una cerca de 810  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los cis, muestran por lo menos cinco bandas entre 800-910  $\text{cm}^{-1}$  (50). El doblete cercano a 900  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de la amina secundaria, mientras que el singulete se debe a la vibración metilénica, por lo que podemos concluir que al ir de la configuración trans a una menos simétrica cis,

el doblete debido a la vibración amino cercano a 900  $\text{cm}^{-1}$  se desdobla en 3 bandas, mientras que el singulete de vibración metilénica se desdobla en dos (50). En la zona de infrarrojo lejano, los espectros de compuestos cis y trans son muy similares, excepto por las bandas que se pueden asignar a la vibración (Cr-X). Los compuestos trans muestran una sola banda, mientras que los cis tienen dos o tres (52).

Cabe mencionar que también se encuentran presentes una o dos bandas en la zona 3100-3300  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones de alargamiento de N-H, las cuales normalmente se desplazan a longitudes de onda mayores debido a enlaces de hidrógeno. Precisamente por esto, se ven afectadas por los contra-iones presentes, siendo que en el trans-[CrCl<sub>2</sub>(Ciclam)]Cl se encuentra en 3160  $\text{cm}^{-1}$  y en el trans-[CrCl<sub>2</sub>(Ciclam)]ClO<sub>4</sub> en 3225  $\text{cm}^{-1}$  (fig.2). Para compuestos trans hay una sola banda en esa región, pero para cis hay dos. Por ejemplo en el cis-[CrCl<sub>2</sub>(Ciclam)]Cl se encuentran en 3080 y 3180  $\text{cm}^{-1}$  y para el cis-[CrCl<sub>2</sub>(Ciclam)]ClO<sub>4</sub> en 3185 y 3240  $\text{cm}^{-1}$ .

Con este método es un poco difícil identificar para un mismo isómero los distintos tipos de conformeros. Por ejemplo el trans-[Co(R,S,S,R-Ciclam)Cl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> presenta dos bandas agudas en 3228 y 3211  $\text{cm}^{-1}$  y tres en 905, 892 y 821  $\text{cm}^{-1}$ . En cambio, en el caso del trans-[Co(R,R,R,R-Ciclam)Cl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> en la región de 3100-3300  $\text{cm}^{-1}$  solo se encuentra una banda en 3228  $\text{cm}^{-1}$ , y en la zona de 900-800  $\text{cm}^{-1}$  tres, pero



en 891, 865 y 776 cm<sup>-1</sup>. (49) Como podemos ver, la diferencia no es demasiada, por lo que se puede prestar a confusión en la identificación de este tipo de compuestos. En este caso la técnica que definitivamente da la solución es la de rayos X.

#### 6. COMPLEJOS DE Cr(III) CON CICLAM.

El desarrollo del estudio de la química de sistemas con cromo(III) ha sido reciente. Anteriormente había problemas para preparar y aislar los compuestos, así como de identificar y asignar estructuras (53). En la actualidad las dificultades para la asignación de estructuras persisten, dado que no es posible usar la resonancia magnética nuclear para protones, porque se trata de un complejo paramagnético d<sup>3</sup>, aunque recientemente se ha utilizado la resonancia de deuterio para asignar estructuras a este tipo de complejos (54).

Ferguson y Tobe (26) sintetizaron los primeros complejos de Cr(III) con Ciclam: cis-[CrCiclamX<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>), trans-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, cis-[CrCiclam(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2(H<sub>2</sub>O), cis-[CrCiclam(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, cis-[CrCiclam(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·Br·2H<sub>2</sub>O.

Contrario a lo que ocurre a otros iones metálicos como manganeso (III) (23), hierro (III) (23), cobalto (III) (7,55), níquel (II) (56) y níquel (III) (23), cuya configuración con el Ciclam es trans, el cromo presentó

dificultades para la síntesis de este tipo de complejos. "Los intentos para preparar trans-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> con un buen rendimiento, fueron totalmente infructuosos, en todos los casos solo se obtuvo el isómero cis y el trans no llegaba a más del 10%, si es que estaba presente" Esto fue publicado por Ferguson y Tobe (26) en 1970. En 1979 Poon y Pun (52) encontraron un método para isomerizar el cis-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]Cl y obtener el trans-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]Cl. Este proceso depende del pH, siendo más eficiente a un pH aproximadamente de 7. En éste, la materia prima se hidroliza esencialmente a cis-[CrCiclam(OH)H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> que luego sufre la isomerización (como ya se explicó en la sección 5). Se ha encontrado que la isomerización del complejo de cobalto (III) correspondiente también sigue el camino cis-[CoCiclam(OH)H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> (56). Sosa y Tobe (57) encontraron otro método, que consiste en hacer reaccionar cloruro de cromo (III) en un Soxhlet con amalgama de cinc -mercurio con una solución de Ciclam en etanol seco. El rendimiento en esta síntesis es superior al 90%. Ambos métodos se utilizaron en esta tesis.

Otros compuestos caracterizados por Poon y Pun (52) son trans-[CrCiclam(NCS)<sub>2</sub>] (NCS)<sub>2</sub>/2H<sub>2</sub>O y trans-[CrCiclam(NCS)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>. House y Nor (58) en 1982 sintetizaron el trans-RSSR-[CrCiclamBr<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>; en 1983 House y McKee (40) obtuvieron el (-)cis-[CrCiclam ox]ClO<sub>4</sub> que al tratarlo con ácido clorhídrico 12M y ácido perclórico al 60% se transforma en (-)cis-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> y encontraron a través del análisis de la estructura cristalina, que se trata del

isómero (-)cis-(RRRR)-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>. A partir de este compuesto obtuvieron el (+)cis-[CrCiclamCl(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, (+)cis-[CrCiclam(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> y (-)cis-[CrCiclam(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Por otro lado, a diferencia de la estructura encontrada para cis-[CrCiclam Cl]<sub>2</sub> ClO<sub>4</sub> (40), donde solo existe el isómero RRRR, en el análisis de rayos X del cristal del cis-[CrCiclamCl<sub>2</sub>]Cl (59) se encontró que están presentes las especies RRRR y SSSS con el ion cloruro no coordinado en una posición donde puede unirse a los protones del grupo amino.

Hasta el momento, lo anterior es todo lo que se ha hecho sobre Cr (III) , en este trabajo se presentan dos nuevos compuestos y un estudio sobre la reactividad de estos, hacia la hidrólisis básica y de algunos otros antes reportados.

## 7. HIDROLISIS(53)

Las reacciones de hidrólisis catalizadas por base de ciertos complejos octaédricos acido-amino de metales de transición y sus reacciones de sustitución catalizadas también por base, han sido motivo de investigación y controversia por muchos años. La ley de velocidad se estableció en 1927 (61) y el mecanismo aceptado actualmente se propuso por primera vez en 1937 (62). El tema ha sido revisado extensamente y es probablemente una de las reacciones inorgánicas más estudiadas, superada solamente por las reacciones de interés fotoquímico.

En su forma más simple, la reacción puede representarse estequiométricamente como:



Una característica importante de esta reacción es la alta reactividad del complejo en presencia de la base. Esto en principio parece contradecir el comportamiento general de complejos octaédricos, donde las velocidades de reacciones de sustitución en complejos de metales de transición no son muy sensibles a la naturaleza del grupo entrante. Esta reacción requiere la presencia en el complejo de por lo menos un grupo  $NH_3$  o ligante amino primario o secundario y es más marcado cuando el ion metálico central es Co (III) o Ru (III).



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

$$-d(\text{complejo})/dt = k_{ac}(\text{complejo}) + k_{OH}(\text{complejo})(OH^-) \quad (2)$$

se utiliza una forma similar cuando se trabaja con metanol. El término de primer orden surge de la acuación espontánea y puede dominar la cinética o no aportar ninguna contribución significativa, dependiendo de las magnitudes relativas de  $k_{ac}$  y  $k_{OH}$  y el intervalo de pH en donde se realice el estudio.

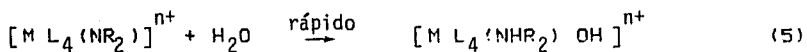
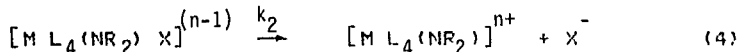
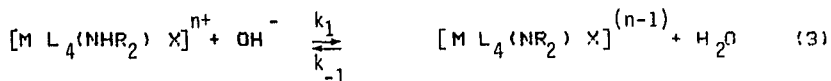
## 8. MECANISMO

Aunque en la actualidad existen acuerdos generales sobre las características más importantes de los mecanismos de estas reacciones, no fue siempre así. En el periodo 1955-65 existió una gran controversia que promovió la creación de una gran cantidad de trabajos de alta calidad. El mecanismo más aceptado para reacciones de hidrólisis básica para cobalto es el disociativo, que se discute a continuación. En el caso del cromo, éste a sido objeto de controversia y no se tiene la certeza que sea de este tipo.

### 8.1 MECANISMO DISOCIATIVO

Este mecanismo fue propuesto en 1937 por Garrick (62), basado en el parecido de la cinética de estas reacciones

con aquellas de intercambio protónico en complejos amino. En este mecanismo, el hidróxido funciona como base y no como nucleófilo, removiendo el protón de un ligante amino  $\text{NHR}_2$ , generando de este modo especies amido lábiles, es decir:



Aunque la sustitución de la base amido conjugada se representa arriba como un mecanismo D, es decir, existe un intermediario definido de un número de coordinación menor, hay evidencias que permiten sugerir que el comportamiento subsiguiente de este intermediario no es independiente de su modo de formación, de tal modo que mientras el proceso es activado disociativamente, puede ser mejor representado por la etiqueta Id.

## 9. DISCUSION DEL MECANISMO SN CB.

Si tratamos las ecuaciones (3-5) y aplicamos la aproximación de estado estacionario a las especies amido, es decir, si asumimos que la concentración de éstas es muy

pequeña, de tal modo que  $d(\text{Amido})/dt=0$ , tendremos la siguiente relación:

$$-d [L_4 M(\text{NHR}) X] / dt = (L_4 M(\text{NHR}) X) (\text{OH}^-) \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad (10)$$

Se predice una ley de rapidez de segundo orden y la constante experimental de segundo orden,  $k_{\text{OH}}$ , se relaciona con las constantes individuales de rapidez mediante la siguiente relación:

$$k_{\text{OH}} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) \quad (11)$$

para un solo protón. En realidad, nunca se ha hecho un estudio de hidrólisis básica de un complejo en el cual solo exista un solo protón desplazable. Si existen grupos de protones no equivalentes, cada uno de los cuales tenga una  $k_1$  asociada y una base amido conjugada (y por lo tanto  $k_{-1}$  y  $k_2$ ) la relación cambia a:

$$k_{\text{OH}} = (n_1^i k_1^i k_2^i / (k_{-1}^i + k_2^i)) \quad (12)$$

donde  $n_1^i, k_1^i, k_{-1}^i$  y  $k_2^i$  son los términos estadísticos y la constante de rapidez definida en (3-5) para el  $i$ -ésimo grupo de protones equivalentes  $n^i$ . Aunque este tipo de estudios es de gran interés, no se ha realizado un análisis completo en ningún sistema. Existen motivos para

creer, que en la mayoría de los casos, dominan la reacción un grupo de protones equivalentes.

Como las propiedades de las especies amido determinan los valores de  $k_{-1}$  y  $k_2$  y como éstas no se encuentran relacionadas, no existe alguna razón para que las dos constantes de rapidez tengan magnitudes similares, por esto es conveniente discutir los dos casos limitantes.

$$1. k_{-1} \gg k_2$$

Aquí, la relación para un solo grupo de protones equivalentes se reduce a:

$$k_{OH} = n k_1 k_2 / k_{-1} \quad (13)$$

donde  $k_1$  debe de ser mucho más grande que  $k_{OH}$ . Bajo estas circunstancias, el proceso que involucra la transferencia de un protón, puede ser tratado como un pre-equilibrio ácido-base con  $n k_1 / k_{-1} = k_{Hi} = K_a / K_w$ , donde  $K_a$  es la constante de acidez del complejo amino y  $K_w$  el producto iónico del agua.  $k_{OH}$  es función básicamente de  $k_2$  y por lo tanto es fuertemente dependiente de la naturaleza del grupo saliente. Bajo estas circunstancias el sistema estará sujeto a catálisis básica específica (63).

$$2. k_2 \gg k_{-1}$$

Hasta 1968 se pensaba que los procesos de transferencia de protón eran mucho más rápidos que la hidrólisis

básica, debido a que hasta ese tiempo solo se había observado catálisis básica específica. Se asumía generalmente que  $k_{-1}$  era de difusión controlada y por esto siempre era mayor a  $k_2$ . Sin embargo Tobe y Poon (64) dieron la primera evidencia cinética del mecanismo de base conjugada. Ellos encontraron un sistema que sufría hidrólisis básica donde el intercambio de protón es de magnitud similar a la de hidrólisis básica. Este no es un caso aislado; desde entonces se han encontrado otros sistemas donde el paso limitante es la desprotonación y que también están sujetos a la catálisis básica general (67). Todo lo anteriormente mencionado se refiere a Co (III).

Cuando  $k_2 \gg k_{-1}$  la relación se simplifica a:

$$k_{OH} = n k_1 \quad (14)$$

es decir, la pérdida del protón determina la rapidez. Tales sistemas son susceptibles a la catálisis básica general.

Este tipo de sistemas donde  $k_2 \gg k_{-1}$  o  $k_2 = k_{-1}$ , son muy interesantes en su aplicación al estudio de una gran variedad de problemas asociados con la reactividad y el mecanismo de la reacción de hidrólisis básica (65). Pueden usarse para demostrar el mecanismo  $SN_1CB$ , mediante marcado isotópico, también para identificar el sitio de desprotonación que da lugar a las especies amido reactivas

(cuando sufren hidrólisis básica, con un cambio estereoquímico), que es un prerequisite necesario en cualquier estudio de estereoquímica del nitrógeno. Estos sistemas permiten que se estudie con precisión el proceso de transferencia de protones, que normalmente es muy difícil de seguir.

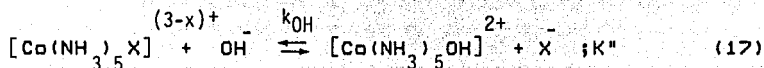
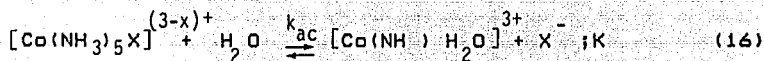
#### 10. INFLUENCIA DEL ION CENTRAL Y LIGANTES EN LA REACTIVIDAD DEL SUSTRATO EN REACCIONES DE HIDROLISIS BÁSICA.

El análisis sistemático del curso estérico y mecanismo de la sustitución octaédrica, se iniciaron, y aún continúan desarrollándose, en compuestos de coordinación amino de cobalto (III) y sus derivados. Esto se debe a las ventajas que proporcionan en el trabajo experimental. Existe la tendencia de aplicar las deducciones obtenidas sobre estos sistemas a otros centros de reacción; sin embargo, tanto el cobalto (III) como los demás centros son únicos, cada uno tiene su propio mecanismo.

##### 10.1 COBALTO (III)

###### 10.1.1 EFECTO DEL GRUPO SALIENTE.

Mediante el estudio de los sistemas:



se ha encontrado que la acuación sufre un mecanismo totalmente disociativo, mientras que la hidrólisis básica es un proceso disociativamente activado (65). Dado que el cociente  $K/K''$  es simplemente la constante de equilibrio para la reacción ácido-base del complejo acu dividido por  $K_w$ , el producto iónico del agua. Esta relación es claramente independiente de la naturaleza de  $\text{X}$ .

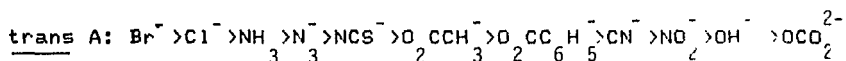
Lo anterior no debe causar preocupación, ya que la naturaleza del grupo saliente puede afectar otros parámetros que determinen el valor de  $k_{OH}$ , como  $k_1$  y  $k_{-1}$  de la ecuación (3).  $k_1$  puede ser muy sensible a la naturaleza de los otros ligantes en el complejo, y a menos que exista un efecto paralelo que lo cancele en  $k_{-1}$ , (es decir la naturaleza de otros ligantes afecta la labilidad de los protones amino, pero no su acidez), esto puede afectar el valor de  $k_{OH}$ , de un modo distinto que a  $k_{ac}$ .

Sin embargo, parece que el mayor efecto labilizante protónico ocurre en el nitrógeno trans al ligante variable, que en este caso también es el grupo saliente, mientras que el grupo amido activante debe ser cis al grupo saliente, de modo que esta contribución, en general, no provoca grandes variaciones en  $k_{OH}/k_{ac}$ .

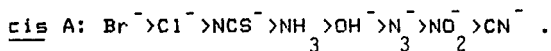
Se han encontrado algunos sistemas donde la constante de basicidad no es sensible a la naturaleza del grupo saliente, en estos casos  $k_2 \gg k_{-1}$  y se ha alcanzado  $k_{OH} \rightarrow nk_1$ , es decir, que la pérdida del protón es la limitante de la rapidez. Bajo estas circunstancias se espera una variación de  $k_{OH}$  /kac.

### 10.1.2 EFECTO DE LIGANTES NO-AMINO.

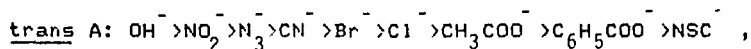
Las reacciones de solvólisis en compuestos de coordinación de cobalto (III), son muy sensibles a la naturaleza y a la posición relativa de otros ligantes en el complejo. Los complejos cis y trans de  $[Co(en)_2 A Cl]^{n+}$  son excelentes para estudiar la forma en que estas variables afectan a la reacción de hidrólisis (53). En general el orden de labilización por un ligante aniónico A en  $[Co(en)_2 ACl]^{n+}$  es:



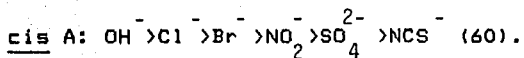
y para



Esto contrasta, con la labilización de los mismos ligantes para acuación:







### 10.1.3. LIGANTES AMINO EN EL COMPUESTO DE COORDINACION.

Una característica esencial en la hidrólisis básica es la pérdida de un protón de un ligante amino en el complejo y la participación subsecuente del grupo amido en la reacción de sustitución. Debido a esto, no es sorprendente que  $k_{\text{OH}}$  sea muy sensible a la naturaleza y disposición de los ligantes amino en el complejo.

#### 10.1.3.1 EFECTO DE LA ACIDEZ DEL GRUPO AMINO.

Hemos visto que a condición de que  $k_{-1} \gg k_2$ ,  $k_{\text{OH}}$  dependerá al menos en parte, de la acidez de la amina ( $k_1/k_{-1}$ ) a condición obviamente, de que el donador en cuestión sea capaz de funcionar como un grupo amido. La idea de que la amina más ácida no necesariamente da lugar al grupo amido, ha sido respaldada por varios grupos de trabajo. Además, no necesariamente es cierto que la acidez está relacionada con la labilidad de intercambio, y no es correcto asumir que la reprotonación ( $k_{-1}$ ) es de difusión controlada. Por ejemplo, para  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{PhNH}_2)\text{Cl}]^{2+}$ ,  $k_{\text{OH}}$  es muy grande, y se asume que el nitrógeno ácido de la anilina da lugar al grupo amido. Por otro lado, en el  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{imidH})\text{Cl}]^{2+}$  el valor de  $k_{\text{OH}}$  es mucho menor a pesar de la gran acidez del imidazol.

### 10.1.3.2 EFECTO ESTERICO.

Para poder establecer el carácter disociativo de este tipo de reacciones de sustitución, se han realizado varios estudios en donde se ha variado el tamaño de los ligantes alrededor del complejo. Si cambiamos cinco grupos amino por cinco isobutil aminas,  $k_{OH}$  aumenta seis ordenes de magnitud. La rapidez de la acuación no catalizada también aumenta, pero menos marcadamente (66). Otro efecto significativo que se origina de la amina, es el poder labilizante aumentado de anillos diamino de seis miembros comparado con anillos de cinco miembros. Esto se refleja en la acuación espontánea, pero no se manifiesta necesariamente en  $k_{OH}$ . Una diferencia similar de reactividad se encuentra entre los isómeros RSSR y RRRR del compuesto trans-[Co CiclamCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, donde a pesar de que el tamaño del anillo es el mismo, la especie más lábil es capaz de cambiar a bipirámide trigonal, mientras que el isómero menos reactivo está restringido a una pirámide de base cuadrada por la configuración de los cuatro nitrógenos del macrociclo (49). Esto parece sugerir que la bipirámide trigonal ocasiona una mayor labilización. En los dos casos anteriores, las diferencias de labilidad no se encuentran en los valores de  $k_{OH}$ , solo en los de  $k_{ac}$ . La razón es bastante clara, en todos estos sistemas la pérdida del protón es el paso determinante de la reacción, debido a esto, los argumentos que relacionan contribuciones de  $k_2$  son totalmente irrelevantes.

#### 10.1.4 EFECTO DE LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DEL GRUPO AMINO.

La variación de los valores de  $k_{OH}$  de complejos del tipo  $[Co(N_5)Cl]^{2+}$  donde  $N_5$  se deriva de ligantes alifáticos terciarios que contienen  $NH_3$ ,  $RNH_2$ -,  $R_2NH$ -, y  $R_3N$ -, cubre un amplio intervalo, de por lo menos siete órdenes de magnitud; mientras que de cuatro a cinco órdenes se pueden encontrar entre estereoisómeros distintos de ligantes de la misma combinación. Se verá que para una mayor labilidad se requiere la presencia de un nitrógeno secundario plano cis con respecto al grupo saliente. Parte de este aumento en la reactividad, viene del incremento de  $k_1$  y  $k_2$ , la importancia de la presencia de un grupo amino secundario plano cis al grupo saliente, no se restringe a complejos del tipo cloro pentamino.

#### 10.1.5 EFECTO DE AMINAS MACROCICLICAS.

A través del estudio de compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos de distinto tamaño, no saturados y con sustituyentes, se ha logrado empezar a entender un poco como afectan los factores antes mencionados a la labilidad. Se puede ver que complejos trans dicloro con ligantes tetradentados coordinados a cobalto (III), han mostrado que la pérdida del protón es el paso determinante (64,67) debido a su gran reactividad hacia la hidrólisis

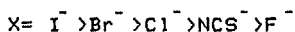
básica. Desde este punto de vista, los macrociclos permiten un entendimiento más profundo de este mecanismo. Al incrementar el número de sustituyentes en la cadena hidrocarbonada de un complejo tetradentado, observamos un incremento de  $k_2$  que nos lleva a  $k_2 > k_1$  y se aproxima al límite donde  $k_{OH} = nk_1$ .

## 10.2. CROMO (III)

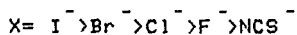
La observación de que la hidrólisis básica del cis y trans $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  es mucho más lenta que la de los isómeros correspondientes de Co (III), a pesar de que las reacciones de acuación son similares (68), no provocó estudios exhaustivos de compuestos de Cr (III) análogos a Co (III). Como ya se mencionó anteriormente, existen varias dificultades para la síntesis y caracterización de éstos, sin embargo en la actualidad ya existen estudios con los que se pueden establecer similitudes y diferencias con compuestos análogos de Co (III). La primera observación que surge, es que los compuestos de Cr (III) son menos sensibles a la hidrólisis básica, que los de Co (III). Las constantes de hidrólisis básica de complejos cloro amino de Cr (III) son  $10^4 - 10^5$  veces más lentas que las de complejos de Co (III) análogos correspondientes. En compuestos macrocíclicos del tipo  $[\text{MCiclam Cl}]_2^+$  donde  $\text{M}=\text{Cr}$  y  $\text{Co}$ , la hidrólisis básica es  $10^2$  veces más lenta en el Cr.

Además de la mayor sensibilidad a la naturaleza del grupo saliente con respecto a la encontrada para Co (III), que es más marcada todavía en reacciones de acuación no catalizadas, los complejos de Cr (III) parecen responder mucho más lentamente a los cambios en su composición. El papel mecanístico del OH<sup>-</sup> parece ser similar al que juega en complejos de Co (III), a través de un mecanismo SN<sub>1</sub>CB; sin embargo, como ya se mencionó, los compuestos de Cr (III) parecen ser menos reactivos debido a efectos menores de los ligantes donadores, reflejándose esto en el proceso disociativo y en pka's menos favorables de los complejos (53).

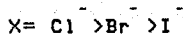
El orden de labilidad de los grupos salientes, en reacciones de hidrólisis básica, en el complejo [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X]<sup>2+</sup> (73,74) es el siguiente:



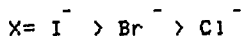
muy parecido al de compuestos análogos de Co (III) (72) donde se ha propuesto un mecanismo disociativo:



Contrastando con este comportamiento parecido entre Cr (III) y Co (III), Rh (III) tiene un orden opuesto (73,74) en compuestos análogos:



Este orden de labilización se invierte cuando se trata de  $\text{trans-}[\text{RhCiclamX}_2]^+$ : (75)



Han habido algunos trabajos que apoyan el mecanismo  $\text{SN}_1\text{CB}$  de hidrólisis básica de complejos amino de Cr (III), por ejemplo Edwards (76) lo propone basándose en los grandes valores positivos de las entropías de activación de estas reacciones. También se han realizado estudios en complejos cloro pentakis (alquilamino) de cromo (III), donde hay una aceleración estérica, es decir  $k_{\text{OH}}$  aumenta conforme se incrementa el tamaño del grupo alquilo (71). En complejos cis y trans de  $[\text{Cr}(\text{N}_4)\text{Cl}_2]^+$  donde  $\text{N}_4$  representa un ligante tetradentado o dos bidentados, se ha encontrado que  $k_{\text{OH}}$  aumenta conforme la sustitución alquilica y la quelatación, esto ha sido interpretado en términos de un mecanismo  $\text{SN}_1\text{CB}$ .

Además del hecho de que la rapidez de acuación de compuestos de Cr(III), muestra una mayor dependencia en la naturaleza del grupo saliente, que en compuestos análogos de Co (III) (53), no han habido estudios detallados del efecto del grupo saliente en procesos de hidrólisis básica. Se puede ver un incremento en este efecto en el cociente  $k_{\text{OH}}(\text{Co})/k_{\text{OH}}(\text{Cr})$  de las series  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$   $\text{X} = \text{NO}_3^-$  (500)

$>Cl^-$  (200)  $>Br^-$  (35)  $>I^-$  (1.6), hasta llegar al complejo iodo donde la reactividad de los dos complejos es casi la misma. Este efecto del grupo saliente, se puede apreciar también al comparar  $k_{OH} / k_{ac}$  para los compuestos de la serie  $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ , donde  $X = NO_3^-$  (15)  $< Cl^-$  (194)  $< Br^-$  (690)  $< I^-$  (3700). Un efecto de este tipo, es consistente con la idea que el proceso catalizado por base tiene un grado mayor de carácter disociativo.

Tampoco han habido estudios donde se analicen las consecuencias del tipo de estructura de la amina en Cr (III), no hay indicios que sugieran que el grupo amido deba generarse trans al grupo saliente, o que un nitrógeno plano cis al grupo saliente cause la labilización en estos complejos. Sin embargo, la diferencia entre las reacciones de los isómeros cis y trans de complejos dianióno tetramino de Cr (III) nunca es muy grande. En este sentido Cr (III) se parece a Co (III).

Otra característica que debe investigarse profundamente es el curso estérico de la reacción de hidrólisis básica. Mientras que en este tipo de reacción en complejos como  $[Co(en)_2XY]^+$  ( $X = Cl^-, Br^-, OH^-$ ) en algunas circunstancias, ocurren cambios estéricos (70); en complejos de Cr (III) es más común la retención de la configuración, como en el caso de la solvólisis no catalizada. Aunque han habido algunos estudios sobre la isomerización de cis

$-(R,R,S,S)-[CrCl_2(3,2,3-tet)]^+$  a trans- $(R,R,S,S)-[CrCl_2(3,2,3-tet)] ClO_4$  en condiciones cíclicas, el mecanismo es desconocido (69).

Se han reportado algunas constantes de intercambio protónico para complejos de Cr (III) tetradentados (58), y se ha observado que hay una disminución de  $10^4$  en la rapidez si se va de complejos de cobalto a cromo. Esto puede sugerir que si es factible un mecanismo  $SN_1CB$  para complejos de Cr (III), la baja de reactividad se puede deber a una disminución tanto de  $k_1$  como de  $k_2/k_{-1}$  en la misma proporción.



## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 REACTIVOS Y EQUIPO

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron de grado analítico.

Los espectros de I.R. se obtuvieron en un espectrofotómetro de Perkin-Elmer de rejilla modelo 599 B.

Los estudios de RMN de hidrógeno fueron hechos en un espectrómetro de RMN de 90 MHz Modelo Em 390 de Varian.

Las mediciones de los espectros de uv/v en solución y las mediciones cinéticas se registraron en un aparato Bausch & Lomb (Spectronic 2000). La temperatura se mantuvo constante con una variación de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , con un baño de agua Precision Circulating System 254.

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

Los análisis elementales se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la DEPg de la Facultad de Química de la UNAM, en un aparato Perkin Elmer Modelo 240B, con una variación del  $\pm 2\%$ . También se

realizaron en el Departamento de Microanálisis de la University College, London, con una variación de +/-0.3%.

## 2.2 SINTESIS DEL 1,4,8,11 TETRAAZA CICLO TETRADECANO(1)

### 2.2.1 OBTENCION DE 1,5,8,12 TETRAAZA DODECANO

La tetramina lineal 1,5,8,12 tetraaza dodecano se necesita como materia prima, su obtención es la siguiente (20): se colocan en un matraz de tres bocas 445g (6mol) de diamino propano ( $d=0.888g/ml$ ) y se enfria a la temperatura del hielo. Mediante un embudo de agregación, se adicionan 94g (0.5mol) de 1,2 dibromoetano, durante una hora. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción se calienta durante una hora en baño de agua y luego se concentra a un tercio de su volumen en un rotavapor, esto es para eliminar el exceso de diamino propano. Se regresa el concentrado al matraz de reacción y se adicionan 75g (1.34 mol) de hidróxido de potasio. Se calienta la mezcla con agitación vigorosa durante dos horas en un baño de vapor. Después de enfriar a temperatura ambiente, se filtran los sólidos y se lavan varias veces con éter seco, de modo de eliminar el producto adsorbido. El éter y los filtrados se combinan y se evaporan en el rotavapor hasta que el líquido sea viscoso. Se separa el aceite de los sólidos que se pudieran formar mediante más extracciones con éter. Se debe proteger de la atmósfera ya que forma un clorhidrato con la humedad del aire.

Se disuelven 14g (0.54 mol) de perclorato de níquel en 105 ml de agua en un vaso de 1l, se le agregan 6.66g(0.04mol) de 1,5,8,12 tetraaza dodecano y se le da a la mezcla una agitación vigorosa. La solución café resultante se enfría a 5°C y se trata con 2.8g(0.087mol) de borohidruro de sodio durante un periodo de una hora. Durante la adición, se pueden formar cristales naranjas, o níquel metálico. Al término de la adición, se calienta a 90°C en un baño de vapor durante una hora. Se filtra rápidamente la solución caliente, se transfiere a un matraz de una boca con 7.43g (0.15mol) de cianuro de sodio y se deja en reflujo durante 3 horas. Se enfría la solución a temperatura ambiente, se agregan 3.8g (0.095mol) de hidróxido de sodio y se evapora el disolvente en el rotavapor hasta que queda un semisólido. Se le agregan 25ml de cloroformo y se filtra, los sólidos se lavan dos veces con porciones de 25ml de cloroformo. La fase sólida se separa del filtrado y se lava de seis a siete veces con porciones de cloroformo de 15ml. Todos los extractos de cloroformo se secan con sulfato de sodio y se evaporan a sequedad. El sólido amarillento se recrystaliza de 100ml de clorobenceno, para obtenerse agujas blancas que se recogen por succión y se lavan con 50ml de dietil éter.

### 2.3 CLORURO DE TRANS DICLORO (1,4,8,11 TETRAAZACICLOTETRA DECANO) CROMO (III).

Se preparò mediante dos métodos, el de Poon y Pun (56) y el de Sosa y Tobe (57).

Análisis: Calculado para  $C_{10}H_{24}N_4Cl_3Cr$ : %C, 32.8; %H, 6.56; %N, 15.3. Encontrado: %C, 32.8; %H, 6.51; %N, 15.3.

### 2.4 NITRATO DE TRANS DICLORO (1,4,8,11 TETRAAZACICLOTETRA DECANO) CROMO (III)

Se tratò una solución de trans-[CrCiclam $_2$ Cl]Cl (0.9g, 0.0025mol) en agua (12ml) con nitrato de plata (1.3g, 0.00775mol) en agua (12ml) ligeramente acidulada con ácido nítrico. La mezcla se dejó en reflujo sin luz, durante 15 min., se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtrò el precipitado de cloruro de plata. Se evaporò el filtrado hasta que tuviera un volumen de 4 ml. Se filtrò y se obtuvieron cristales color verde-morado. A la luz natural son color verde y en luz artificial son de color morado. Para obtener cristales grandes, útiles para estudios de rayos X, se dejó en reposo durante tres semanas, una solución del complejo en un medio ligeramente acidulado con ácido nítrico. Al cabo de ese tiempo se formaron cristales de un tamaño adecuado de los cuales uno fue analizado por difracción de rayos X.

Análisis calculado para  $C_{10}H_{24}N_4CrCl_2$ : %C, 31.17; %H, 6.23; %N, 18.18. Encontrado: %C, 32.97; %H, 6.68; %N, 18.62.

La misma cristalización se realizó también en completa oscuridad, los cristales obtenidos anteriormente se redisolviéron en agua ligeramente acidulada con ácido nítrico, después de seis semanas de reposo se obtuvieron unos cristales color verde obscuro.

## 2.5 TIOCIANATO HEMIHDRATO DE TRANS DIISOTIOCIANATO (1,4,8,11 TETRAAZACICLO TETRADECANO) CROMO (III)

Se preparó mediante el método de Poon y Pun (52).

Análisis para  $C_{13}H_{25}N_7S_3O_3Cr$ . Calculado: %C, 35.86; %H, 5.75; %N, 22.53. Encontrado: %C, 32.46; %H, 5.50; %N, 20.31. El porcentaje de variación del aparato utilizado es de 2%.

## 2.6 CLORURO DE TRANS DIAQUO (1,4,8,11 TETRAAZACLOTETRADECANO) CROMO (III)

Se obtiene al calentar durante varios días una solución de cloruro de trans dicloro (Ciclám) cromo (III) con ácido clorhídrico 1M, luego de dejar enfriar precipita el compuesto que es de color rosa.

Análisis calculado para  $C_{10}H_{26}N_4O_3CrCl_2$ : %C, 27.87; %H, 7.43; %N, 13.08; %Cl, 24.73. Encontrado: %C, 27.97; %H, 6.68; %N, 12.98; %Cl, 25.89.

Cuando este compuesto se seca en la estufa, se obtiene un compuesto color morado igual al cloruro de trans di cloro (Ciclam) cromo (III). El análisis elemental encontrado: %C, 33.38; %H, 6.84; %N, 15.16; %Cl, 30.06. Lo cual concuerda perfectamente con el análisis esperado para trans- [Cr (Ciclam) Cl<sub>2</sub>] Cl que es %C, 33.5; %H, 6.7; %N, 15.6; %Cl, 29.6.

## 2.7 BROMURO TRIHIDRATO DE TRANS BROMO AQUO (1,4,8,11 TETRAAZACICLOTETRA DECANO) CROMO (III).

Se preparó al poner en reflujo durante tres horas y media 0.0513g ( $1.43 \times 10^{-4}$  mol) de cloruro de trans dicloro (Ciclam) cromo (III) obtenido anteriormente, con 0.062g ( $5.005 \times 10^{-4}$  mol) de óxido de plata, todo esto en 10 ml de agua. Una vez transcurridas las tres horas y media, la solución obtenida fue de color café naranja con un exceso de óxido de plata, y en el fondo del matraz un pequeño espejo de plata. Se filtró, y se agregaron 0.0526g ( $5.005 \times 10^{-4}$  mol) de bromuro de sodio y 1 ml. de ácido bromhídrico al 48%. Se evaporó a la mitad de disolvente y luego de dejar reposar tres días, se obtuvieron polvo rosa y pequeños cristales naranjas que se dejaron crecer durante dos semanas. Al cabo de este tiempo, había dos tipos de cristales: naranjas grandes y morados pequeños. Se filtraron, se separaron manualmente y se lavaron los naranjas con ácido bromhídrico. Las aguas madres se

dejaron en reposo tres semanas más, obteniéndose una segunda "cosecha" de cristales naranjas.

Análisis calculado para  $C_{10}N_4H_{32}Cr$ : %C, 19.99; %H, 5.74; %N, 10.41. Encontrado: %C, 21,27; %H, 5.67; %N, 9.93. Porcentaje de variación del aparato utilizado: 2%.

## 2.8 DERIVADO YODADO

Se preparó al poner en reflujo durante tres horas y media 0.0734 g ( $2.047 \times 10^{-4}$  mol) de trans  $[Cr(Ciclam)Cl_2]Cl$  obtenido anteriormente, con 0.084 g ( $6.675 \times 10^{-4}$  mol) de óxido de plata, todo esto en 10 ml. de agua. Una vez transcurridas las tres horas y media, la solución obtenida fue de color café-naranja con un exceso de óxido de plata y en el fondo del matraz un pequeño espejo de plata. Se filtró se agregaron 0.1123 g de yoduro de potasio y 1 ml de ácido yodhídrico 1 M, inmediatamente se da la formación de un precipitado muy fino de color rojo-naranja. Se filtró y se recrystalizó de ácido yodhídrico 1M.

El análisis elemental de este compuesto fue ambiguo. Con estos resultados se infirió que se trataba del trans  $[CrCiclamI_2]I_3$ . Actualmente los análisis se están realizando en el Reino Unido de la Gran Bretaña, para poder establecer exactamente la especie estabilizada.

## 2.9 MEDICIONES CINÉTICAS

En todas las mediciones cinéticas se utilizó agua bidestilada. La solución de hidróxido de sodio empleada se estandarizó antes de utilizarse.

Primero se obtuvo un espectro en la región de 250 a 750 nm para cada compuesto, luego se ajustó el pH de la solución para una cantidad de  $\text{OH}^-$  apropiada y se volvió a realizar el barrido. Las longitudes de onda en donde hubo un mayor cambio de absorbancia fueron: 260 nm, 285 nm, 485 nm para  $\text{trans-}[\text{CrCiclamBrH}_2\text{O}]_2\text{Br}_3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{trans-}[\text{CrCiclamI}_2]_3$  y  $\text{trans-}[\text{CrCiclam}(\text{SCN})_2]_2\text{SCN}_2\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Las reacciones se realizaron a  $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Las mediciones cinéticas se realizaron en la longitud de onda para la cual hubiera un máximo cambio de absorbancia.

Las mediciones cinéticas se siguieron "in situ" en la celda del espectrofotómetro. Primero se puso en la celda solución de hidróxido de sodio  $9.9 \times 10^{-3}$  M para que se estabilizara a  $25^\circ\text{C}$ , una vez adquirido el equilibrio térmico, se agregó el compuesto a estudiar, de modo que la concentración final fuera de aproximadamente de  $1 \times 10^{-3}$  M. La solución resultante se agitó rápidamente. La fuerza iónica de las soluciones resultantes fue de 0.0109M y 0.0129M. La velocidad de reacción se siguió siempre hasta 10 vidas medias.



Las constantes de velocidad de reacción se determinaron primero al graficar  $\ln (A-A_0) / A-A_0$  vs tiempo, notándose claramente la presencia de dos reacciones consecutivas. Con este método se necesita conocer el punto final, y en éste caso era imposible determinarlo para la primera reacción ya que se traslapa con los primeros puntos de la segunda. Debido a esto, se utilizó el método de Guggenheim (79) para los cálculos, ya que con éste, no se requieren conocer ni la concentración inicial ni la final, la ecuación de este método es:

$$\log (A - A_0) = \text{const} - t k / 2.303$$

donde:  $k$  es una propiedad física del sistema

$$y \quad \begin{array}{l} k_1, k_2, \dots, k_n \dots \dots t_1, t_2, \dots, t_n. \\ k_1, k_2, \dots, k_n, \dots \dots t_1 + \Delta t, t_2 + \Delta t, \dots, t_n + \Delta t. \end{array}$$

Se grafica  $\log (A - A_0)$  contra tiempo y la constante deseada es:

$$k_{\text{obs}} = -2.303(\text{pendiente}).$$

Las corridas se realizaron mínimo tres veces por cada compuesto. Las variaciones que se encontraron en las  $k_{\text{obs}}$  no son mayores al 10%. Las constantes de segundo orden se calcularon de acuerdo con la siguiente expresión:

$$k = k_{\text{obs}} / OH$$

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 1,4,8,11 TETRAAZA CICLOTETRADECANO (CICLAM)

##### 3.1.1 1,5,8,12 TETRAAZADODECANO

El primer paso en la síntesis del Ciclam es la síntesis del 1,5,8,12 tetraazadodecano, el cual fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno en agua deuterada usando tetrametil silano como referencia. Se obtuvieron las siguientes señales: multiplete complejo a un desplazamiento de 2.75  $\delta$  con integración de 2.36 y un quintuplete en 1.75  $\delta$  con una integración de 1.

En la siguiente figura se muestran los distintos tipos de protones que contiene la molécula:

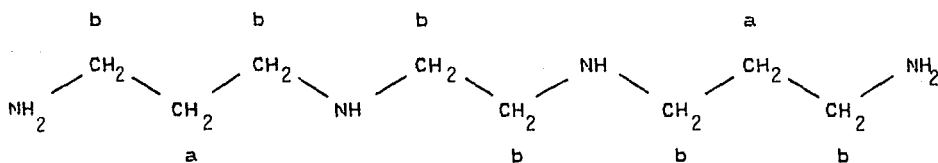


Fig.3 1,5,8,12 tetraazadodecano, se indican los dos tipos de protones enlazados a C que contiene la molécula.

La comparación entre las señales obtenidas y las reportadas (21) se encuentra en la siguiente tabla:

TABLA 2. Señales de RMN del 1,5,8,12 tetraaza dodecano

	Tipo de señal	Tipo de protón	$\delta$	Integ.
Reportado	multiplete complejo	b	2.57	3
	quintuplete	a	1.57	1
Encontrado	multiplete complejo	b	2.55	2.96
	quintuplete	a	1.55	1

$\delta$  = desplazamiento, Integ.= integración.

Como se puede ver, es distinta la integración en el multiplete complejo, esto se debe a hay restos de diamino en el producto. El desplazamiento químico de las bandas nos indica la presencia del compuesto esperado, pero la integración nos indica que se encuentra impuro. A continuación se muestra el espectro de RMN obtenido.

### 3.1.2 1,4,8,11 TETRAAZACICLOTETRADECANO (CICLAM).

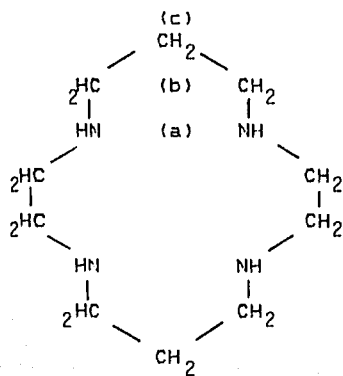
El compuesto se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear. En el espectro de infrarrojo se encontraron bandas de vibraciones de alargamiento de N-H en 3200, 3280  $\text{cm}^{-1}$ , bandas de alargamiento simétrico de  $\text{CH}_2$  en 2800, 2820  $\text{cm}^{-1}$ , vibraciones de flexión simétrica en tijera en 1470, 1420  $\text{cm}^{-1}$  y de alargamiento de C-N en 1080, 1135 y 1210  $\text{cm}^{-1}$ .

En la siguiente tabla se muestran las bandas obtenidas y las que se encuentran reportadas (18).

TABLA 3. Bandas de absorción características del Ciclam en celdas de bromuro de potasio.

	$\nu$ N-H (1/cm)	$\nu$ S CH <sub>2</sub> (1/cm)	$\delta$ S CH <sub>2</sub> (1/cm)	C-N (1/cm)
Reportado (18)	3200,3280	2800,2820	1470,1480	1080,1135,1210
Encontrado	3200,3280	2810,2880	1470,1480	1075,1135,1210

Al obtener el espectro de RMN de hidrógeno en cloroformo, se encontró un triplete en 2.7 $\delta$  con una integración de 16.01, un singulete agudo en 2.14 $\delta$  con integración de 3.93 y un quintuplete en 1.7 $\delta$  con integración de 4. Para poder explicar el espectro obtenido, en la siguiente figura se asignan los distintos tipos de protones en la molécula del ligante.



En la figura anterior se indican con letras los distintos tipos de protones, a. Protón unido a nitrógeno, b. Protón metilénico vecino a  $\text{CH}_2$  y NH, y c. Protón metilénico vecino a dos metilenos.

En base a esta asignación, se pueden esperar distintos tipos de bandas que a continuación se comparan con las encontradas experimentalmente.

TABLA 4. Señales en RMN de hidrógeno para Ciclam.

Tipo de señal	Tipo de Protón	$\delta$	Integ.
<b>Esperado:</b>			
Multiplete	2	bajo campo	16
Singlete agudo	1	bajo campo	4
Quintuplete	3		4
<b>Encontrado:</b>			
Multiplete	2	2.7	16.01
Singlete agudo	1	2.14	3.93
Quintuplete	3	1.7	4.16

$\delta$  = desplazamiento, Integ. = integración.

En base a los resultados anteriores, se puede concluir que el compuesto obtenido es el ligante Ciclam, ya que concuerda con los

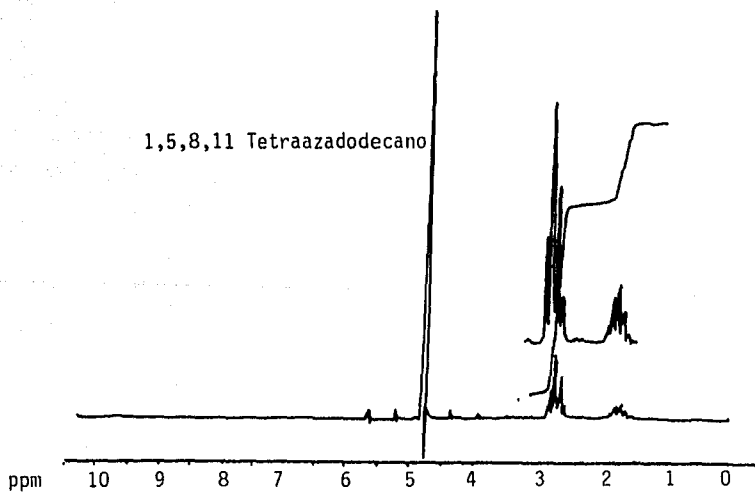
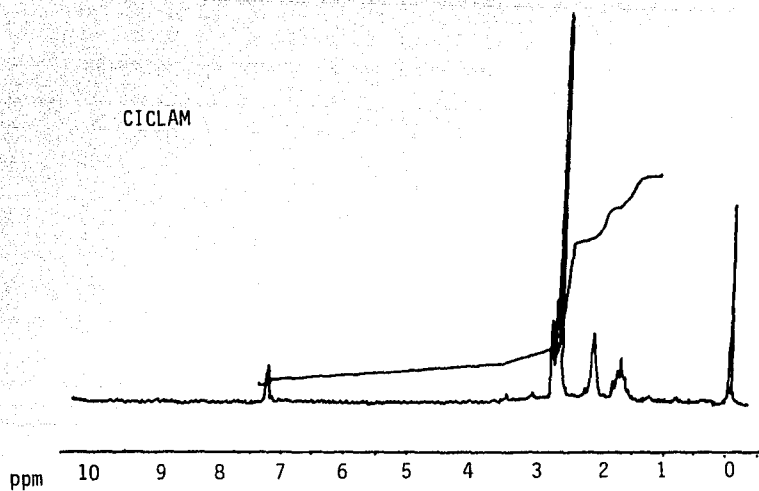


Fig. 4 Espectros de RMN de Ciclam y 1,5,8,11 Tetraazadodecano

resultados esperados tanto en espectroscopia de infrarrojo, como en resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

### 3.2 CLORURO DE TRANS DICLORO (CICLAM) CROMO (III).

El rendimiento esperado de acuerdo a la técnica de Poon y Pun (52), es de 55%, el que se obtuvo experimentalmente fue de 49.65%.

El compuesto se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta visible. En I.R. se obtuvieron bandas características en 886-878 , 800  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a deformaciones asimétricas del grupo amino y a vibraciones metilénicas respectivamente, también aparece una banda en 330  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de alargamiento del Cr-Cl.

En la siguiente tabla, se comparan las bandas obtenidas con las que se encuentran en el artículo de Poon y Pun (52).

TABLA 5. Bandas características de absorción de I.R. en  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{trans- [CrCiclamCl}_2\text{] Cl}$ .

	N-H (a)	$\text{CH}_2$ (a)	Cr-Cl (alargamiento)
Poon y Pun	890,882	804	338
Este trabajo	886,878	800	330

(a). Vibraciones asociadas al Ciclam.

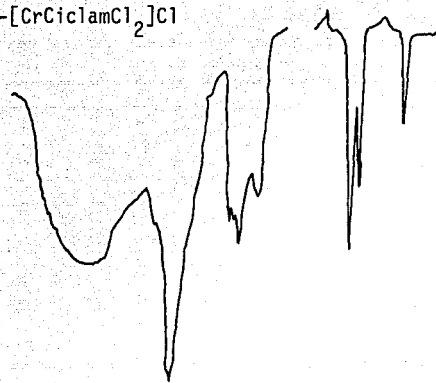
### 3.3 NITRATO DE TRANS DICLORO (CICLAM) CROMO (III).

El objetivo de esta síntesis, era obtener un derivado con un grupo nitrato dentro de la esfera de coordinación. Al someter el compuesto obtenido a análisis de infrarrojo en pastilla, se obtuvieron dos bandas en 3100 y 3220  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de alargamiento de N-H (77); en 1385  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda de los nitratos (77); en 880-870  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de deformaciones asimétricas de la amina secundaria; en 800  $\text{cm}^{-1}$  la banda que se le asigna deformaciones simétricas metilénicas y en 330  $\text{cm}^{-1}$  la vibración de Cr-Cl.

Como se mencionó en la introducción, para compuestos trans se presenta una sola banda en la región 3100-3300  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo en este caso se encuentran dos. En la figura 5 podemos ver los espectros del trans-  $[\text{CrCiclamCl}_2] \text{Cl}$  y este compuesto, y en la tabla 6 podemos ver la asignación de las bandas de infrarrojo de estos dos compuestos.

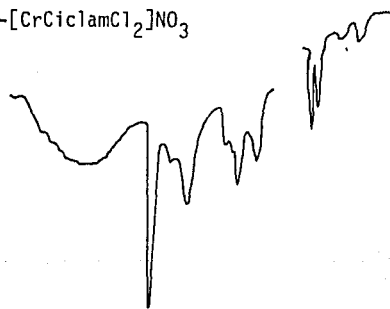


$t\text{-[CrCiclamCl}_2\text{]Cl}$



3500 3000 900 800  $\text{cm}^{-1}$

$t\text{-[CrCiclamCl}_2\text{]NO}_3$



3500 3000 900 800  $\text{cm}^{-1}$

Fig.5 Espectros de infrarrojo en KBr de  $t\text{-[CrCiclamCl}_2\text{]Cl}$  y  $t\text{-[CrCiclamCl}_2\text{]NO}_3$

TABLA 6. Bandas características de absorción, en  $\text{cm}^{-1}$ , de I.R. del compuesto obtenido y  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{Ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

	$\nu\text{N-H}$ a.	N-H b.	$\text{CH}_2$ c.	Cr-X d.
Compuesto obtenido	3100 3220	880 870	800	330
$\text{t-}[\text{Cr}(\text{Ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	3160	880 875	800	330

- Vibraciones de alargamiento de N-H.
- Deformaciones asimétricas de la amina secundaria.
- Deformaciones simétricas metilénicas.
- Vibración Cr-Cl.

La presencia de esta otra banda en la zona  $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  ponía en duda la asignación trans a este compuesto, sin embargo, las demás bandas que se utilizan para asignar esta configuración si se encuentran presentes. Lo anterior nos llevó a pensar en la presencia de un isómero trans distinto al que se encuentra reportado, ya que en el caso de cobalto (III) se han aislado 2 isómeros trans. La facilidad del crecimiento de un cristal, nos permitió realizar el estudio de la estructura cristalina. En la figura 4 se muestra una vista estereoquímica del catión del complejo con la numeración de los átomos.

La estructura consiste de cationes de  $[\text{Cr}(\text{Ciclam})\text{Cl}_2]^+$  y aniones  $\text{NO}_3^-$ . Los ligantes cloro están en posición trans entre sí. Los dos anillos de seis miembros se encuentran en conformación de silla y los dos de cinco en conformaciones de gauche. Las formas enantioméricas presentan configuraciones de RSSR y SRRS basadas en las siguientes reglas de prioridad:  $\text{H} < \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 < \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} < \text{Cr}$ . La estructura

del catión es igual a la del isómero trans (III) de Tobe (7) (figura 1), con dos átomos de hidrógeno sobre los átomos de nitrógeno simétricos dirigidos hacia arriba del plano del macrociclo y los otros dos dirigidos hacia abajo. Esta es la configuración más estable para Ciclam, que se ha encontrado también para compuestos trans de Ni (II) (8,43), Co (II) (22), Cu (II) (44) y Ru (III) (45) con este macrociclo.

Como se mencionó en la introducción, las distancias metal nitrógeno han sido calculadas para varios ligantes y entre ellos el Ciclam al que le corresponde una distancia de 2.07 Å. Las distancias que se obtuvieron para este caso concuerdan con el valor calculado. En la tabla 7 se muestran los valores obtenidos y se comparan con las distancias Ni-N del compuesto trans-[Ni CiclamCl<sub>2</sub>] y Co-N del [CoCiclam(Cl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Debe hacerse notar que los estados de oxidación son distintos.

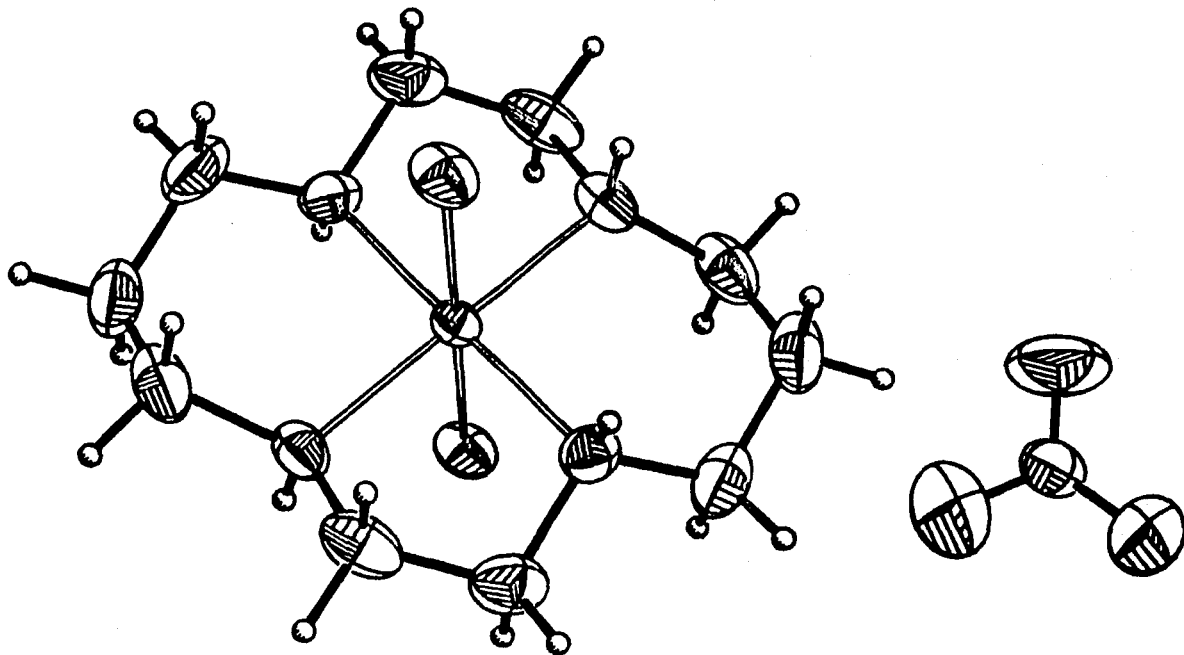


Fig. 6 Estructura de Rayos X de  $t\text{-[CrCiclamCl}_2\text{]NO}_3$

TABLA 7. Distancias metal-nitrógeno en  $[\text{CrCiclamCl}_2] \text{NO}_3$ ,  $[\text{CoCiclam}(\text{ClO}_4)_2]$  y  $[\text{NiCiclamCl}_2]$ .

	$[\text{Cr}(\text{Ciclam})\text{Cl}_2] \text{NO}_3$	$[\text{Co}(\text{Ciclam})(\text{ClO}_4)_2]$	$[\text{Ni}(\text{Ciclam})\text{Cl}_2]$
	Å	Å	Å
	a.	b.	c.
N1	2.060	1.982	2.050
N4	2.067	1.978	2.066
N8	2.073	1.982	2.050
N11	2.062	1.978	2.066

a. Este trabajo. b. Ref. 22. c. Ref. 43.

Podemos observar que en el caso del cromo y níquel las distancias obtenidas son bastante parecidas a la distancia ideal, a pesar del distinto estado de oxidación, las obtenidas para cobalto varían bastante. No se anotaron las distancias correspondientes al análogo de rutenio, ya que no todas están reportadas en el artículo correspondiente(45).

Las distancias de enlace y ángulos entre los anillos del macrociclo, son muy similares a las encontradas en la estructura del  $\text{trans-}[\text{RuCiclamCl}_2]^+$  (45).

ANGULOS DE ENLACE.

Cl(1)-Cr-Cl(2)	179.4	Cl(1)-Cr-N(1)	89.0(1)
Cl(2)-Cr-N(1)	91.6(1)	Cl(1)-Cr-N(4)	91.5(1)
Cl(2)-Cr-N(4)	88.6(1)	N(1)-Cr-N(4)	84.8(1)
Cl(1)-Cr-N(8)	90.5(1)	Cl(2)-Cr-N(8)	88.8(1)
N(1)-Cr-N(8)	179.5(1)	N(4)-Cr-N(8)	95.3(1)
Cl(1)-Cr-N(11)	88.1(1)	Cl(2)-Cr-N(11)	91.8(1)
N(1)-Cr-N(11)	94.6(1)	N(4)-Cr-N(11)	179.2(1)
N(8)-Cr-N(11)	95.3(1)	Cr-N(1)-C(2)	106.6(2)
Cr-N(1)-C(14)	116.5(3)	C(2)-N(1)-C(14)	114.0(4)
N(1)-C(2)-C(3)	108.9(4)	C(2)-C(3)-N(4)	108.8(3)
Cr-N(4)-C(3)	104.4(2)	Cr-N(4)-C(5)	116.3(3)
C(3)-N(4)-C(5)	115.2(3)	N(4)-C(5)-C(6)	112.3(4)
C(5)-C(6)-C(7)	116.3(4)	C(6)-C(7)-N(8)	113.3(4)
Cr-N(8)-C(7)	116.3(3)	Cr-N(8)-C(9)	105.8(2)
C(7)-N(8)-C(9)	114.5(4)	N(8)-C(9)-C(10)	108.7(4)
C(9)-C(10)-N(11)	109.3(4)	Cr-N(11)-C(10)	106.2(2)
Cr-N(11)-C(12)	116.9(3)	C(10)-N(11)-C(12)	114.7(4)
N(11)-C(12)-C(13)	111.3(4)	C(12)-C(13)-C(14)	116.6(4)
N(1)-C(14)-C(13)	112.8(4)	O(1)-N-O(2)	123.4(4)
O(1)-N-O(3)	117.8(5)	O(2)-N-O(3)	118.7(5)

DISTANCIAS DE ENLACE.

Cr-Cl(1)	2.334(1)	Cr-Cl(2)	2.333(1)
Cr-N(1)	2.060(3)	Cr-N(4)	2.067(3)
Cr-N(8)	2.073(3)	Cr-N(11)	2.062(3)
N(1)-C(2)	1.480(5)	N(1)-C(14)	1.483(5)
C(2)-C(3)	1.494(6)	C(3)-N(4)	1.483(5)
N(4)-C(5)	1.490(5)	C(5)-C(6)	1.505(8)
C(6)-C(7)	1.518(7)	C(7)-N(8)	1.478(6)
N(8)-C(9)	1.483(6)	C(9)-C(10)	1.499(7)
C(10)-N(11)	1.495(6)	N(11)-C(12)	1.472(5)
C(12)-C(13)	1.530(7)	C(13)-C(14)	1.520(7)
N-O(1)	1.229(6)	N-O(2)	1.208(6)
N-O(3)	1.232(6)		

Los ángulos entre sitios de coordinación adyacentes del átomo de cromo varían de  $84.1^\circ(1)$  a  $95.3^\circ(1)$ , lo que indica una distorsión significativa de la coordinación en el plano formado por los cuatro nitrógenos. Los ángulos delimitados por los anillos del quelato se desvían de  $90^\circ$  de manera consistente con el número de átomos que contiene. Se observan ángulos de enlace menores a  $90^\circ$  en los anillos de 5 miembros (  $N(1)-Cr-N(4)$   $84.8^\circ(1)$  y  $N(8)-Cr-N(11)$   $85.3^\circ(1)$  ) y ángulos mayores de  $90^\circ$  en los anillos de 6 miembros (  $N(1)-Cr-N(11)$   $94.6^\circ(1)$  y  $N(4)-Cr-N(8)$   $95.3^\circ(1)$  ). Esto corresponde a una distorsión de la geometría plano cuadrada en el plano ecuatorial. Este tipo de distorsión se presenta también en el  $\text{trans-}[\text{RuCiclamCl}_2]^+(45)$ .

En la figura 7 se observa el empaquetamiento de los cristales, se pueden apreciar interacciones entre dos de los protones amino y los nitratos adyacentes, provocando con esto la diferenciación de los protones unidos a nitrógeno. Este tipo de interacciones no se habían observado con anterioridad en compuestos de cromo, y ocasionan el desdoblamiento de la banda en la región  $3000-3300\text{ cm}^{-1}$ .

Con esto, podemos concluir que la estereoquímica de este compuesto trans es RSSR, y que la región del N-H en  $3000-3300\text{ cm}^{-1}$  no es totalmente segura para asignar configuraciones cis o trans.

Este compuesto presenta interesantes propiedades fotoquímicas. Es el único con este tipo de propiedades de todos los compuestos obtenidos en este trabajo. En el proceso de obtención del cristal, se observó que después de algún tiempo en ausencia de disolvente, se pierde la estructura cristalina, lo que nos llevó a pensar que éste

PROYEC. EN X DE CR (CYCLAM).

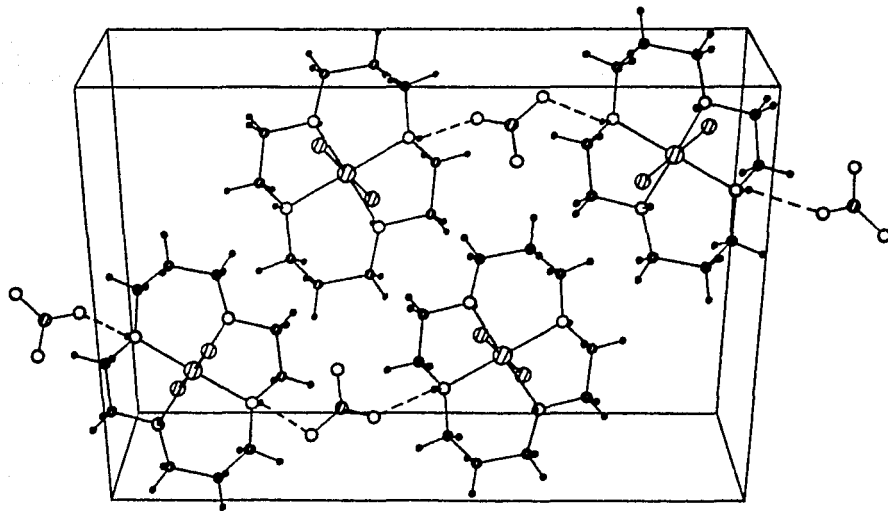


Fig. 7 Celda Unitaria del  $t\text{-[CrCyclamCl}_2\text{]NO}_3$ , proyección en x



se encontraba incluido en la estructura de la celda. Sin embargo al analizar los resultados del estudio de rayos X, se puede observar que no es así. Una explicación para esto es proponer que la luz es un factor fundamental en la pérdida de la cristalinidad. Tratando de comprobar esto, se procedió a redissolver los cristales utilizados para el estudio de rayos X y dejarlos en total oscuridad durante tres semanas. Lo que se esperaba era la presencia de cristales sin disolvente. Al cabo de las tres semanas, efectivamente, se encontraron cristales sin disolvente, pero de color verde pasto, que al ser expuestos a la luz cambian paulatinamente a color morado perdiendo una vez más la estructura cristalina. Lo anterior indica que la luz desestabiliza la red cristalina y no solo eso, sino que en ausencia de ésta existe otra forma estable del compuesto  $\text{trans-[CrCiclam Cl}_2\text{]}^+$ .

Debido a que se conocen las distancias y ángulos de enlace, existe la posibilidad de que utilizando el método Extended Huckel o el CNDO se pueda hacer un cálculo teórico para explicar lo que ocurre.

#### 3.4 TIOCIANATO HEMIHDRATO DE TRANS DIISOTIOCIANATO (CICLAM) CROMO (III).

Este compuesto obtenido mediante la técnica de Poon y Pun (52), se caracterizó también mediante I.R. y ultravioleta visible. En infrarrojo se obtuvieron dos bandas en la zona  $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , en  $3125$  y  $3180\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones de alargamiento de N-H

(78); una banda en  $2050\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones asociadas con el tiocianato (52); dos bandas en la zona  $850\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  en 885, 875  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a deformaciones asimétricas de la amina secundaria(50); una banda en  $800\text{ cm}^{-1}$  que se debe a deformaciones simétricas de vibración metilénica (50) y otra en  $330\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración Cr-NCS (52).

Ya que esta sustancia había sido obtenida anteriormente, se encuentra ya caracterizada, en la tabla 8 se comparan las bandas obtenidas con las encontradas por Poon y Pun (52).

TABLA 8. Bandas de absorción, en  $\text{cm}^{-1}$ , características en I.R. del complejo trans-  $[\text{CrCiclam}(\text{NCS})_2]\text{NCS}1/2(\text{H}_2\text{O})$ .

	N-H (1)	CH (2)	Cr-X (3)	C-N (4)	C-S (4)
a.t- $[\text{CrCiclam}(\text{NCS})_2]\text{NCS}1/2(\text{H}_2\text{O})$	885,878	802	344	2090,2070	865
				2050	
b.t- $[\text{CrCiclam}(\text{NCS})_2]\text{NCS}1/2(\text{H}_2\text{O})$	885,875	800	330	2050	850

a. Ref. 52. b. Este trabajo.

1. Doblete originado por la vibración de amina secundaria.
2. Vibración metilénica.
3. Vibración de alargamiento Cr-X.
4. Vibraciones asociadas al tiocianato.

El espectro de absorción electrónica en agua, muestra un mínimo en 415 nm con un coeficiente de absortividad molar  $\epsilon = 52.82$

l/(mol cm); un máximo en 485 nm donde  $\epsilon = 80.79$  l/(mol cm) y un mínimo en 365 nm con  $\epsilon = 68.71$  l/(mol cm).

### 3.5 CLORURO DE TRANS DIAQUO (CICLAM) CROMO (III).

El rendimiento obtenido para la síntesis de este compuesto fue de 70%. Al caracterizarlo mediante espectroscopia de infrarrojo se obtuvieron las siguientes bandas: en  $3135\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de alargamiento de N-H(77); dos bandas en  $870, 865\text{ cm}^{-1}$  que se asocian a deformaciones asimétricas de la amina secundaria (50) y una banda en  $800\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a deformaciones simétricas de metilenos (50).

Como se mencionó en la parte experimental, al secar este compuesto en la estufa se obtiene el cloruro de trans dicloro (ciclám) cromo (III). Se puede afirmar esto por los análisis del compuesto obtenido. El mecanismo del proceso mediante el cual los dos cloros que se encuentran fuera de la esfera de coordinación, pasan al interior de ésta, es desconocido.

### 3.6 BROMURO TRIHIDRATO DE TRANS BROMO AQUEO (CICLAM) CROMO (III).

Este compuesto no había sido sintetizado anteriormente, el rendimiento obtenido fue de 89.14%. Como los demás compuestos este también fue caracterizado por I.R. y uv/vis.

Las bandas más importantes del espectro de infrarrojo de este compuesto son:  $3096\text{ cm}^{-1}$  en la zona  $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a vibraciones de alargamiento de N-H (77);  $900, 885\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a deformaciones asimétricas de la amina secundaria (50);  $800\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a deformaciones simétricas de metilenos (50) y otra en  $320, 300\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de Cr-Br (50), ya que en esta zona se encuentran las bandas que se asignan a Cr-X.

Al igual que el compuesto anterior, al secarlo cambia de color, pero en este caso a verde. A esta segunda muestra no fue posible realizarle un análisis elemental. El cambio de color sugiere que dentro de la esfera de coordinación se encuentre una molécula de agua. Ya que el cambio de color a verde, concuerda con el color del perclorato de trans dibromo (ciclam) cromo (III) sintetizado por House y Nor (58).

El espectro de absorción electrónica en agua muestra un mínimo en  $307\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 25.17\text{ l}/(\text{mol cm})$ ; un máximo en  $375\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 46.36\text{ l}/(\text{mol cm})$ ; un mínimo en  $460\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 22.71\text{ l}/(\text{mol cm})$  y un máximo en  $495\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 24.60\text{ l}/(\text{mol cm})$ .

### 3.7 DERIVADO YODADO.

Como ya se explicó en la parte experimental, la caracterización de este compuesto se hizo en base a los análisis elementales con que se contaban.

Al igual que el compuesto anterior, éste tampoco había sido sintetizado anteriormente, el rendimiento obtenido fue de 77.24%. Las principales bandas de absorción características en infrarrojo, son para este compuesto: 3140, 3096  $\text{cm}^{-1}$  en la zona 3100-3300  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de alargamiento de N-H (77); 900, 895  $\text{cm}^{-1}$  que se asocian a deformaciones asimétricas de la amina secundaria (50); 830, 800  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a deformaciones simétricas metilénicas (50) y dos bandas en 330, 340  $\text{cm}^{-1}$  que se asocian a la vibración Cr-I (50).

El espectro de absorción electrónica en agua muestra un mínimo en 255 nm ( $\epsilon = 1091.92 \text{ l}/(\text{mol cm})$ ); un máximo en 285 nm ( $\epsilon = 2786.78 \text{ l}/(\text{mol cm})$ ); un mínimo en 320 nm ( $\epsilon = 1186.87 \text{ l}/(\text{mol cm})$ ) y un máximo en 375 nm ( $\epsilon = 1623.64 \text{ l}/(\text{mol cm})$ ).

A continuación se muestran los espectros de I.R. y uv/vis para todos los compuestos obtenidos, también dos tablas, en la primera se encuentran los máximos, mínimos y coeficientes de absorptividad molar del espectro de absorción electrónica de los cinco compuestos obtenidos en este trabajo, y en la segunda se muestran las bandas características de absorción de infrarrojo, también, de los cinco compuestos.

TABLA 9. Máximos, mínimos y coeficientes de absorptividad molar de los compuestos sintetizados en este trabajo.

	long. de onda		l/(mol cm)
	nm		
t-[Cr(Ciclam)Cl <sub>2</sub> ]Cl. (a)	572	max.	19.9
	407	hom.	35
	365	max.	41
t-[Cr(Ciclam)Br H <sub>2</sub> O] Br <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O.	307	min.	25.17
	375	max.	46.36
	460	min.	22.71
	495	max.	24.60
t-[Cr(Ciclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> . (b)	510	max.	24
	405	min.	39
	350	max.	53
t-[Cr(Ciclam)(SCN) <sub>2</sub> ]SCN ½ (H <sub>2</sub> O).	415	min.	52.82
	485	max.	80.79
	365	min.	68.71
	255	min.	1091.92
Derivado yodado .	285	max.	2786.78
	320	min.	1186.87
	347.5	max.	1623.64

a. Ref. 52.

b. Ref. 26.

TABLA 10. Bandas características de absorción, en  $\text{cm}^{-1}$ , de I.R para los compuestos obtenidos en este trabajo.

	N-H	CH <sub>2</sub>	Cr-X	C-N	C-S
	a.	b.	c.	d.	d.
e, f. t- [CrCiclamCl <sub>2</sub> ]Cl	880,875	800	330		
e. t. {CrCiclamBr H <sub>2</sub> O} Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	900,880	800	320		
e. t. [Cr (Ciclam) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub>	870,865	800			
e. t. {CrCiclam (SCN) <sub>2</sub> } [SCN <sub>1/2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	885,875	800	330	2050	850
e. Derivado yodado	900,885	830,800	330,340		

- a. Doblete originado por la vibración de amina secundaria.
- b. Vibración metilénica.
- c. Vibración de alargamiento Cr-X.
- d. Vibraciones asociadas al tiocianato.
- e. Este trabajo.
- f. Este trabajo y referencias 57 y 52.

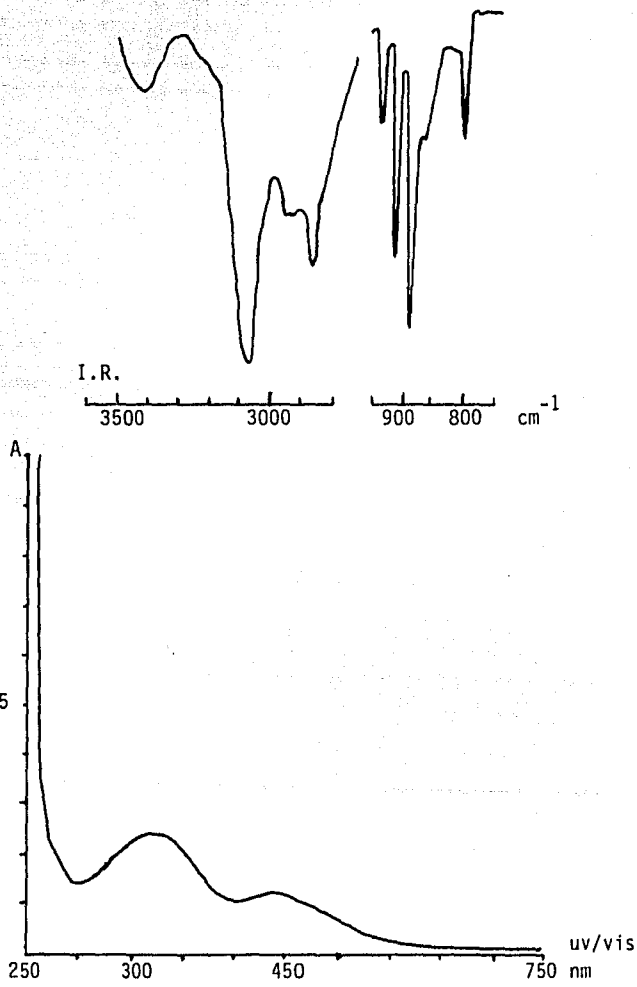


Fig. 8 Espectros de I.R. y uv/vis de  $t\text{-[CrCiclamBr}_2\text{O]Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



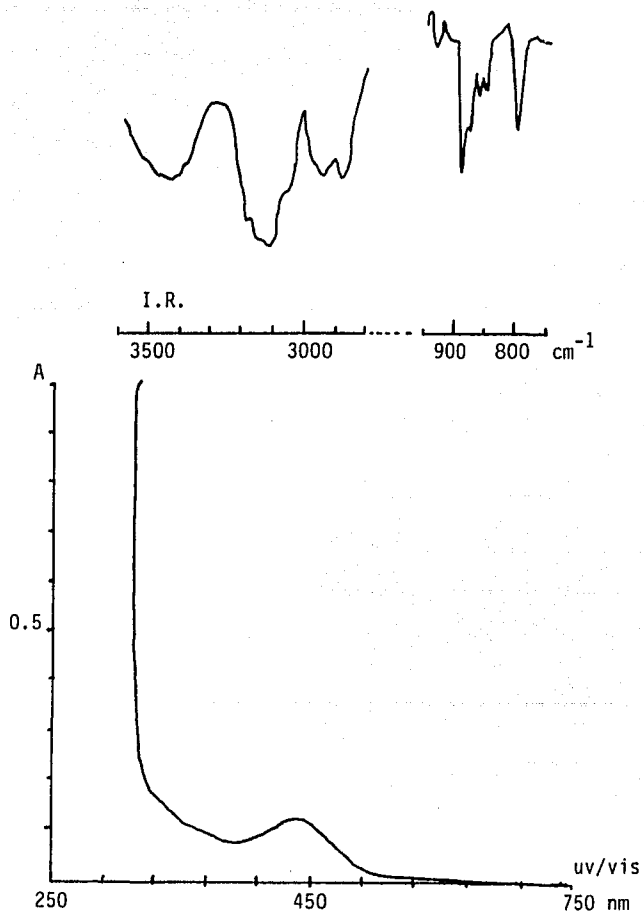


Fig. 9 Espectro de I.R. y uv/vis de  $t\text{-[CrCiclam(SCN)}_2\text{]SCN}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

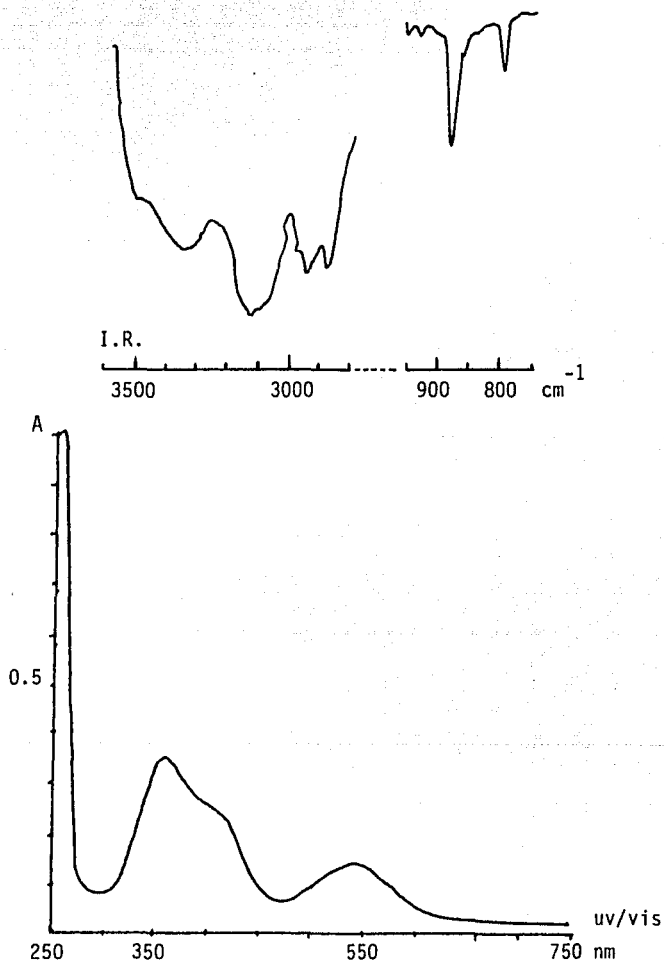


Fig. 10 Espectros de I.R. y uv/vis de  $t\text{-[CrCiclam(H}_2\text{O)}_2\text{]Cl}_3$

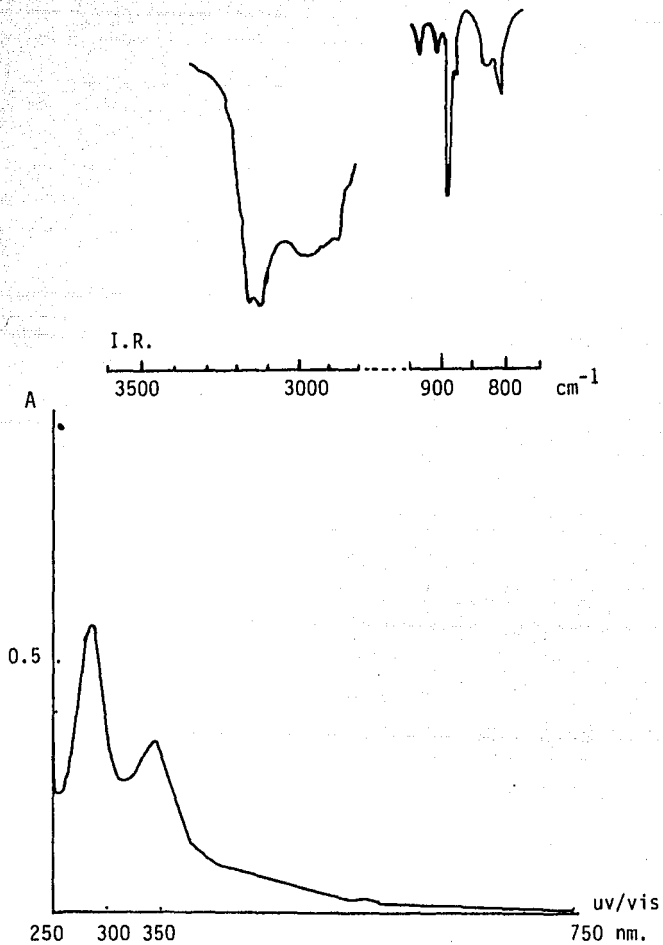
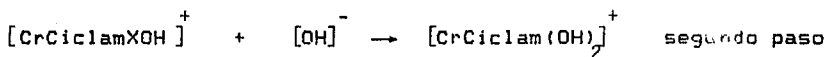
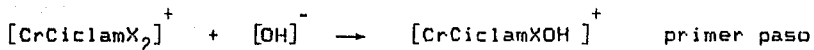


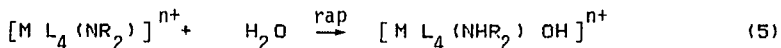
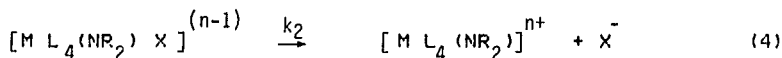
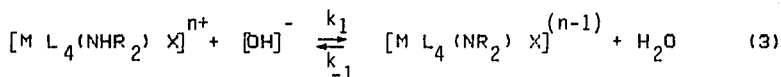
Fig. 11 Espectros de I.R. y uv/vis de  $t\text{-[CrCiclamI}_2\text{]I}_3$

### 3.8 CINETICA Y MECANISMO DE HIDROLISIS BASICA.

Las reacciones de hidrólisis básica que se estudiaron fueron:



Como se mencionó anteriormente, el mecanismo propuesto para reacciones de hidrólisis básica para compuestos del tipo  $[\text{CoL}_4(\text{NHR}_2)\text{X}]^+$  es el  $\text{SN}_1\text{CB}$ , y es el siguiente:



Ha habido una gran tendencia a aplicar este mismo mecanismo para reacciones análogas de otros metales, por ejemplo cromo (III). Esto es porque de estudios sistemáticos de efecto de grupo saliente para cobalto y cromo, realizados en sistemas no macrocíclicos se ha encontrado que el cromo reacciona en forma similar al cobalto, ya que la diferencia de reactividad entre los isómeros cis y trans no es mayor de  $1 \times 10^2$ , en contraste por ejemplo con el comportamiento entre rutenio y rodio, donde

la diferencia de reactividad en isómeros cis y trans es de  $1 \times 10^5$ . Este comportamiento se debe a la relación entre el poder labilizante del grupo amido y su posición con respecto al grupo saliente. En compuestos con cobalto (III) las evidencias sugieren que el grupo amido es mucho más labilizante cuando se encuentra cis al grupo saliente, el comportamiento de cromo (III) es similar a éste, mientras que compuestos de rutenio (III) y rodio (III) sin un grupo amino trans al grupo saliente son menos sensibles a la catálisis básica.

De estudios previos sobre el sistema  $t-[CrCl_2ClamCl_2]^+$  (57), se sabe que el límite que opera en este sistema es aquel donde  $k_{-1} \gg k_2$  por lo tanto esperamos obtener  $k_{obs} = (k_1 k_2 / k_{-1}) / k_{OH}$ , donde  $k_1 / k_{-1}$  y  $k_{obs}$  reflejaría la naturaleza de  $k_{OH}$  si operase el mecanismo anterior. En este caso  $k_{OH}$  sería fuertemente dependiente de la naturaleza del ligante y de los grupos salientes. Bajo estas circunstancias el sistema estaría sujeto a catálisis básica específica (63).

Los valores de velocidad que se encontraron al realizar este trabajo son los siguientes:

TABLA 11. Velocidades de reacción obtenidas,  $T=25^\circ C \pm 0.1^\circ C$   
 $I=0.0109M$  y  $0.0129M$ .

	$k(OH)$ , 1/(Ms) paso 1	$k(OH)$ , 1/(Ms) paso 2
$t-[Cr(Ciclam)BrH_2O]^2+$	1.4 ( $H_2O$ )	0.23 (Br)
$t-[Cr(Ciclam)_2I_3]$	0.35	0.02
$t-[Cr(Ciclam)_2SCN_2]SCN$	$5.4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$

Como se mencionó en la introducción, el número de estudios sistemáticos sobre efectos de grupo saliente, tanto en macrociclos como quelatos de otro tipo, es muy pequeño, se limitan a comparar cloro y bromo. El caso más estudiado ha sido  $[M(NH_3)_5X]^{n+}$ , donde se han encontrado evidencias que apoyan un mecanismo disociativo. En la siguiente tabla se comparan los valores de  $k_{OH}$  para complejos de cromo (III) y cobalto (III) de este tipo.

Tabla 12. Comparación de los valores de  $k_{OH}$  para complejos de cromo (III) y cobalto (III) del tipo  $[M(NH_3)_5X]^{2+}$ .  $T=25^\circ C$ ,  $\mu=0$ . Ref. 53.

	$[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ $k(OH), 1/(Ms)$	$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ $k(OH), 1/(Ms)$
$X=Cl^-$	0.0079	1.6
$X=Br^-$	0.22	7.7
$X=I^-$	11.4	18.2

Si analizamos los datos, observamos que tanto en cromo como cobalto la mayor rapidez se encuentra en el compuesto de yodo. Para cromo la velocidad de este compuesto es 51 veces mayor que la de bromo y esta última es 27.8 veces mayor que la de cloro. En el caso del cobalto yodo es 2 veces mayor que bromo y este 4.8 veces más rápido que cloro. El análisis de estos datos da una idea de la tendencia del grupo saliente.

Cabe mencionar que en el caso de estos compuestos se tiene siempre un  $\text{NH}_3$  trans al grupo saliente, y en nuestro caso se tiene un grupo distinto. Esto puede ocasionar cambios en la labilidad del grupo saliente.

Para explicar los resultados obtenidos se buscó en la bibliografía un patrón de comparación de compuestos del tipo  $[\text{CoCiclamX}_2]^+$ , encontrándose para cobalto los siguientes valores de  $k_{\text{OH}}$ , que nos pueden ayudar a entender los resultados obtenidos.

Tabla 13. Valores de  $k_{\text{OH}}$  para compuestos del tipo  $[\text{CoCiclamXA}]^+$   
 Ref.53.  $\text{X}=\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  grupos salientes.

	$10^{-3}k_{\text{OH}}, 1/(\text{Ms})$
$t\text{-}[\text{CoCiclamCl Cl}]^+$	65
$t\text{-}[\text{CoCiclamNO}_2\text{Cl}]^+$	0.60
$t\text{-}[\text{CoCiclamNO}_2\text{Br}]^+$	14
$t\text{-}[\text{CoCiclamNCS Cl}]^+$	0.90
$t\text{-}[\text{CoCiclamNCS Br}]^+$	11
$t\text{-}[\text{CoCiclamCN Cl}]^+$	0.028
$t\text{-}[\text{CoCiclamCN Br}]^+$	0.50

Si observamos los valores de  $k_{OH}$  de los compuestos que tienen cloro y bromo como grupo saliente, se puede establecer una tendencia, ya que en los dos los casos hay el mismo efecto trans. En todos los compuestos se encuentra que el valor de  $k_{OH}$  en el compuesto con bromo es por lo menos 12 veces mayor que la  $k_{OH}$  del compuesto con cloro.

Por otro lado, en el caso del cromo si incorporamos a la tabla de valores de  $k_{OH}$  obtenidos con las velocidades anteriormente reportadas para  $t-[CrCiclamBr_2] ClO_4$  (58) y  $t-[CrCiclamCl_2] Cl$  (78) tendremos la siguiente tabla:

TABLA 14. Velocidades de reacción obtenidas .

	$k(OH) \text{ l/(Ms)}$ paso 1	$k(OH) \text{ l/(Ms)}$ paso 2
1. $t- [Cr(Ciclam)Br Br]^+$	140	es sincrónico
2. $t- [Cr(Ciclam)Br H_2O]^+$	1.4 ( $H_2O$ )	0.23 (Br)
3. $t- [Cr(Ciclam)Cl Cl]^+$	1.3	0.009
2. $t-[CrCiclam I_2]I_3$	0.35	0.02
2. $t- [Cr(Ciclam)SCN SCN]^+$	$5.4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$

1. Ref.58. 2. Este trabajo.3. Ref.78.

Antes de explicar la tabla, es conveniente mencionar, que en el caso del  $t- [CrCiclamBrH_2O]^+$  se sugiere que el

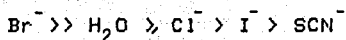


primer grupo saliente sea el agua. Esto es debido a que es mejor grupo saliente que el bromo. Para comprobar esto, lo ideal sería comparar el espectro del  $t\text{-[CrCiclamBrOH]}^{2+}$  con el espectro de nuestro compuesto antes que se realice el segundo paso. Lamentablemente esto no es posible, ya que se encontró que el paso de la salida del segundo bromo en el compuesto dibromado es sincrónico al primero y no se puede obtener el espectro final del primer paso (58).

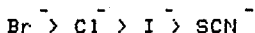
Por otro lado, se puede pensar en la posibilidad de que el primer paso se deba a la salida del bromo, y que siendo ésta tan rápida no se hubiera podido determinar bajo las condiciones en que se trabajó. En este caso lo que se hubiera medido en realidad es la salida del agua. De ser así no se encontraría una segunda constante de reacción, la realidad es que si se encuentra, por lo que se elimina esta posibilidad.

Volviendo al análisis de la tabla 14, notamos que la rapidéz de hidrólisis del compuesto con bromo de House (58) es 107 veces mayor que la del cloro. Observamos que la tendencia que se encuentra tanto en compuestos de cromo y cobalto del tipo  $[M(NH_3)_5 X]^{n+}$  se conserva. Es decir, a pesar de que se comparan compuestos con grupos trans distintos, cloro trans a cloro, bromo trans a bromo, bromo trans a agua, etc., la tendencia permanece. Por todo esto, se esperaría que la velocidad de hidrólisis del compuesto con yodo fuera mayor que la del bromo. Sin embargo, la tendencia

que se encuentra para el primer paso de reacción incluyendo los reportados es:



Para el segundo paso:



En este caso se puede establecer un efecto de grupo saliente ya que todos tienen al  $\text{OH}^-$  en posición trans. La tendencia encontrada para los dos pasos de reacción es la esperada, para todos excepto para yodo.

El comportamiento del compuesto derivado yodado es irregular, si la tendencia real a seguir es la que establece el comportamiento del  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ . Esta ambigüedad se podría aclarar si se conociera el valor de  $k_{\text{OH}}$  del análogo de cobalto, pero hasta el momento no se ha obtenido debido a las reacciones de óxido-reducción que realizan al tratar de obtenerlo. Más investigación sobre este compuesto se requiere para establecer firmemente su comportamiento.

En general podemos establecer que existe una variación en la velocidad de reacción de la hidrólisis básica de compuestos del tipo  $[\text{CrCl}_2\text{lamX}_2]^+$  donde  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{SCN}^-$  que depende precisamente del grupo saliente. Los hechos anteriores y la evidencia de la labilización de los

protones en este tipo de sistemas apoya un mecanismo de tipo disociativo del tipo  $SC_1NB$ .

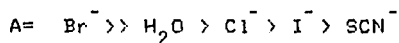
### 3.9 CONCLUSIONES

1. La conformación del nitrato de trans dicloro (ciclám) cromo (III) es RSSR, la más estable para compuestos trans, lo que se verificó mediante la difracción de Rayos X.

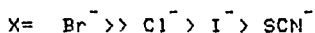
2. El asignar la configuración cis o trans para complejos macrocíclicos tetradentados, en base a la región de  $3000-3300 \text{ cm}^{-1}$  (Infrarrojo), debida a la vibración del grupo N-H, no es completamente adecuada, aunque se haya hecho así durante mucho tiempo; ya que como se mostró en este trabajo en algunos casos existe ambigüedad.

3. Se sintetizó un compuesto que presenta propiedades fotoquímicas notables:  $t\text{-}[\text{CrCiclamCl}_2]\text{NO}_3$ .

4. El orden de labilidad con respecto a las reacciones de hidrólisis básica encontrado para  $t\text{-}[\text{CrCiclamXA}]^+$  donde A es el primer grupo saliente y X es el segundo es:



Para el segundo paso  $t\text{-}[\text{CrCiclamXOH}]^+$ , donde X es el grupo saliente, si se puede establecer un efecto de grupo saliente, el orden es:



5. Se comprueba que la reacción de hidrólisis básica en los compuestos sintetizados se realiza a través de un mecanismo disociativo ya que la variación del grupo saliente ocasiona una variación de la velocidad de reacción.

## REFERENCIAS

1. Melson, G.A., Coordination Chemistry of Macroyclic Compounds, Plenum Press, London, 1979.
2. Linstead, R.P. and Whalley, M., J. Chem. Soc., 1952, 4839(1952).
3. Ficken, G.E. and Linstead, R.P., J. Chem. Soc., 1952, 4846(1952).
4. Elvidge, J.A. and Linstead, R.P., J. Chem. Soc., 1952, 5008(1952).
5. Elvidge, J.A. and Golden, J.H., J. Chem. Soc., 1957, 700(1952).
6. Van Alphen, J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 55, 835(1936).
7. Bosnich, B., Poon, C.K. and Tobe, M.L., Inorg. Chem., 4, 1102 (1965).
8. Bosnich, B., Tobe, M.L. and Webb, G.A., Inorg. Chem., 4, 1109 (1965).
9. Brubaker, G.R. and Busch, D.H., Inorg. Chem., 5, 2114(1966).
10. Rowley, D.A. and Drago, R.S., Inorg. Chem., 7, 795(1967).
11. Curtis, N.F., Chem. Commun., 882(1966).
12. Busch, D.H., Farmery, K., Goedken, V., Katovic, V., Melnyk, A.C., Sperati, C.R. and Tokel, N., Adv. Chem. Ser., 100, 44(1971).

13. Busch, D.H., Accounts of Chemical Research, 11, 392(1978).
14. Martin, L.Y., Dehages, L.J., Zompa, L.J. and Busch, D.H., J. Am.Chem. Soc., 96, 4046(1974).
15. Collman, J.P. and Schneider, P.W., Inorg. Chem., 5, 1380(1966).
16. Kalligeros, G.A. and Blinn, E.L., Inorg. Chem., 11, 1145(1972).
17. Barefield, E.K. and Busch, D.H., Inorg. Chem., 10, 1216(1971).
18. Stetter, H. and Mayer, K.H., Chem. Ber., 94, 1410(1961).
19. Barefield, E.K., Inorg. Chem., 11, 2273(1972).
20. Barefield, E.K., Wagner, F., Herlinger, A.W. and Dahl, A.R., Inor. Synth., 16, 220(1976).
21. Barefield, E.K., Wagner, F. and Hodges, K.D., Inorg. Chem., 15, 1370(1976).
22. Endicott, J.F., Lilie, J., Kuzaj, J.M., Ramaswamy, B.S., Schomosees, W.G., Simic, M.G., Glick, M.D., Rillema, D.P., J. Am. Chem. Soc., 99, 429(1977).
23. Chan, P.K. and Poon, C.K., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 858(1976).
24. Watkins Jr., D.D., Riley, D.P., Stone, J.A., Busch, D.H., Inorg.Chem., 15, 387(1976).
25. Bounsall, E.J. and Koprach, S.P., Can. J. Chem., 48, 1481(1970).

26. Ferguson, J. and Tobe, M.L., Inorg. Chim. Acta, 4, 109(1970).
27. Fenton, D.E., Nave, C. and Truter, M.R., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 1303(1972).
28. Weddell, J.K., Allred, A.L. and Meyerstein, D., J. Inorg. Nucl. Chem., 42(2), 219-22(1980).
29. Poon, C.K., Kan, Y.P. and Che, C.M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1), 128-33(1980).
30. Castellani, C.B., Fabbrizzi, L., Licelli, M., Perotti, A. and Poggi, A., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (12), 806-8(1984).
31. Ito, t. Ito, H., Toriumi, K., Chem. Lett., 8, 1101(1981).
32. Broomhead, J.A., Fairlie, D.P. and Whitehouse, M.W., Chem.-Biol. Interact., 31(1), 113-32(1980).
33. Weddell, J.K., Allred, A.L., Meyerstein, D., Mulac, W.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 42(2), 219(1980).
34. Persona, A., Skorzynski, Z., Matysik, J. Chem. Anal. (Warsaw), 25(2), 245(1980).
35. Bhattacharya, P.K., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5, 810(1980).
36. Curzon, E.H., Herron, N., Moore, P., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5, 721(1980).
37. Simon, J., Troutner, D.E., Volkert, W.A., Holmes, R.A., Radiochem. Radioanal. Lett., 47(1-2), 111(1981).
38. Taylor, M.J., Truck, D.G., Victoriano, L., Chem. Soc. Dalton Trans., 4, 928(1981).



39. Poon, C.K., Che, C.H., Tang, T.W., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1697(1981).
40. House, D.A. and McVee, V., Inorg. Chem., 23, 4237(1984).
41. Poon, C.K. and Tobe, M.L., J. Chem. Soc., (A), 1549(1968).
42. Poon, C.K. and Tobe, M.L., J. Chem. Soc., (A), 2069(1967).
43. Bosnich, B., Mason, R., Pauling, P.J., Robertson, G.B., and Tobe, M.L., Chem. Commun., 97(1965).
44. Taskar, P.A., Sklar, L., Cryst. Mol. Struct., 5, 329(1975).
45. Walker, D.D. and Taube, H., Inorg. Chem., 20, 2828(1981).
46. Bang, O., Engberg, A., Rasmussen, K. and Woldbye, F., Proc. Symp. Coord. Chem., 3rd, 1, 63(1970).
47. Lai, T.F. and Poon, C.K., Inorg. Chem., 15, 1562(1976).
48. Rosales, M.J., Sosa Torres, M.E. and Tobe, M.L., J. Coord. Chem., 16, 59-65(1987).
49. Cooksey, C.J. and Tobe, M.L., Inorg. Chem., 17, 1558(1978).
50. Poon, C.K., Inorg. Chim. Acta, 5, 322(1971).
51. Baldwin, M.E., J. Chem. Soc., 4369(1960).
52. Poon, C.K. and Pun, K.C., Inorg. Chem., 19, 568(1980).
53. Tobe, M.L., Advan. Inorg. Bioinorg. Mech., 2, 1, Academic Press, England (1983).

54. Wheeler, W.D., Kaizaki, S., Legg, J.I., Inorg. Chem., 21, 3249(1982).
55. Bosnich, B., Tobe, M.L. and Webb, G.A., Inorg. Chem., 5, 1514(1966).
56. Poon, C.K. and Tobe, M.L., Inorg. Chem., 7, 2398(1968).
57. Sosa Torres, M.E., and Tobe, M.L., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1986, 427(1986).
58. House, D.A. and Nor, O., Inorg. Chim. Acta, 70, 13(1983).
59. Forsellini, E., Parasassi, T., Bombieri, G., Tobe, M.L. and Sosa Torres, M.E., Acta Cryst., C42, 563(1986).
60. Sosa Torres, M.E., Tesis Doctoral, Universidad de Londres (1983).
61. Bronsted, J.N. and Livingston, R.J., Amer. Chem. Soc., 49, 435(1927).
62. Garrick, F.J., Nature, 139, 507(1937).
63. Frost, A.A. and Pearson, R.G., Kinetic and Mechanisms, 2nd Edition, Wiley, New York, 1961, p.213.
64. Poon, C.K. and Tobe, M.L., Chem. Commun., 156(1968).
65. Tobe, M.L., "IUPAC Coordination Chemistry 20", Banerjee, D., Ed., Pergamon Press, 1980; p.47.
66. Buckingham, D.A., Foxman, B.M. and Sargeson, A.M., Inorg. Chem., 9, 1790(1970).
67. Marangoni, G., Panayotou, M. and Tobe, M.L., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1989(1973).
68. Pearson, R.G., Munson, R.A. and Basolo, F., J. Amer. Chem. Soc., 80, 504(1958).

69. Yang, D. and House, D.A., Inorg. Chem., 21, 2999(1982).
70. House, D.A. and Garner C.S., Transition Metal Chem., 6, 59(1970).
71. Parris, M. and Wallace, W.J., Can. J. Chem., 47, 2257(1969).
72. House, D.A., Coord. Chem. Rev., 23, 223(1977).
73. Bushnell, G.W., Lalor, G.C. and Moelwyn-Hughes, E.A., J. Chem.Soc., A, 719(1966).
74. Chan, S.C., Aust. J. Chem., 20, 61(1967).
75. Chung, H.L. and Bounsall, E.J., Can. J. Chem., 56, 709(1978).
76. Edwards, J.D., Monacelli, F. and Ortaggi, G., Inorg. Chim. Acta., 11, 47(1974).
77. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos, Editorial Diana, México, 1981.
78. Campi, E., Ferguson, J. and Tobe M.L., Inorg. Chem., 9, 8, 1781-4, 1970.
79. Swinbourne, E.S. Analysis of Kinetic Data, Thomas Nelson and Sons Ltd., Great Britain, 1971.