

18
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SOBRE LAS CAUSAS DEL FOTOCROMISMO
EN EL CATION *trans*-[Cr(ciclam)Cl]⁺



FACULTAD DE QUIMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

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
M A R C O S F L O R E S A L A M O



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente	Prof. BARBA BEHRENS NORAH YOLANDA.
Vocal	Prof. SOSA FERNANDEZ PLINIO JESUS.
Secretario	Prof. SOSA TORRES MARTHA ELENA.
1er. suplente	Prof. MARTIN ARRIETA ERIKA.
2do. suplente	Prof. SOSA REYES ANA MARIA.

Sitio donde se desarrollo el tema:

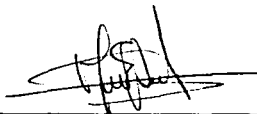
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química

U.N.A.M.

Asesor:



Dra. Martha Elena Sosa Torres.

Sustentante:



Marcos Flores Alamo.

A MIS PADRES.....

...A MIS HERMANOS...

.....A TODA MI FAMILIA

**No hay nada demasiado bueno que no lo poseas,
ninguna altura que no la conviertas en realidad.
tu poder es mayor que tu propio pensamiento,
es algo que debes sentir dentro de ti**

**No debes temer a nada , tu propio ser sabe
que tu eres tu propio ser infinito;
por tanto fija tu mente en la meta más alta,
ya que no existe nada que no puedas hacer.**

ELLA W. WILCOX

AGRADECIMIENTOS

AGRADEZCO A LA DRA. MARTHA E. SOSA TORRES POR LA DIRECCIÓN DE ESTE TRABAJO DE TESIS Y POR TODO EL APOYO QUE ME OTORGO.

AGRADEZCO AL JURADO DE ESTE TRABAJO DE TESIS, SUS VALIOSAS SUGERENCIAS, LAS CUALES ENRIQUECIERON Y MEJORARON SU PRESENTACION ESCRITA.

AL DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT DEL INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES DE LA UNAM, POR LAS MEDICIONES REALIZADAS.

A LA Q. MARISELA GUTIERREZ Y GRACIELA CHAVEZ DE LA *D.E.Pg.* DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM POR LA DETERMINACION DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.

MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO A TODOS Y CADA UNO DE LOS QUE ME APOYARON DURANTE LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS.

EN ESPECIAL AGRADEZCO A VICTOR M. UGALDE Y SANDRA ROMERO POR EL VALIOSO APOYO QUE ME BRINDARON.

AGRADEZCO A:

LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO POR EL APOYO BRINDADO.

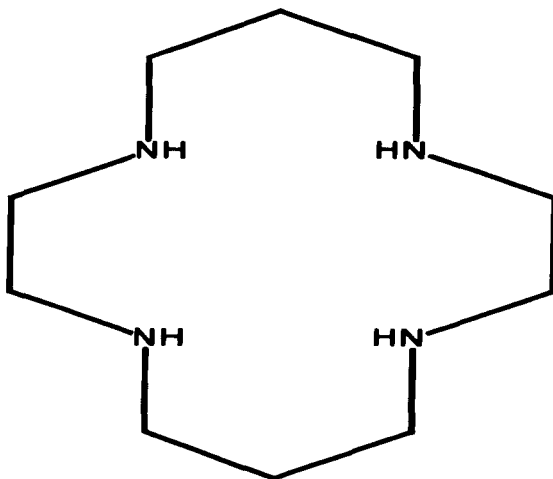
A DGAPA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, POR EL APOYO ECONOMICO A TRAVES DEL PROYECTO IN213794 QUE ME BRINDO DURANTE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS A CARGO DE LA DRA. MARTHA E. SOSA TORRES.

A CONACyT POR EL APOYO A TRAVES DEL PROYECTO No. 4292-E A CARGO DE LA DRA. MARTHA E. SOSA TORRES.

TAMBIEN AGRADEZCO A LA SECRETARIA DE ACTUALIZACION Y SUPERACION ACADÉMICA, A TRAVES DEL SUBPROGRAMA 121 POR EL APOYO ECONOMICO PARA ESTA TESIS.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

<i>Ciclam</i>	=	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
<i>ir</i>	=	infrarrojo
uv/vis	=	ultravioleta visible
nm	=	nanómetro
<i>RPE</i>	=	resonancia paramagnética electrónica
μ_{ef}	=	momento magnético efectivo
χ_T	=	susceptibilidad magnética
MB	=	Magnetones de Bohr
H	=	campo magnético
G	=	Gauss
mT	=	militesla
K	=	grados Kelvin
°C	=	grados centígrados
Å	=	angstrom
cm	=	centímetro



1,4,8,11-tetraazaciclodeceno

CICLAM

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES.....	2
OBJETIVOS.....	25
CAPITULO II	
RESULTADOS Y DISCUSION	
Cloruro de cromo anhidro (CrCl_3).....	27
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	28
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	29
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$	31
Isomerización.....	46
Fotocromismo de los dos isómeros <i>trans</i>	75
$[\text{H}_4\text{ciclám}]\text{CrCl}_6$	64
$[\text{H}_4\text{ciclám}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{Cl}$	73
CAPITULO III	
CONCLUSIONES.....	85
CAPITULO IV	
PARTE EXPERIMENTAL	
Reactivos y Equipo.....	87
SINTESIS DE :	
Cloruro de cromo (CrCl_3).....	89
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	90
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	92
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$	93
Isomerización.....	94
$[\text{H}_4\text{ciclám}]\text{CrCl}_6$	95
$[\text{H}_4\text{ciclám}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{Cl}$	96
BIBLIOGRAFIA.	97

INTRODUCCION

En recientes años ha habido un creciente interés por el estudio de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de complejos con ligantes macrocíclicos, tal es el caso de complejos de Cr (III) con macrociclos. Dichas moléculas han sido usadas para explorar los efectos del ligante y la geometría sobre las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los estados excitados ${}^4T_{2g}$ y 2E_g de Cr(III).

La relación entre el arreglo molecular y la reactividad química en complejos macrocíclicos de este tipo es bien conocida ya que varios estudios se han realizado sobre la cinética catalítica de hidrólisis básica del isómero *cis* al *trans* del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, para determinar los efectos de isomerización así como el mecanismo que concierne y por ende la velocidad de reacción ^{(35), (53), (54)}.

En la primera reacción de cloruro de cromo (III) y el ligante *ciclam* Ferguson y Tobe ⁽³⁷⁾ prepararon el isómero *cis* púrpura. Posteriormente Poon y Pun ⁽³⁴⁾ reportaron la isomerización del *cis* púrpura al *trans* gris-rosáceo. Este mismo producto fue posteriormente preparado por Sosa y Tobe ⁽³⁵⁾. En síntesis posteriores Sosa-Torres et al ⁽³⁶⁾ encontraron un polvo verde-oscuro el cual corresponde a otro isómero *trans*, el cual es fotocromico.

Pero poco se ha hecho por correlacionar las propiedades magnéticas con el fenómeno de fotocromismo. En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los diferentes isómeros del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, la isomerización del *trans* gris-rosáceo al *trans* verde-oscuro y el estudio de los espectros electrónicos, susceptibilidad y momento magnético en función de la temperatura, así como de resonancia paramagnética electrónica. Además se presenta la caracterización de dos nuevos compuestos, un $[\text{H}_4\text{ciclam}]\text{CrCl}_6$ verde-claro y otro $[\text{H}_4\text{ciclam}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{Cl}$ amarillo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Las causas del color son muy diversas, pero todas ellas tienen el mismo origen: es la existencia de electrones en la materia, con sus variadas respuestas a las diferentes longitudes de onda (uv-vis), lo que hace que el mundo sea multicolor.

La longitud de onda, la frecuencia y la energía son otras tantas formas alternativas de caracterizar una onda luminosa. La energía es directamente proporcional a la frecuencia (ecuación 1); tanto la energía (E) como la frecuencia (ν) son inversamente proporcionales a la longitud de onda. En otras palabras, frecuencias y energías altas corresponden a longitudes de onda cortas (λ). (ecuación 2).

$$E \propto \nu \quad (1)$$

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad (2)$$

Una unidad utilizada frecuentemente en la medida de longitudes de onda (λ), es el nanómetro, cuyo valor equivale a 10^{-9} m. La energía de la luz se suele medir en electrón-voltios, kilocalorías o bien en kilojoules. En términos de longitudes de onda, la visión humana se extiende desde los 700 nm, en el límite de la luz roja y la radiación infrarroja, hasta los 380 nm, en el límite de la luz violeta y la radiación ultravioleta.

Todas las interacciones de la radiación electromagnética con la materia vienen determinadas por un principio de la mecánica cuántica, según el cual los átomos sólo pueden existir en determinados estados discretos. Cada átomo se caracteriza por una energía mínima posible que corresponde al estado fundamental y toda una serie de estados excitados de energía progresivamente más elevadas.

La luz o cualquier otra radiación sólo puede ser absorbida en el caso de que la energía que transporta sea exactamente la necesaria para promocionar a un átomo de un estado basal a un estado excitado. De forma análoga, cuando un átomo sufre una transición desde un determinado estado excitado hasta otro de inferior energía emite

una radiación cuya energía sería igual a la diferencia entre las energías correspondientes a los dos niveles anteriormente citados. Esta energía aparece en forma de un fotón o cuanto de luz cuya frecuencia y longitud de onda vienen determinados por dicha diferencia de energías ⁽¹⁾.

Los estados de mayor interés en el análisis del color se refieren a varios niveles energéticos electrónicos. En los átomos, iones o moléculas, cada electrón ocupa un orbital determinado; cada orbital describe una diferente distribución de la carga del electrón alrededor del núcleo atómico. A su vez los orbitales se organizan en capas.

Una limitación adicional sobre los estados posibles del átomo consiste en el hecho de que un cierto nivel energético solo puede estar ocupado por un número limitado de electrones. En general, a medida que avanzamos desde los átomos más pequeños hasta los mayores, los electrones se van añadiendo en forma secuencial. Los electrones existentes en cualquier capa completa o cerrada se aparean entre sí; haciendo que la estabilidad de tales configuraciones sea particularmente elevada.

Para promover a uno de los electrones apareados desde una capa completa hasta la siguiente vacante se necesita una cantidad de energía relativamente grande, la cual puede ser aportada por radiación ultravioleta o incluso radiación X; como consecuencia las capas completas no influyen en forma directa en los colores de los cuerpos.

Por otra parte cuando los átomos se combinan para formar una molécula o se condensan para formar un líquido o sólido, entran en juego nuevos modos de excitación. En particular, cabe señalar de la aparición de vibraciones y rotaciones mecánicas, cuya existencia no es posible en los átomos aislados. Por ejemplo la existencia de una deformación en las moléculas de agua produce la absorción de una pequeña cantidad de energía en el extremo rojo del espectro, dando lugar a la tonalidad azul característica que se observa tanto por el agua pura como por el hielo. Sin embargo en la mayoría de los cuerpos, la energía de excitación vibracional y rotacional es muy pequeña y se disipa en forma de radiación infrarroja o de calor ⁽¹⁾.

En los elementos metálicos de transición, tales como el hierro, cromo y cobre, así como en los elementos del grupo de las tierras raras, aparece un conjunto de estados electrónicos excepcionales.

Ciertas capas internas de los átomos de los metales en las series de transición permanecen sólo parcialmente llenas. Estas capas incompletas albergan electrones desapareados, cuyos estados excitados se sitúan frecuentemente en el espectro visible. Dichos electrones son los responsables de una amplia variedad de colores intensos en los compuestos que forman.

I-1 CENTROS DE COLOR ⁽¹⁾

El mecanismo físico responsable de los colores no se limita a los electrones más externos en los metales de transición; de hecho se puede dar la existencia de un electrón adicional no ligado a un átomo determinado, esto será suficiente siempre que dicho electrón pueda ser atrapado por algún defecto estructural, tal como la falta de un ion, o alguna impureza. La existencia de un **hueco**, (figura I-1), es decir, la ausencia de uno de los electrones de un par, puede tener la posibilidad de deslocalizarse provocando un cambio de color en el compuesto. Las anomalías de este tipo se conocen con el nombre de centros de color o centros *F* (inicial de la palabra alemana *farbe*, que significa color).

Se ha encontrado que la mayoría de los centros de color son estables si el material no se calienta excesivamente⁽¹⁾. En la figura I-1 se tiene el ejemplo de la fluorita de calcio, en la estructura de este compuesto quedó atrapado un electrón el cual ocupa el hueco que dejó un ion flúor, este electrón sufre una deslocalización dando como resultado que el compuesto tenga un color púrpura.

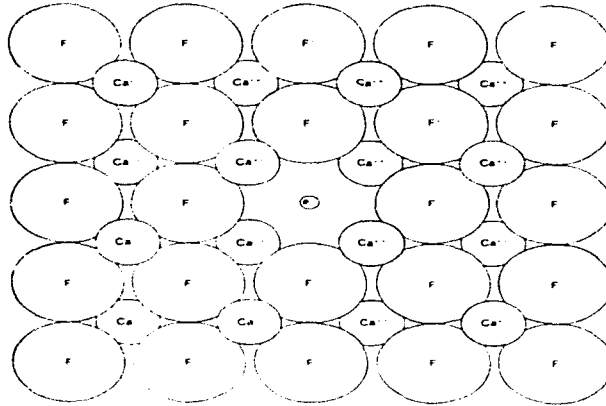


Figura I-1.- Centro de color en la fluorita o fluoruro de calcio (CaF₂), dicho electrón ocupa la vacante creada por la ausencia de un ion de flúor.

El color también depende del entorno químico en que se encuentra algún ion metálico, tal es el caso los iones de cromo que dan lugar al color rojo del **Rubí** y al color verde de la **Esmeralda** bajo condiciones ligeramente distintas en uno y otro caso, pero en ambos casos el compuesto está constituido por un óxido de aluminio con impurezas de cromo (III).

La **Alejandrita** no es más que un aluminato de berilio, BeAl_2O_4 , más sin embargo el color que presenta esta piedra preciosa se debe a la presencia de iones de cromo (III) como impurezas. El entorno de los electrones desapareados del cromo (III) en la **Alejandrita**, es intermedio entre el del rubí y el de la esmeralda por lo que en consecuencia, su color es variable, es decir su color se adapta al espectro de la luz con que se ilumina, siendo su color rojo cuando se observa a la luz de una vela o de una lámpara incandescente, rica en rojo y en amarillo, mientras que su color se vuelve azul-verdoso bajo la luz del sol o de una lámpara fluorescente.

I-2 FOTOCROMISMO

El fotocromismo puede clasificarse en varios grupos de acuerdo a la naturaleza del fenómeno, el cual se describe de la manera siguiente⁽²⁾:

- 1.- Sistema fotoreversible, en el cual el producto es colorido al incidirle luz, pero este compuesto adquiere su apariencia inicial en el momento de retirarlo de la luz incidida.
- 2.- Sistemas termoreversibles, en los cuales el color del producto varía térmicamente.
- 3.- Sistemas en los cuales se tiene un comportamiento foto- y termo-reversible.

En los años recientes ya son varias las sustancias fotocromáticas⁽³⁾ que se conocen, las cuales se espera en un futuro tengan aplicaciones en (a).- el control del crecimiento de las plantas, (b).- la comprensión del tipo de mecanismo involucrado en sistemas visuales de los seres vivos y (c).- la simulación de los fotoreceptores biológicos, esta clase de sistemas biológicos incluye moléculas en las cuales hay sistemas para la interconversión de energía.

Se ha encontrado que algunos fotoreceptores biológicos son fotocromáticos, sin embargo los pigmentos aislados de este clase de sistemas vivientes poseen en pocos casos esta propiedad.

Muchas de las especies del reino animal dependen fuertemente de la percepción de la luz, por lo tanto un mecanismo efectivo es la absorción de luz⁽⁴⁾.

Hoy en día muchos laboratorios de investigación sobre las causas del fotocromismo, están sintetizando nuevas sustancias fotocromáticas, dichas sustancias son utilizadas para explorar el fenómeno de absorción y emisión.

A continuación (figura I-2) se presenta un compuesto fotocromático $(\text{Ru}(\text{bpy})_2[\text{Cr}(\text{ciclám})(\text{CN})_2]_2^{4+})$, con tres centros metálicos, en la cual la absorción de energía es efectuada por el rutenio y éste hace una transferencia de la energía absorbida al cromo (III), el cual se encarga de emitir dicha energía⁽⁵⁻¹¹⁾. Estos sistemas son adecuados para el estudio de las propiedades ópticas y de fotoinducción en la transferencia de electrones intramolecularmente.

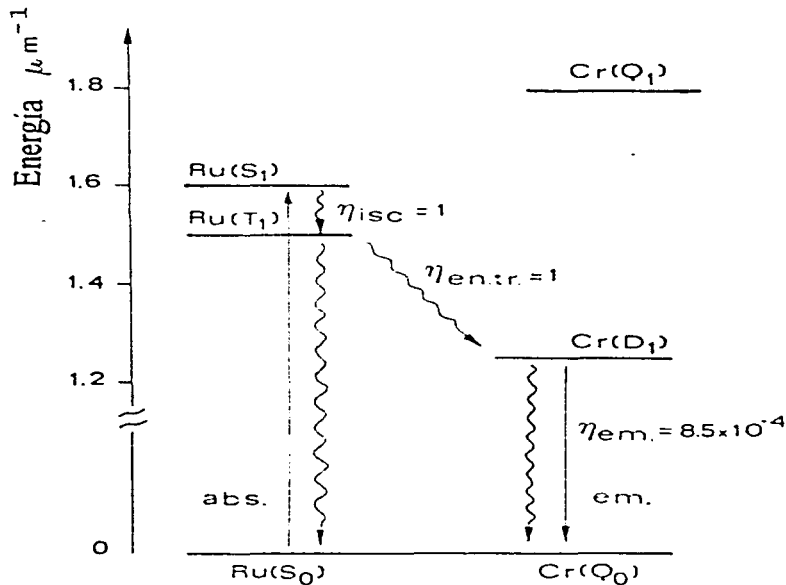


Figura I-2.- Diagrama de niveles de energía para el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_2[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{CN})_2]_2^{4+}$ cromo-luminóforo⁽¹²⁾ (12. tomado de F.Scandola, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 172-177).

Desde este punto de vista los complejos $\text{Ru}(\text{bpy})_2[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{CN})_2]_2^{4+}$, también conocidos como cromo-luminóforos pueden crear la posibilidad de la separación y optimización de las propiedades de absorción y emisión y así también ser útiles por ejemplo, en el diseño de aparatos luminiscentes para aplicaciones bioquímicas⁽¹³⁾ entre otras.

Así entonces en la literatura se encuentran descritos algunos estudios sobre la fotosensibilidad de complejos del Cr(III) como es el caso antes mencionado, donde se tiene como ligante una amina polidentada. Otro ejemplo de este tipo de compuestos es el *trans*- $\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{CN})_2\text{ClO}_4$ ⁽¹⁴⁾ donde el *ciclam* es una amina macrocíclica tetradentada

(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano). El foto-comportamiento observado a temperatura ambiental y en solución es más marcada que en otros complejos de Cr (III) ^{(15), (16), (17)}.

En general en mayoría de los compuestos fotosensibles se ha observado la presencia de ligantes macrocíclicos, por lo que se ha llegado a pensar que estos ligantes macrocíclicos son los que les confieren dicha propiedad fotosensible.

I-3 LIGANTES MACROCÍCLICOS

Una gran cantidad de macrociclos sintéticos y naturales se han estudiado profundamente. Muchos de estos estudios se han enfocado para estudiar las propiedades poco usuales, frecuentemente asociadas a los complejos con ligantes macrocíclicos. En particular la investigación se ha dirigido a aspectos espectrales, electroquímicos, estructurales, cinéticos y termodinámicos de los complejos macrocíclicos, además se ha puesto mucha atención en encontrar nuevas rutas de síntesis para obtener este tipo de complejos.

Se ha visto que los complejos macrocíclicos están involucrados en un gran número de sistemas biológicos fundamentales.

La importancia de tales complejos es por ejemplo, en la fotosíntesis, o en el transporte de oxígeno en mamíferos y otros sistemas respiratorios, lo cual ha provisto de una gran motivación para la investigación en la química de los macrociclos en general⁽¹⁸⁾.

La química de los metales con ligantes macrocíclicos, es una área que en años recientes se ha abierto dentro de la química inorgánica y se espera que en el futuro se incremente aún más el interés por la química de este tipo de compuestos.

En ligantes polidentados el átomo donador se encuentra normalmente formando un anillo de coordinación de cinco a siete miembros, siendo llamado anillo o ligante quelato en el momento que se forma el complejo con el ion metálico. Para un macrociclo es necesario tener tres o más átomos donadores y el anillo deberá estar formado de nueve o más átomos. Los tamaños de anillos más comunes son los de 12 a 17 miembros con cuatro átomos donadores, 15 a 21 miembros con tres a cinco átomos donadores y 18 a 25 miembros para seis átomos donadores⁽¹⁹⁾ (figura I-3).

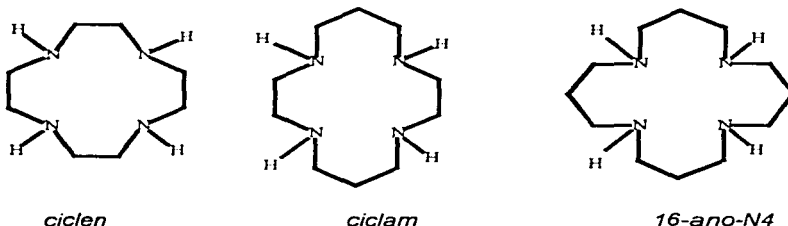
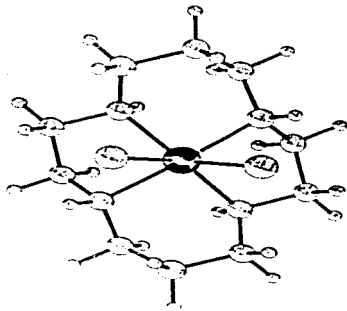


Figura I-3.- Algunos ligantes macrocíclicos del tipo tetra-aza⁽²⁰⁾, ⁽²¹⁾

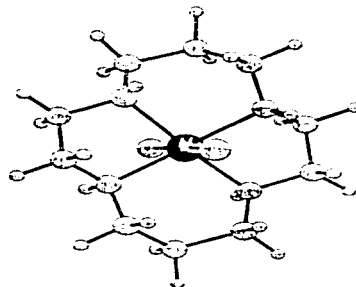
Los compuestos de coordinación del ligante macrocíclico tetradentado *ciclam*, con metales de transición, dan una variedad de isómeros estereoquímicos posibles⁽²²⁾, además de los isómeros geométricos esperados *cis* y *trans*.

El ligante puede encontrarse en configuración plana⁽²³⁾ o doblada⁽²⁴⁾, 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⁽²⁵⁾.

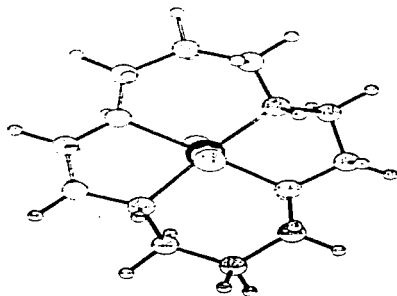
En el *ciclam* cada nitrógeno, cuando se coordina, es un centro asimétrico, debido a esto se pueden producir distintas combinaciones enantioméricas (figura I-4). La configuración más estable para el *ciclam* en los isómeros *trans* es la que se representa de la forma *RSSR*, o *SRRS* (figura I-4b) con dos átomos de hidrógeno dirigidos hacia arriba del plano del macrociclo y los otros dos dirigidos hacia abajo.



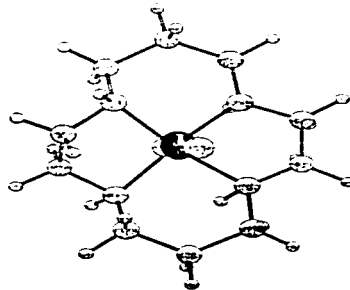
a) Estructura *cis* RRRR la más estable para los isómeros *cis*



b) Estructura *trans* RSSR, la más estable para los isómeros *trans*



c) Estructura *trans* RRRR isómero inestable



d) Estructura *trans* RSSS ⁽²³⁾

Figura I-4- Posibles estructuras de un complejo $[M(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^{n+}$

Dicha configuración la presentan los compuestos de coordinación del *ciclam* con Ni (II)⁽²⁶⁾, Co (II)⁽⁶⁵⁾, Co(III)⁽²⁷⁾, Ru (III)⁽²⁵⁾, etc.

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.

Solamente en el caso de la forma (b) (figura I-4) los isómeros *cis* y *trans* tienen estabilidad comparable, aunque el *trans* es poco más estable, en todos los demás casos un isómero geométrico está menos tensionado que los demás de modo que una isomerización del *cis* al *trans* requiere que el desplazamiento de un extremo, sea simultáneo con una inversión de configuración de uno o más átomos de nitrógeno. Esto puede alcanzarse con una desprotonación del nitrógeno por una inversión nuevamente se protona, proceso que se vuelve más rápido a medida que el pH de la solución se incrementa.

Para los isómeros *cis*, la conformación más estable es la *RRRR* o *SSSS* (figura 4a), la cual ha sido reportada para $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ ⁽²⁸⁾, $[\text{Co}(\text{en})(\text{ciclam})]^{3+}$ ⁽²⁹⁾, $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ ⁽³⁰⁾ y $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ⁽³¹⁾.

Como ya se mencionó anteriormente, el isómero *trans* más estable es el (*RSSR*), pero otro isómero *trans* que ha sido sintetizado, es el *RRRR*, *SSSS trans*- $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ ⁽³²⁾, el cual es extremadamente lábil, ya que en presencia de ácido nítrico 0.1M y exceso de cloruro se transforma en el *cis*-(*RRRR*)(*SSSS*)- $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ 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 los isómeros *cis* y *trans* de complejos de cobalto con *ciclam* con los respectivos espectros de los isómeros del complejo formados con cobalto(III) y etilendiamina, es confiable sólo cuando los espectros de ambos isómeros geométricos son distintos.

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 efectúe el análisis y dado que las especies d^3 son paramagnéticas, el método alternativo es la espectroscopía de infrarrojo.

Mediante la comparación de espectros de isómeros *cis* y *trans* de complejos de Co(III) con etilendiamina y de complejos de cobalto (III) con *ciclam*, se encontró que las variaciones más consistentes se presentan en la región de 800-910 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de CH_2 y N-H⁽³³⁾, estas bandas no son sensibles a los cambios de ligantes y de aniones.

Los compuestos con configuración *trans* (RSSR) presentan dos bandas cerca de 900 cm^{-1} (ν N-H) y una cerca de 800 cm^{-1} (ν CH_2) mientras que los *cis*, muestran por lo menos cinco bandas entre 800-910 cm^{-1} , por lo que podemos concluir que al ir de la configuración *trans* (simétrica) a la menos simétrica *cis*, el doblete debido a la vibración amino cercano a 900 cm^{-1} se desdobla en tres bandas, mientras que el singulete de vibración metilénica se desdobla en dos (figura I-5).

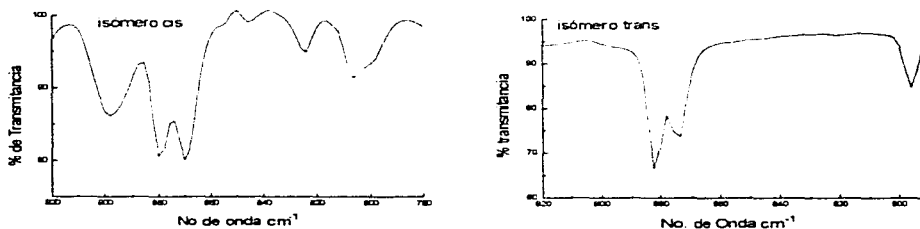


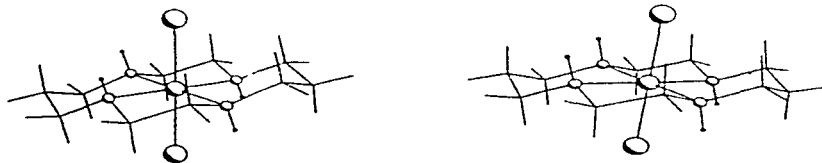
Figura I-5.- Espectro de infrarrojo en la región de 800 a 900 cm^{-1} para los isómeros *cis* y *trans* de un complejo $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{X}_2]^+$.

En la región del infrarrojo lejano, los espectros de compuestos *cis* y *trans* son similares, excepto por las bandas que se pueden asignar a la vibración (Co-X). Los compuestos *trans* muestran una sola banda en 338 cm^{-1} , mientras que los *cis* tienen dos o tres⁽³⁴⁾ bandas en 338, 320 y 300 cm^{-1} .

Para el caso análogo de cromo (III) se han aislado dos isómeros un *cis* (RRRR o SSSS) y otro *trans* RSSR⁽³⁵⁾. Además existe el caso de otro isómero *trans* cuya diferencia del anterior radica en el cambió del contraion⁽³⁶⁾ a continuación se hace una discusión con más detalle de este tipo de compuestos.

En la primera reacción de cloruro de cromo (III) y el ligante *ciclam* Ferguson y Tobe ⁽³⁷⁾ fácilmente prepararon el isómero *cis* de color púrpura $cis-[Cr(ciclam)Cl_2]Cl$ y ocasionalmente encontraron el isómero *trans* como un subproducto el cual se describe como un compuesto gris-rosáceo $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]X$, donde $X = NO_3^-$, Cl^- . Posteriormente Poon y Pun ⁽³⁴⁾ reportaron la isomerización del *cis* púrpura al *trans* gris-rosáceo controlando el pH y la fuerza iónica. Este mismo producto fue posteriormente preparado por Sosa y Tobe ⁽³⁵⁾. Durante la obtención del este último isómero se encontraba la presencia de pequeñas trazas de un polvo verde-oscuro.

En síntesis posteriores Sosa-Torres *et al* ⁽³⁶⁾ encontraron que al cambiar el disolvente de etanol a metanol, además de poner el amalgama de Zn-Hg en contacto directo con la solución donde están contenidos los reactivos durante la obtención del *trans* gris-rosáceo, lo que se obtuvo fue un polvo verde-oscuro el cual se encontró que corresponde a otro isómero *trans* ⁽³⁶⁾, es decir el $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$ (figura I-6).



Isómero gris-rosáceo Cl^- , NO_3^-

Isómero verde-oscuro $[ZnCl_4]^{2-}$

Figura I-6.- Isómeros del compuesto $trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl_2]^+$.

Al parecer el complejo verde-oscuro es estabilizado por la presencia del contraión $[ZnCl_4]^{2-}$ cuando la reacción es llevada en metanol.

Los colores que muestran en estado sólido a la luz del sol son gris-rosáceo y verde-oscuro para cuando se tiene como contraión Cl^- o NO_3^- y $[ZnCl_4]^{2-}$ respectivamente, pero en el momento que se colocan a la luz de un lámpara de tungsteno el color es púrpura en ambos complejos, siendo más notorio el cambio en el verde-oscuro ^{(38),(39)}.

Los resultados cristalográficos muestran que los dos isómeros *trans* tienen un patrón similar (figura I-7), es decir, ambos complejos tienen un arreglo octaédrico con ángulos de 90° entre N-Cr-N, de los cuales se forman anillos de cinco y seis miembros, este comportamiento ha sido previamente observado en el compuesto de $[\text{Ru}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ ⁽⁴⁰⁾.

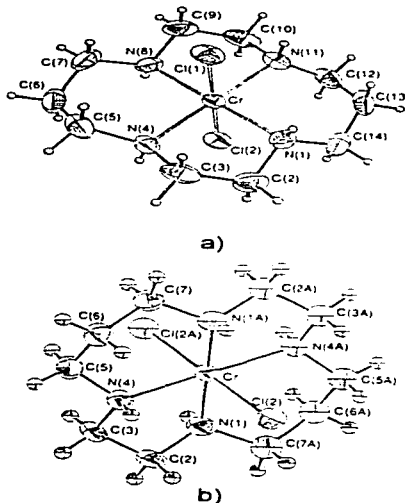


Figura I-7.- Estructura molecular de a) $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ ⁽³⁵⁾ y b) $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$ ⁽³⁶⁾.

Las longitudes de enlace son muy similares en los dos isómeros y también prácticamente estos valores corresponden a los valores del isómero *cis* púrpura. Sin embargo las distancias Cr-N del *cis* púrpura ⁽²⁴⁾ son significativamente más grandes que las correspondientes a cada uno de los isómeros *trans*.

I-3 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética puede considerarse, en general como un punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida, en presencia de un campo magnético externo. Los dos tipos de comportamiento magnético más comunes son el diamagnetismo y el paramagnetismo simples, aunque también dependiendo del sistema puede incluirse o no la categoría del ferromagnetismo.

Existen similitudes que dependen sólo, de la carga o del estado de oxidación, sin embargo, las características químicas de los metales de transición en general se rige por la configuración electrónica de los iones metálicos⁽⁴¹⁾.

Existen varios métodos en el laboratorio para la determinación de susceptibilidades magnéticas⁽⁴²⁾. Tres de los más comunes son; a) el método de **Gouy**, b) el método de **Evans**⁽⁴³⁾ y c) el método de **Faraday**, este último se representa de manera simple en la figura I-8.

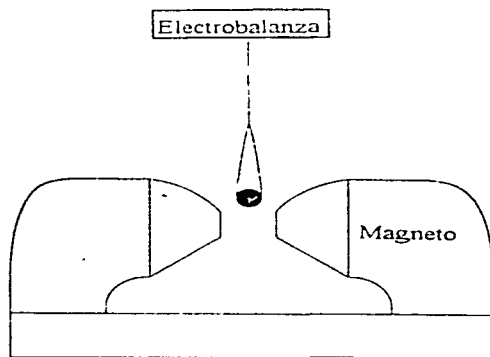


Figura I-8.- Esquema del aparato utilizado para la determinación de la susceptibilidad magnética.

La expresión matemática que se utiliza es la siguiente:

$$\chi_M = N^2 \mu^2 / 3RT \quad (3)$$

donde N es el número de Avogadro, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y μ es expresado en magnetones de Bohr (M.B.), resolviendo la ecuación anterior se llega a ecuación 4:

$$\mu = 2.84 (\chi_M T)^{1/2} \quad (4)$$

Cuando el momento magnético depende de la temperatura puede obtenerse información muy importante. En 1895 **Pierre Curie** estableció que la susceptibilidad paramagnética es inversamente proporcional a la temperatura expresándose de la forma siguiente:

$$\chi_M = C/T \quad (5)$$

Esta expresión, es conocida como la ley de Curie (figura I-9a). Es actualmente más utilizada que la ecuación (3). La ley de Curie se cumple adecuadamente para sustancias paramagnéticas, así como en sustancias diluidas magnéticamente donde los centros paramagnéticos están separados por otros átomos diamagnéticos.

En materiales paramagnéticos los espines desapareados de ambos átomos pueden acoplarse uno al otro, este fenómeno provoca un cambio en el magnetismo de la molécula. Materiales que muestran un cambio en el comportamiento magnético pueden regularmente ser tratados con una modificación de la ecuación (5), conociéndose esta expresión como la ley de Curie-Weiss ⁽⁴⁴⁾.

$$\chi_M = C / (T - \Theta) \quad (6)$$

donde Θ es una constante con unidades de temperatura (figura I-9b y I-9c). Si la interacción de dipolos magnéticos entre ambos átomos tiende a asumir un alineamiento paralelo, la sustancia es ferromagnética (figura I-10b), es decir $\Theta < 0$ (figura I-9b).

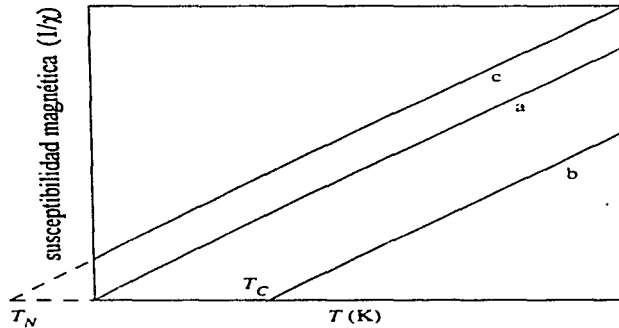
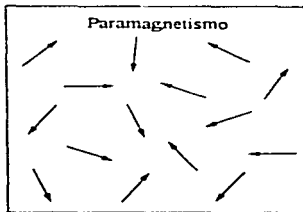
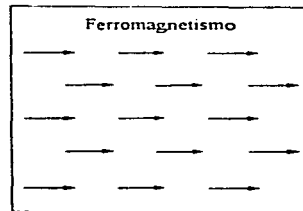


Figura I-9

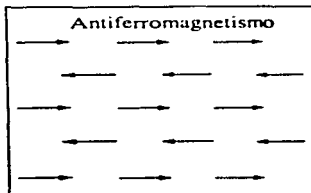
Diagrama del χ^{-1} vs temperatura para comportamientos magnéticos de: a) la ley de Curie; b) La ley de Curie-Weiss para una sustancia ferromagnética con T_C = temperatura de Curie, y c) La ley de Curie-Weiss para una sustancia antiferromagnética con T_N = temperatura de Neel.



(a)



(b)



(c)

Figura I-10.-
Representación de los arreglos del dipolo magnético en materiales a) paramagnéticos, b) ferromagnéticos y c) antiferromagnéticos.

Si por otra parte la tendencia es a adquirir un arreglo antiparalelo en el acoplamiento de los espines, la sustancia es antiferromagnética (figura I-10c), esto es representado cuando $\Theta > 0$ (figura I-9c).

En algunos materiales se presenta un cambio magnético donde la alineación de los espines es función de la temperatura. En todos los casos cuando la temperatura disminuye, se favorece el intercambio magnético. Si el tipo de intercambio es ferromagnético la temperatura es llamada temperatura de Curie T_C , si el cambio es antiferromagnético se tiene entonces la presencia de la temperatura de Neel T_N (figura I-11).

Se conoce que los complejos de cromo (III) tienen un comportamiento magnético que obedece la ley de Curie-Weiss. El estudio del comportamiento magnético de este tipo de complejos ⁽⁴⁴⁾, ⁽⁴⁵⁾ da como resultado un momento magnético de 3.86 MB a temperatura ambiental. Finalmente se ha observado la presencia de un comportamiento típico de un paramagneto simple para este tipo de complejos.

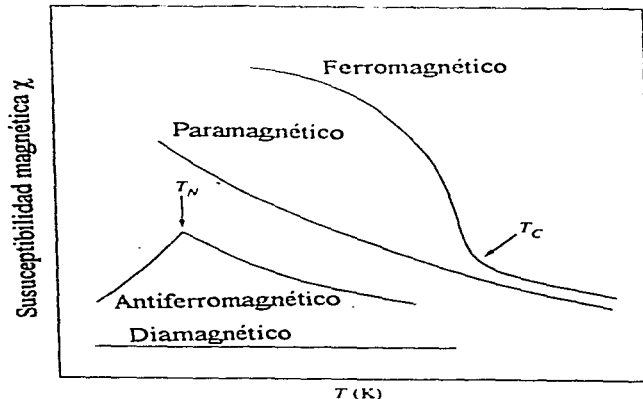


Figura I-II.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para sustancias diamagnéticas, paramagnéticas y ferromagnéticas.

I-4 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica de uso muy amplio en la caracterización magnética de todo tipo de compuestos con metales de transición, en general de cualquier compuesto que tenga al menos un electrón desapareado. La información que esta técnica puede arrojar es la siguiente:

- a).- el estado de espín del centro paramagnético
- b).- para metales en ciertos casos, su estado de oxidación
- c).- información semi-cuantitativa sobre la estructura electrónica
- d).- grado de covalencia
- e).- datos cualitativos sobre la estructura espacial local y simetría alrededor del centro paramagnético
- f).- la existencia de núcleos vecinos paramagnéticos

Como en otras espectroscopías, parte de la información que se obtiene no es unívoca y es práctica común complementar estos estudios de RPE con otros como la susceptibilidad magnética (χ), espectro electrónico *uv-vis*, infrarrojo (IR), rayos-X, entre otros.

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) fue descubierta por primera vez por el científico ruso⁽⁴⁶⁾ Zavoiski en 1945 y en la actualidad se encuentra en un estado muy avanzado en el desarrollo de su teoría y de las varias técnicas experimentales que la componen^{(47), (48)}.

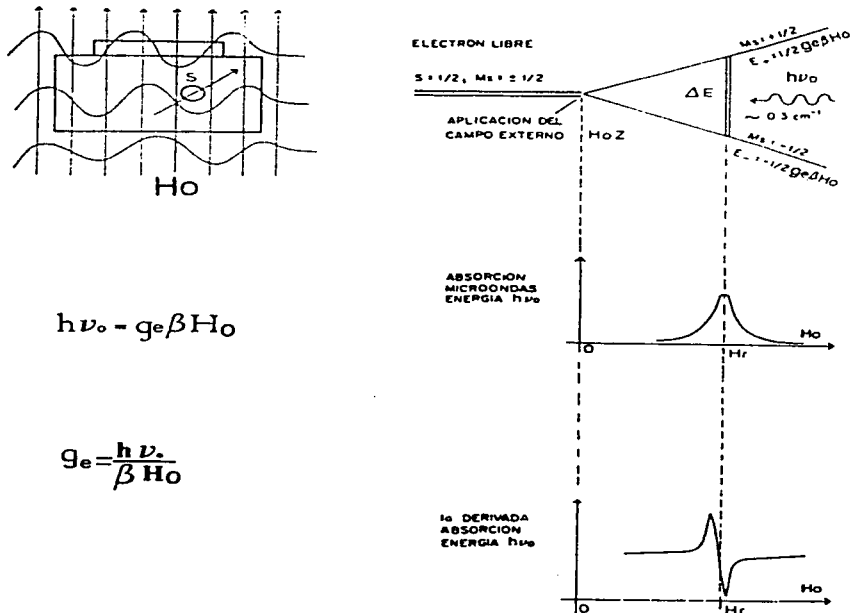
I-4-1. FENÓMENO BÁSICO DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRÓNICA

En su forma más simple, la resonancia de espín de un electrón libre, $S=1/2$ y $L=0$, corresponden al cambio de alineamiento del vector de espín S en un campo magnético aplicado. Esto es, paralelo al campo H_0 , $M_s=+1/2 \leftrightarrow M_s=-1/2$. Este alineamiento en favor o en contra del campo magnético se le conoce como *Efecto Zeeman*. El cambio de orientación de espín del electrón requiere energía, y esta energía se proporciona con un

campo de microondas ($\nu_{m0}=9.5$ GHz) como se muestra en la figura I-12, la expresión matemática que describe lo anterior es:

$$\Delta E = h\nu_{m0} = \beta g_e H_0 \quad (7)$$

donde $h = 6.62 \times 10^{-27}$ erg/s, $\beta = 9.274 \times 10^{-21}$ erg. Gauss⁻¹ es el magnetón de Bohr y g_e es constante e igual a 2.0023 y se llama "factor g espectroscópico" para el electrón libre.



$$h\nu_0 = g_e \beta H_0$$

$$g_e = \frac{h\nu_0}{\beta H_0}$$

Figura I-12.- Experimento básico de RPE

Para la realización del experimento, se aplica sobre la muestra un campo magnético externo H_0 , conocido y controlable, al mismo tiempo la muestra es bañada con un campo de microondas de frecuencia fija y conocida ν_m . Como h y β son también constantes conocidas entonces la ecuación (7) puede ser expresada de la forma siguiente:

$$g_0 = h\nu_m / \beta H_0 \quad (8)$$

Así del experimento medimos la posición de la línea resonante H_0 , y la frecuencia, ν_m y con la última ecuación obtenemos g_0 , que es el parámetro principal medible por *RPE*. Cuando se tiene un momento angular orbital "L" igual con cero se conoce como el "apagamiento completo de L", y es una característica esencial del caso del electrón libre.

Comunmente la frecuencia de trabajo empleada es la que corresponde a la región de la banda X (alrededor de 9.5 GHz, para un campo de 3400 gauss), en banda Q la frecuencia es de aproximadamente 35 GHz y el campo aplicado es de 9000 a 14000 Gauss.

Debido a que los diferentes espectrómetros de *RPE* operan a diferentes frecuencias, es mucho más conveniente referirse a la posición de la absorción de *RPE* en términos del valor observado de g :

$$g = \Delta E / \beta H = h\nu / \beta H \quad (9)$$

En ocasiones se presentan señales de *RPE* con diferentes valores de g (g_x , g_y , g_z), lo cual se debe a que el factor g es en realidad un tensor (g). Así el número de valores que muestre g dependerá de la simetría del microambiente en que se encuentre el centro paramagnético.

Existen tres situaciones básicas que son: (a) el caso isotrópico en el cual los valores de g son iguales ($g_x=g_y=g_z$), y entonces sólo se observa una línea simétrica de absorción, esto no ocurre frecuentemente con los metales de transición (fig. I-13a),

(b) en el **caso axial** en el cual un valor de g es diferente a los otros dos ($g_x = g_y \neq g_z$), $g_{\perp} \neq g_{\parallel}$ al valor único se le conoce como g_{\parallel} y al otro como g_{\perp} (figura I-13b); (c) el **caso rómbico** en el cual todos los valores son diferentes ($g_x \neq g_y \neq g_z$) (fig. I-13c).

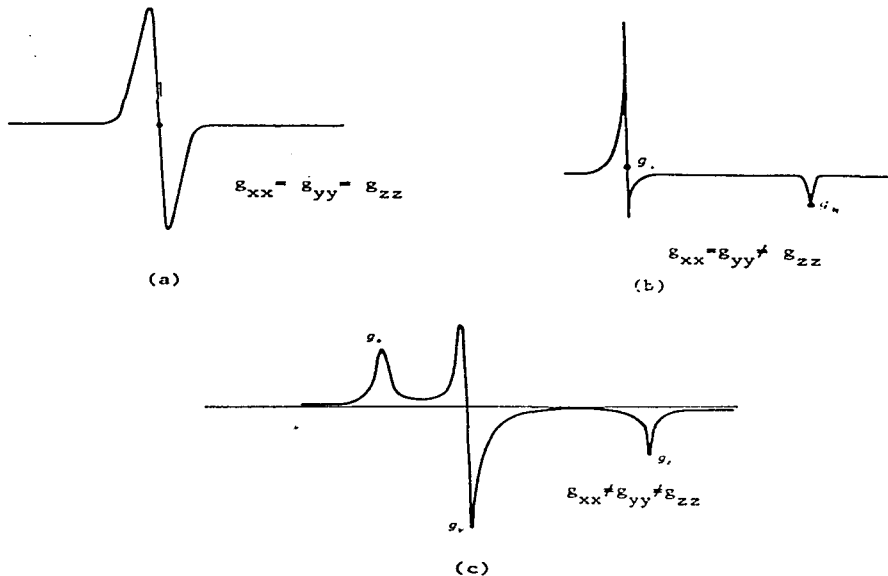


Figura I-13.- Representación del tensor g y el consecuente espectro de RPE⁽⁶⁶⁾ para el caso a) isotrópico, b) axial y c) rómbico.

La variación del valor de g en los compuestos de RPE con metales de transición refleja cuan alejados se encuentran estos sistemas del caso ideal del espín del electrón libre.

I-5 ESPECTRO ELECTRÓNICO

Hay un considerable interés en observar las transiciones observadas en el espectro de campo ligante^{(49), (50)} y derivar los parámetros tales como el parámetro de campo ligante Dq y el parámetro de Racah B (repulsión interelectrónica)^{(51), (52)}. La discusión del $10 Dq$ así como de B pueden derivarse del espectro de complejos de alto espín de iones metálicos libres, por ejemplo $Cr(III)$ y $Co(III)$ con término espectroscópico de la forma nF .

La teoría de los orbitales moleculares permite interpretar de una manera precisa las propiedades de los compuestos de coordinación, ya que se pueden obtener las energías de los desdoblamientos en el campo cristalino para cada complejo formado con metales de transición, por ejemplo, para el $Cr(III)$, con término espectroscópico 4F el cual en un campo octaédrico presenta un desdoblamiento. Las transiciones esperadas son tres y se muestran en el diagrama de correlación (figura I-14) así como en el diagrama de correlación semicuantitativo Tanabe-Sugano⁽⁵³⁾ (figura I-15)

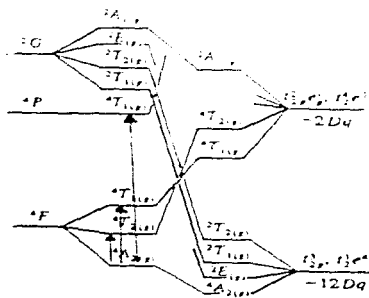


Figura I-14.- Desdoblamiento de los términos 2G , 4P y 4F de un ion d^3 en un campo octaédrico

Las dos primeras transiciones ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1) F$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} (v_2) F$, son esperadas en la región del espectro visible, entonces los espectros electrónicos

muestran dos bandas de absorción en esta región, mientras que la tercera transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} (v_3) P$, esta localizada en la región de menor longitud de onda.

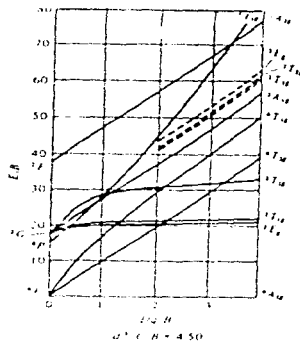


Figura I-15.- Diagrama semicuantitativo de Tanabe-Sugano para un ion cromo (Cr^{3+}) en un campo octaédrico.

La primera transición es muy útil ya que permite obtener experimentalmente el parámetro de campo cristalino ($10Dq$). Mediante el empleo de las ecuaciones (10), (11) y (12), se pueden efectuar cálculos más precisos de las transiciones para un sistema cromo (III), ya que se está incluyendo la deslocalización de los electrones del metal sobre los orbitales moleculares que comprenden no sólo al metal sino también a los ligantes.

$$(v_1) = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} = 10Dq \quad (10)$$

$$(v_2) = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} (F) = 7.5 B' + 15Dq - 1/2 (225B'^2 + 100Dq^2 - 180 B'Dq)^{1/2} \quad (11)$$

$$(v_3) = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} (P) = 7.5 B' + 15Dq + 1/2 (225B'^2 + 100Dq^2 - 180 B'Dq)^{1/2} \quad (12)$$

El empleo de los parámetros modificadores B y C (parámetros de Racah donde $C = 4B$ para metales de transición), es la base de la teoría del campo de los ligantes, teoría modificada del campo cristalino, en la cual B' y C se consideran parámetros modificadores empíricos, que se aproximan a los parámetros espectrales obtenidos⁽⁴⁵⁾.

OBJETIVO GENERAL

Enriquecer y profundizar en el conocimiento sobre la fotosensibilidad del catión $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$, haciendo estudios de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en estado sólido.

OBJETIVOS PARTICULARES

- a) Realizar nuevamente la síntesis de cada uno de los isómeros.
- b) Caracterizar cada uno de los compuestos obtenidos, utilizando el análisis elemental, además de un amplio estudio espectroscópico y rayos-X.
- c) Efectuar estudios del espectro electrónico, susceptibilidad (χ) y momento magnético (μ_{eff}) en función de la temperatura, así como de resonancia paramagnética electrónica (RPE), con el fin de establecer una correlación entre las diferentes propiedades electrónicas y magnéticas.

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Al inicio de este capítulo se realiza un breve discusión de los resultados obtenidos en la síntesis del CrCl_3 (II-1).

Posteriormente en el punto II-2 se discuten los resultados de la síntesis y caracterización del *cis*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ y los dos isómeros *trans* del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$.

También se presentan los resultados de las mediciones de susceptibilidad y momento magnético en función de la temperatura (II-3), además se discute La resonancia paramagnética electrónica (RPE) a 77 y 300 K (II-4) de los tres isómeros.

En el punto II-5 nos enfocamos a la discusión de los resultados obtenidos durante la isomerización del *trans* gris-rosáceo al *trans* verde-oscuro.

Los avances sobre las causas del fotocromismo en cada uno de los isómeros *trans* se presenta en el punto II-6.

En el compuesto nuevo $[\text{H}_4\text{ciclam}]\text{CrCl}_6$ verde-claro la importancia radica en la presencia del anión $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ (II-7), el cual presenta un efecto Jahn-Teller.

Como punto final en este capítulo de discusión y resultados (II-8) se presentan los resultados del compuesto nuevo $[\text{H}_4\text{ciclam}]^{4+}\text{ZnCl}_4^{2-}2\text{Cl}^-$ amarillo.

II-1 CLORURO DE CROMO ANHIDRO (CrCl_3)

Las hojuelas color violeta brillante del CrCl_3 fueron obtenidas en la parte fría del tubo de cuarzo por sublimación a $700\text{ }^\circ\text{C}$, tal como se describe en la parte experimental.

El rendimiento fue de 80%. La estructura de este compuesto ya se encuentra descrita en la literatura⁽⁵⁵⁾ y es la que se muestra en la figura II-1. Como se observa dicho compuesto tiene un arreglo octaédrico, unido a través de las aristas de cada octaedro, esto explica la insolubilidad en disolventes polares como por ejemplo el agua, así como en los disolventes no polares, siendo necesario el tratamiento con una amalgama reductora de Zn/Hg ⁽⁵⁶⁾.

Reacción

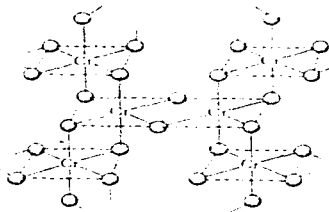
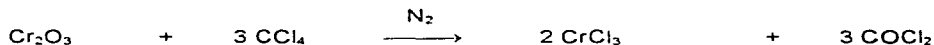


Figura II-1.- Representación esquemática del cloruro de cromo (III) CrCl_3 ref. 55.

El amalgama de Zn/Hg que se utilizó durante todas las síntesis fue preparada tal como se describe en la literatura⁽⁵⁶⁾.

La síntesis de los compuestos de coordinación se efectuó utilizando al CrCl_3 y la amalgama de Zn/Hg , para hacerlo reaccionar con la amina secundaria tetradentada.

II-2 ISOMEROS CIS Y TRANS DEL CATIÓN [Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺

II-2-1 CLORURO DE CIS-DICLORO(CICLAM)CROMO(III)

cis RRRR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl

La primera vez que se obtuvo este isómero en este trabajo fue durante la síntesis del isómero *trans* gris-rosáceo con un rendimiento del 8%.

Cuando el disolvente de la técnica que se reporta para la obtención del isómero *trans* gris-rosáceo se cambia de etanol a metanol, se obtiene una gran cantidad del isómero *cis* púrpura (rendimiento de 60%).

En el isómero *cis* púrpura (así llamaremos en esta tesis al complejo *cis*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl), la posición de los dos sustituyentes (cloros) están en forma *cis* en la molécula, dando como resultado que la molécula sea más polar figura II-2a, a diferencia del isómero *trans* gris-rosáceo (designamos a *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]X X= Cl⁻, NO₃⁻ como *trans* gris-rosáceo) con los dos cloros en arreglo *trans*⁽³⁶⁾ figura II-2b, el cual es menos polar. Al tener como disolvente el metanol con una constante dieléctrica ($\epsilon = 32.6$) superior a la del etanol ($\epsilon = 24.3$), favorece la formación de la sustancia más polar (isómero *cis*), en otras palabras, la propiedad notable del metanol es su muy alta permitividad específica, la cual hace que en este disolvente se produzca el isómero más polar, y viceversa⁽⁴⁵⁾.

A medida que se aumentó el tiempo de reacción se favoreció un aumento considerable en el rendimiento del compuesto *cis*. Es importante mencionar que no se observó isomerización.

La técnica que se describe en la literatura⁽³⁷⁾ para la obtención del *cis* púrpura consta de la preparación del aducto CrCl₃•THF, además de la disolución de *ciclam* en dimetilformamida, lo que la hace ser una técnica más laboriosa con respecto a la técnica que se describe en la parte experimental de esta tesis.

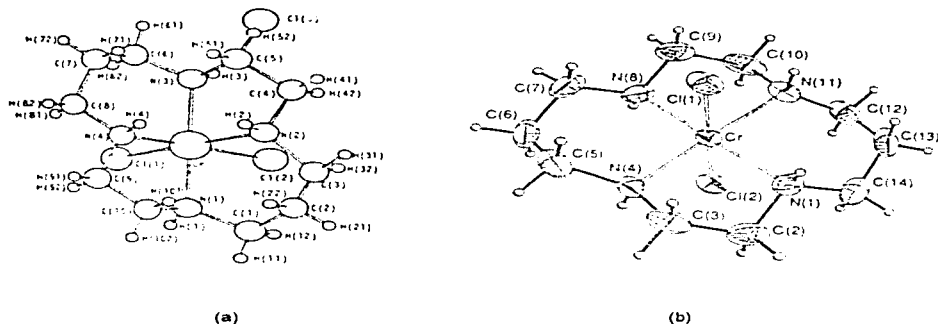


Figura II-2.- Vista en perspectiva de los isómeros (a) *cis* púrpura y (b) *trans* gris-rosáceo del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ (36).

II-2-2 CLORURO DE *TRANS*-DICLORO(*CICLAM*)CROMO(III)

trans-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl

Este compuesto fue obtenido de acuerdo a la técnica de Sosa y Tobe⁽³⁵⁾ en donde se informa un rendimiento del 35.7%, en nuestro caso el rendimiento obtenido fue del 61%. Tobe fue el primero en analizar este tipo de sistemas y preparo el isómero *cis* púrpura, encontrando ocasionalmente el isómero *trans* gris-rosáceo como subproducto. Tobe muestra algunas pruebas en las cuales se tiene como intermediario al complejo *trans* gris-rosáceo de la forma Cr (II) y *ciclam*, en el cual se espera un d⁴ de Cr(II) hexacoordinado, pero con un arreglo tetragonalmente distorsionado, el *ciclam* está en el plano del octaedro, el mecanismo de esta reacción involucra una sustitución catalítica redox (figura II-3). Nosotros ahora resintetizamos este compuesto con la técnica descrita por Sosa y Tobe y encontramos que al extender el tiempo de reacción el rendimiento mejoró considerablemente.

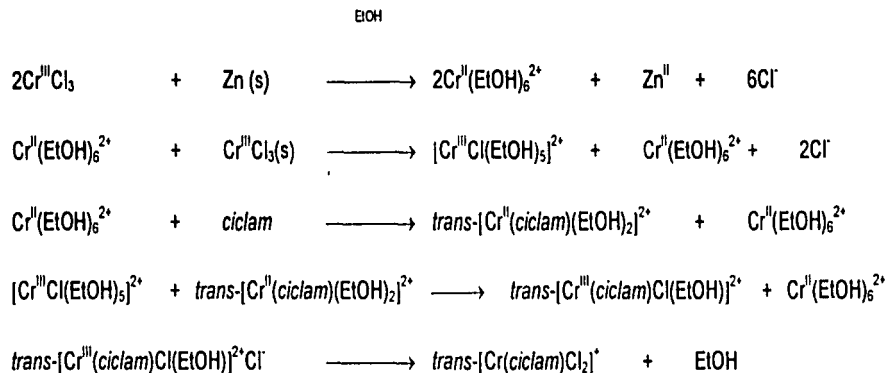
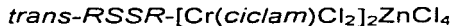


Figura II-3.- Mecanismo de la reacción de sustitución catalítica redox.

II-2-3

TETRACLOROZINCATO DE TRANS-DICLOROCICLAMCROMO(III)



Las agujas cristalinas verde-oscuro obtenidas fueron lavadas con metanol frío y recristalizadas tal como se describe en la parte experimental. Los cristales correspondían al isómero *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄ ⁽³⁶⁾ (*trans* verde-oscuro).

Se ha encontrado que dicho compuesto en presencia de la luz de una lámpara de tungsteno cambian de color verde-oscuro a un púrpura. Cuando se deja de incidir este tipo de luz los cristales regresan a su tonalidad verde-oscuro.

La primera síntesis de este compuesto se realizó de acuerdo a la técnica de Sosa-Torres, *et al* ⁽³⁶⁾, el rendimiento que se describe es 11.0%; en este trabajo fue de 10%.

Los compuestos se caracterizaron mediante las técnicas ya tradicionales como: análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de ultravioleta-visible en estado sólido.

ANÁLISIS ELEMENTAL

En los resultados de análisis elemental que se muestran en la tabla II-1, las cantidades de carbono, hidrógeno y nitrógeno obtenidas experimentalmente se ajustaron adecuadamente a los valores calculados para cada compuesto, lo cual indica la obtención de los compuesto deseados.

Tabla II-1 de análisis elemental experimental y calculado para cada isómero

COMPUESTO	color	%C	% H	%N
		exp. / calc.	exp. / calc.	exp. / calc.
<i>cis</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	púrpura	33.1 / 33.6	6.2 / 6.7	15.2 / 15.6
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	gris-rosáceo	33.5 / 33.6	6.7 / 6.7	16.1 / 15.6
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄	verde-oscuro	27.6 / 28.1	5.8 / 5.6	11.8 / 13.1

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Además del análisis elemental se utilizó también la espectroscopia de infrarrojo, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

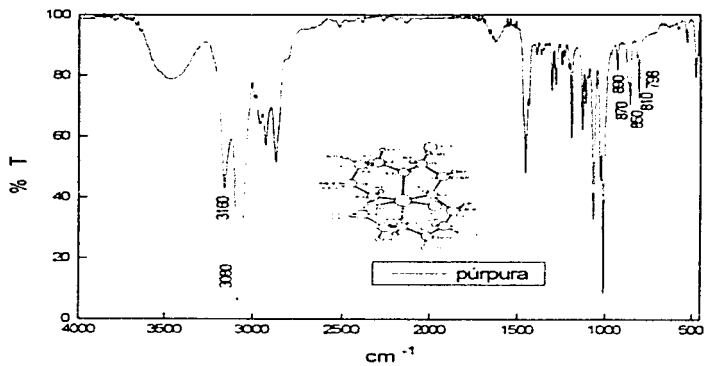
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

En el infrarrojo se obtuvieron las bandas características para cada uno de los isómeros, estos resultados se presentan en la tabla II-2.

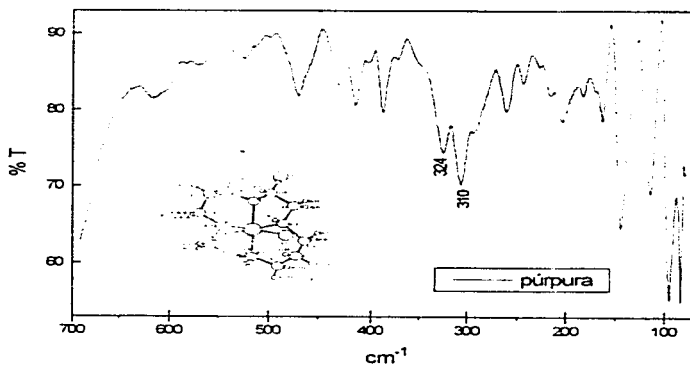
Las bandas de vibración de los isómeros *cis* (Cl') y *trans* (Cl') fueron comparadas con las bandas características del *ciclam* (ligante), así como con los valores que se describe en la literatura para un isómero *cis* (Cl') donde Poon y Pun⁽³⁴⁾ asignan las bandas de absorción de 872, 862 y 854 cm⁻¹ a vibraciones de deformación del N-H, mientras que las dos bandas en 815 y 805 cm⁻¹ corresponden a la vibración del CH₂, en nuestro trabajo la presencia de dichas bandas esta en 890, 870 y 850 cm⁻¹ para el N-H y en 810 y 798 cm⁻¹ para el CH₂. Los espectros de infrarrojo se presentan en la figuras II-4, 5, 6 y 7.

Tabla II-2 -Bandas características de absorción en I R en cm⁻¹ los isómeros del [Cr(*ciclam*)Cl₂]X

X	ν_{alarg} N-H	ν_{def} N-H	ν_{along} CH ₂	Cr-Cl <i>alarg</i>	Zn-Cl <i>alarg</i>
<i>cis</i> - púrpura (Cl')	3080, 3160	890, 870, 850	810, 798	338, 320	
<i>trans</i> gris- rosáceo (Cl')	3160	882, 875	796	335	
<i>trans</i> verde- oscuro (ZnCl ₄ ²⁻)	3160, 3230	880, 870	800	328	277, 126, 80
Poon y Pun ⁽³⁴⁾ <i>trans</i> (Cl')		890, 882	804	338	
Poon y Pun ⁽³⁴⁾ <i>cis</i> (Cl')		872, 862, 854	815, 805	335, 316	
<i>Ciclam</i> ⁽⁵⁷⁾	3268, 3184	894, 882	832		

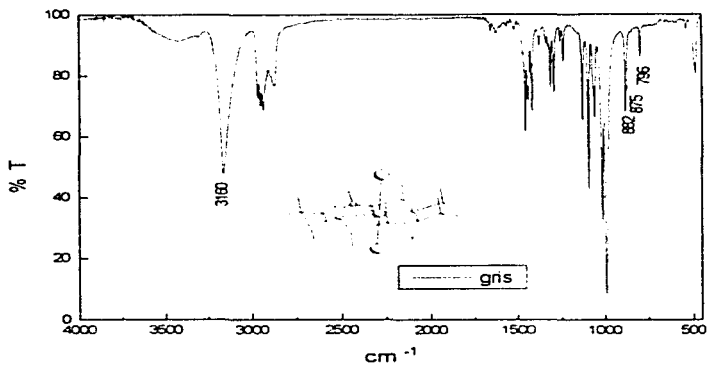


(a)

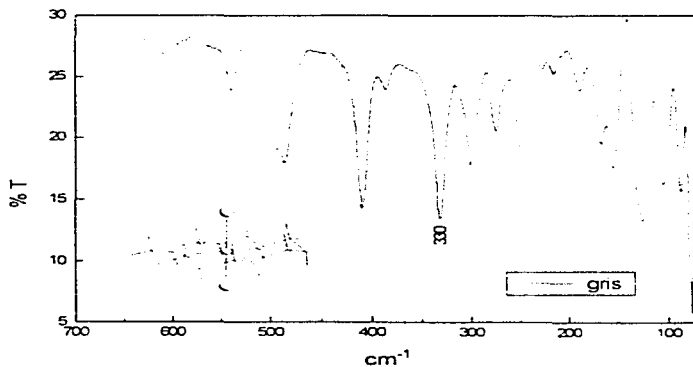


(b)

Figura II-4.- Espectros de a) infrarrojo medio y b) infrarrojo lejano del compuesto *cis*-RRRR-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl, púrpura

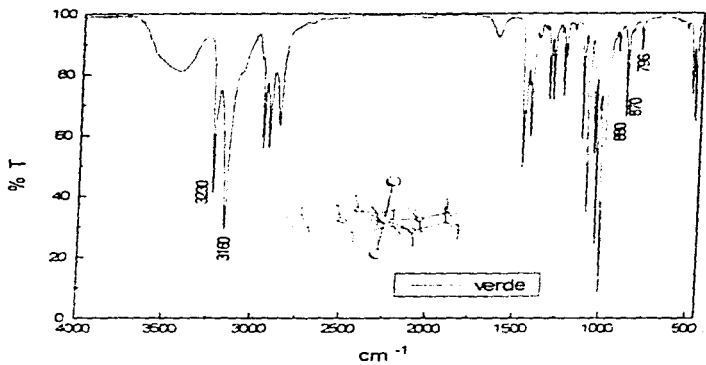


(a)

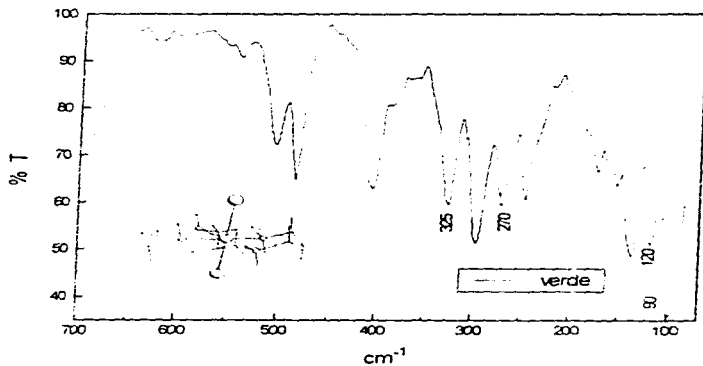


(b)

Figura II-5.- Espectros de a) infrarrojo medio y b) infrarrojo lejano del compuesto *trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl*. gris-rosáceo.



(a)



(b)

Figura II-6.- Espectros de a) infrarrojo medio y b) infrarrojo lejano del compuesto *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂·ZnCl₄, verde-oscuro.

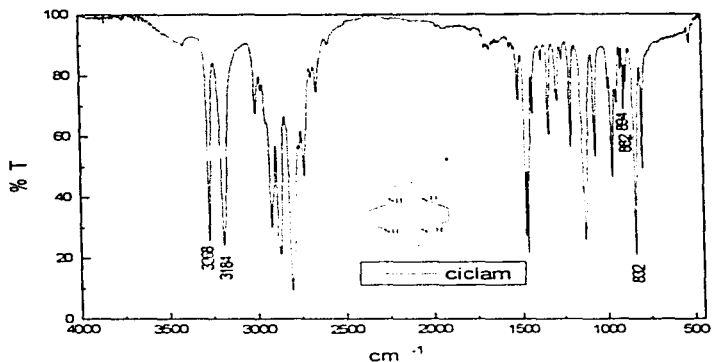


Figura II-7.- Espectro de infrarrojo en KBr del ciclam

En el infrarrojo lejano las vibraciones Cr-Cl que se describen por Poon y Pun⁽³⁴⁾ se compararon con las obtenidas en este trabajo (fig. II-4b, 5b y 6b).

En estudios anteriores se ha detectado que los isómeros *cis* y *trans* del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ son fotosensibles^{(36), (38), (39)}, pero sólo los isómeros *trans* son fotocromicos. A continuación se presenta un estudio del espectro electrónico en estado sólido de los tres compuestos.

ESPECTRO ELECTRÓNICO

El sistema de Cr^{3+} tiene tres electrones desapareados (d^3) correspondiendo una configuración electrónica de la forma $t_{2g}^3 e_g^0$.

En el espectro electrónico en estado sólido se espera la presencia de dos bandas de absorción^{(49), (50), (51), (52)} en la región del espectro visible, asignadas a las transiciones de la forma siguiente ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (ν_2), además de una tercera banda localizada en la región del ultravioleta, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (ν_3).

II. RESULTADOS Y DISCUSION

La figura II-8 muestra los espectros electrónicos de los tres isómeros del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ en dichos espectros se observa la presencia de las dos bandas esperadas en la región del visible, así como el inicio de una tercera banda en la región del ultravioleta.

La $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción se obtuvo al determinar la primera derivada de cada una de las curvas de absorción, con estos valores se calculó el 10 Dq para cada compuesto, los resultados se muestran en la tabla II-3.

Tabla II-3.- Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ y 10 Dq para cada compuesto

COMPUESTO	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	10 Dq (KJ/mol)	Transición
<i>cis</i> púrpura	547	219	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
	412		${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
<i>trans</i> gris-rosáceo	569	218	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
	408		${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
<i>trans</i> verde-oscuro	577	215	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
	409		${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$

Sabemos que el 10 Dq depende del estado de oxidación del metal, así como del ligante que se coordina al centro metálico^{(45), (51)}, además es muy importante el arreglo que tiene el ligante alrededor del metal. En nuestro caso se tiene a tres isómeros geométricos un *cis* y dos *trans* del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, en principio se esperaría que los dos compuestos tuvieran un mismo 10 Dq, pero esto no sucede ya que por ejemplo; para el *cis* púrpura el 10 Dq es de 219 kJ/mol, mientras que en el *trans* verde-oscuro es de 215 kJ/mol. Dicha variación la asignamos la forma en como se coordina el *ciclam* al cromo (III), teniendo en el *cis* púrpura una configuración absoluta de la forma *RRRR* o *SSSS*⁽³⁰⁾, mientras que en el *trans* verde-oscuro es de la forma *RSSR*⁽³⁶⁾.

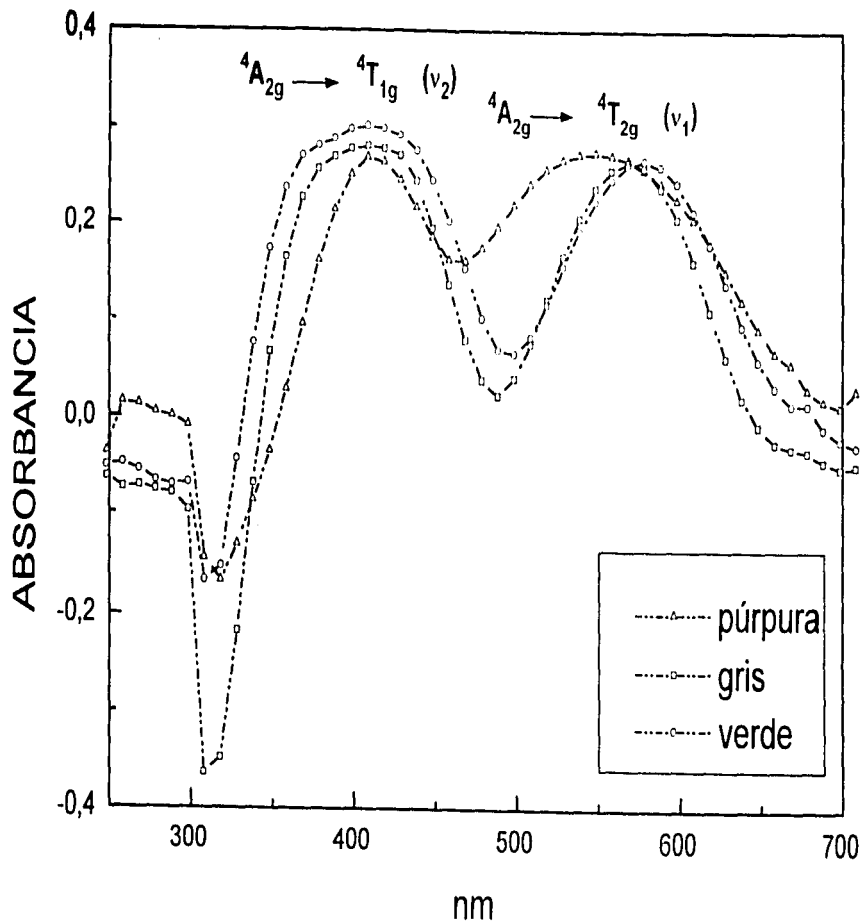


Figura II-8.- Espectro electrónico en estado sólido de los isómeros (▲) *cis*-púrpura, (◻) *trans* gris-rosáceo y (◊) *trans* verde-oscuró del catión $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$

El isómero *cis* púrpura y los dos isómeros *trans* son sensibles a la incidencia de fotones (fotosensibles), dicho cambio en el *cis* púrpura no es detectado a simple vista, mientras que en los dos isómeros *trans* se ha observado que al colocarlos a la luz de una lámpara con filamento de tungsteno adquieren una coloración púrpura siendo más notorio este cambio en el *trans* verde-oscuro.

Recientemente se ha encontrado que estos tres compuestos en estado sólido también son termosensibles⁽³⁹⁾, ya que al enfriarlos a la temperatura del nitrógeno líquido el *cis* púrpura se torna rosa-mexicano, mientras que el *trans* gris-rosáceo pasa a un color rosa-pálido y el *trans* verde-oscuro se torna de color morado. Al calentarlos a 100 °C el cambio se da sólo en el *trans* gris-rosáceo, el cual adquiere una coloración verde-oscuro.

Gran parte de este trabajo se planteo en buscar las posibles causas de la fotosensibilidad en cada uno de los isómeros, para lo cual se ha sintetizado y caracterizado los tres isómeros del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, los resultados obtenidos ya han quedado discutidos en la primera parte de este capítulo.

A continuación se presenta un estudio de la susceptibilidad (χ) y momento magnético (μ_{eff}) en función de la temperatura (T), así como de resonancia paramagnética electrónica (RPE) a 77 y 300 K para tres los isómeros.

II-3 SUSCEPTIBILIDAD Y MOMENTO MAGNÉTICO

La muestra de cada isómero se pulverizó y el polvo obtenido se colocó en un tubo de cuarzo, después de calibrada la balanza magnética (balanza modificada de Evans⁽⁴³⁾), se realizó la medición de susceptibilidad magnética.

En los isómeros *cis* púrpura y *trans* gris-rosáceo el valor obtenido del momento magnético (μ_{ef}) a 24°C, se ajusta para tres electrones desapareados⁽⁴⁵⁾ (tabla II-4), tal como se esperaba para un Cr^{3+} (d^3).

Tabla II-4

Momento magnético efectivo (μ_{ef}) para cada uno de los isómeros del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ a 24 °C

	No e ⁻ desapareados esperados	μ_{ef} calculado (M.B)	μ_{ef} experimental (M.B)
<i>cis</i> púrpura (Cl)	3	3.87	3.80
<i>trans</i> gris-rosáceo (Cl-)	3	3.87	3.86
<i>trans</i> verde-oscuro $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	3	3.87	4.86

Mientras que para el isómero *trans* verde-oscuro el momento magnético es $\mu_{\text{ef}} = 4.86$ M.B (tabla II-4), superior al valor esperado para cromo (III).

En la literatura se conoce que los complejos de cromo (III) tienen un comportamiento magnético que obedece la ley de Curie-Weiss⁽⁴⁴⁾, pero no se descarta la posibilidad de que el momento magnético de 4.86 M.B en el *trans* verde-oscuro se deba a la existencia de algún comportamiento⁽⁴⁴⁾ del tipo:

- Acoplamiento espín-espín (interacciones de forma inter- o intra-molecular)
- Acoplamiento espín-órbita (interacciones intramoleculares)
- Se trata de un compuesto con cuatro electrones desapareados.

Ante las posibilidades existentes se realizó un estudio de la magnetización y la susceptibilidad magnética cambiando la temperatura desde 300 K hasta cerca de 0 K en cada uno de los isómeros del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$. Con los datos obtenidos se construyeron diagramas de susceptibilidad magnética (χ), inverso de la

susceptibilidad magnética (χ^{-1}) y momento magnético (μ_{eff}) en función de la temperatura.

En la figura II-9 se muestra el diagrama de susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura (T) y se observa que a medida que se disminuye la temperatura (300 a 75 K) aumenta ligeramente la susceptibilidad (χ), teniendo un incremento muy brusco en el intervalo de 75 K hasta cerca del cero absoluto.

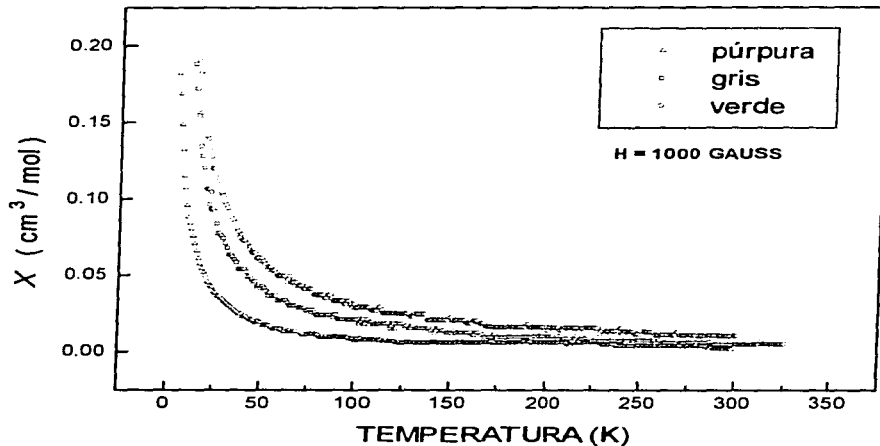


Figura II-9.- Gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del del (\blacktriangle) *cis*-púrpura, (\square) *trans* gris-rosáceo y (\blacktriangledown) *trans* verde-oscuro del cation $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^+$

Al construir un diagrama del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura se obtiene una línea (figura II-10), el valor de la ordenada al origen es cero.

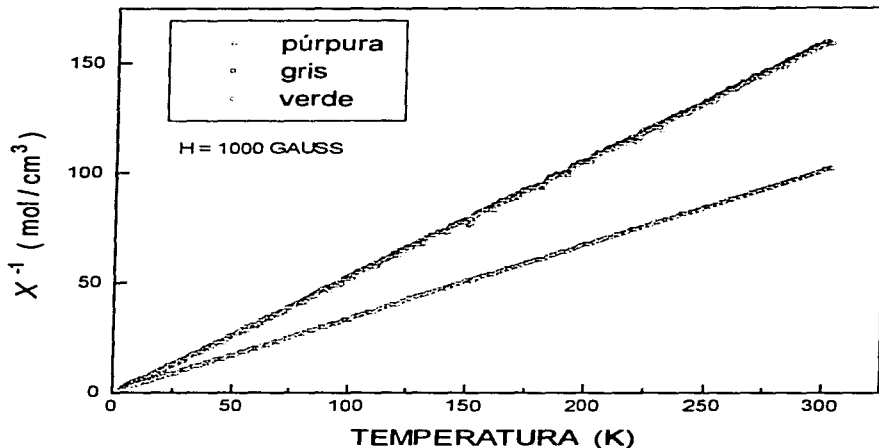


Figura II-10.- Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura del (\blacktriangle) *cis*-púrpura, (\square) *trans* gris-rosáceo y (\circ) *trans* verde-oscura del cation $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$

El hecho de tener una ordenada al origen con un valor de cero (temperatura de Weiss $\Theta =$ cero) indica que no hay acoplamiento espín-órbita, así como tampoco acoplamiento espín-espín de tipo ferro- o antiferro-magnético respectivamente.

Por otro lado los valores del momento magnético en los isómeros *cis* púrpura, *trans* gris-rosáceo y *trans* verde-oscura obtenidos en la balanza magnética que utiliza el método de Evans⁽⁴³⁾, es consistente con las mediciones en un equipo SQUID. Los resultados se muestran en el siguiente diagrama de momento magnético en función de la temperatura (figura II-11).

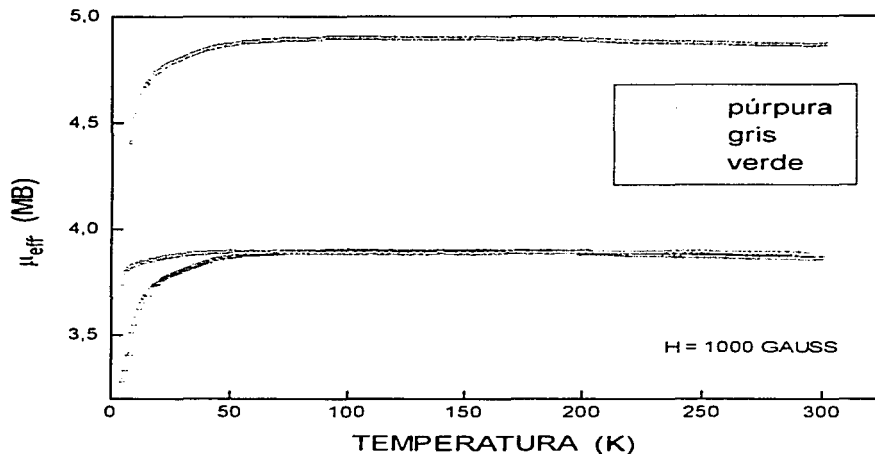


Figura II-11.- Gráfica del momento magnético efectivo en función de la temperatura del isómero *cis*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

De acuerdo a los resultados de propiedades magnéticas presentados hasta el momento para los dos isómeros *cis* púrpura y *trans* gris-rosáceo al igual que para el *trans* verde-oscuro y al no presentar ningún tipo de acoplamiento, es posible afirmar entonces que el μ_{ef} de 4.86 M.B en el *trans* verde-oscuro se debe a la presencia de un electrón extra, pudiendo ser este electrón el responsable de la fotosensibilidad incrementada en dicho compuesto.

Adicionalmente se realizó la resonancia paramagnética electrónica (RPE) para cada uno de los isómeros, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

II-4 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)

El espectro de RPE para cada compuesto en polvo, fue obtenido en banda X ($\nu = 9.45$ GHz.) a temperatura ambiental (300 K) y a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), los diagramas de RPE de los tres isómeros se presentan en las figuras II-12 y II-13 para 300 K y 77 K respectivamente.

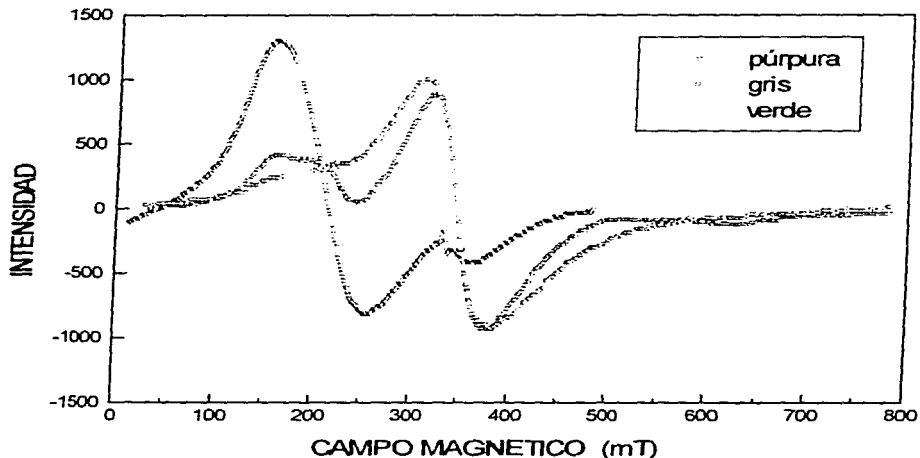


Figura II-12.- Espectro de RPE los isómeros (\blacktriangle) *cis*-púrpura, (\square) *trans* gris-rosáceo y (\triangledown) *trans* verde-oscuro del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ a 300 K

El espectro de RPE del isómero *cis* púrpura *cis*-RRRR- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, a 300 K muestra un singulete centrado en $g=3.2187$, a un campo de $H=2090$ Gauss (10 Gauss = 1 mT) asignándose este valor de g a la componente $g_{\perp}=g_{xx}=g_{yy}$, mientras que el valor de $g_{\parallel}=g_{zz}$ es 2.0214 a un $H=3340$ Gauss (figura II-12). Para este mismo

isómero el espectro de *RPE* a 77 K que se muestra en la figura II-13 mantiene la relación de $g_{\perp} > g_{\parallel}$, lo cual indica que se trata de un compuesto con un arreglo axial.

El espectro de *RPE* a 300 K para el isómero *trans* gris-rosáceo *trans*-RRRR-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl en hay una señal de $g = 3.8090$ a un campo $H = 1770$ Gauss la cual corresponde a la g_{\parallel} , mientras que la $g_{\perp} = 1.9436$ esta a un campo $H = 3470$ Gauss es decir se tiene $g_{\parallel} > g_{\perp}$, además el espectro de *RPE* a 77 K mantiene la relación de $g_{\parallel} > g_{\perp}$, es decir el tiene un arreglo de tipo axial.

Finalmente el espectro de *RPE* del isómero *trans* verde-oscuro, muestra un singlete a una $g = 1.9365$ con $H = 3290$ Gauss a 77 K y a 300 K (figura II-12 y II-13), lo cual indica que se tiene la relación de $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ típico de un arreglo isotrópico.

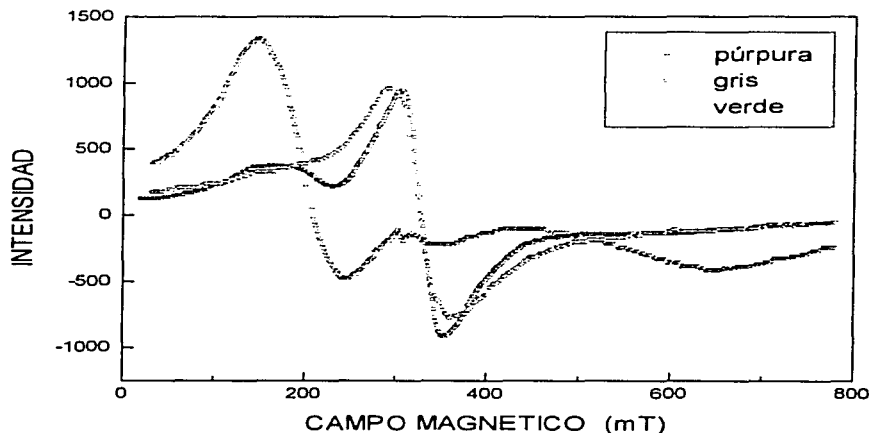


Figura II-13.- Espectro de *RPE* los isómeros (\blacktriangle) *cis*-púrpura, (\square) *trans* gris-rosáceo y (\circ) *trans* verde-oscuro del catión [Cr(ciclam)Cl₂]⁺ a 77 K

ISOMERIZACIÓN

II-5 TRANS GRIS-ROSACEO \longrightarrow TRANS VERDE-OSCURO

Los cristales verde-oscuro producto de una técnica distinta a la descrita en la literatura son el resultado de la isomerización del *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl para dar el *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄.

El compuesto *trans* gris-rosáceo se sometió a la isomerización para obtener el compuesto *trans* verde-oscuro. Los resultados obtenidos antes y después de la isomerización se resumen en la tabla II-5.

Tabla II-5.-Resultados que se tienen antes y después de la isomerización

ISOMERO	color	IR (cm ⁻¹)	UV-vis (nm)	10 Dq (kJ/mol)	μ_{ef} exp.(MB)	No. de electrones
<i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] Cl	gris- rosáceo	3160, 882, 875, 796	408, 569	218	3.86	3
<i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄	verde- oscuro	3160, 3230, 880, 870, 800	409, 577	215	4.86	4

Como se observa en la tabla II-5 a partir de la isomerización también se tiene la presencia de un electrón extra en el compuesto verde-oscuro. Al tener en cuenta que en esta reacción no se utiliza el amalgama Zn-Hg. (se utiliza una solución de ZnCl₂), es entonces descartada la posibilidad de que el electrón proceda de la oxidación del Zn⁰/Zn²⁺, lo cual hace difícil asignar el origen de este electrón extra. Se observó que la isomerización depende del tiempo de reacción así como de la cantidad de Zn⁺² y Cl⁻.

En alguna de las reacciones de isomerización se obtuvieron unos cristales de color café-verdoso, los cuales al incidir una luz de la lámpara de tungsteno cambian a un rojo intenso (rojo-carmin, pero no púrpura como es el caso de los demás cristales verde-oscuro), al dejar de incidirle dicha luz el compuesto vuelve a su color café-verdoso. Los resultados de rayos-X para este compuesto café-verdoso se muestran en II-5-1.

II-5-1 RAYOS-X

De la difracción de rayos-X para el compuesto café-verdoso obtenido se determinó la estructura correspondiente (figuras II-14 y II-15). A continuación se presentan algunos de los datos cristalográficos obtenidos para este compuesto.

Fórmula empírica	$C_{20}H_{48}Cl_6Cr_2N_8Zn$
Color	agujas café-verdoso
Tamaño de cristal (nm)	0.68×0.12×0.12
Sistema de cristal	tetragonal
Grupo espacial	$P4_2/n$
z	2
Peso fórmula	853.6
Densidad	1.554 mg /m ³
Coefficiente de absorción	1.848 mm ⁻¹
F(000)	876

El arreglo espacial que presenta el isómero café-verdoso producto de la isomerización se presenta en la figura de abajo en la cual observamos que se tienen al ciclam en el plano, mientras que los dos cloros están en el eje z en posición *trans* figura II-14. En la figura II-15 encontramos que el empaquetamiento que presenta este compuesto café-verdoso corresponde al mismo empaquetamiento que presenta el isómero *trans* verde-oscuro.

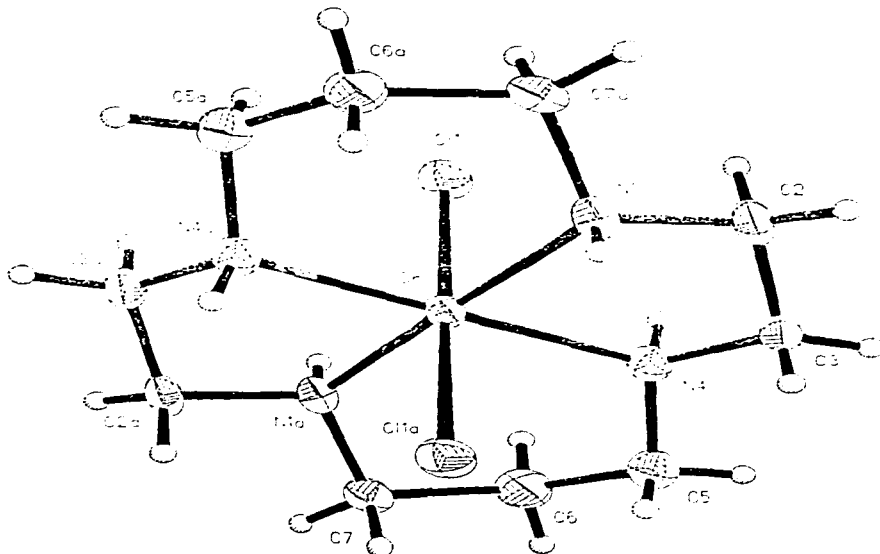


Figura II-14.- Vista en perspectiva del compuesto café-verdoso *trans*-RSSR-[Cr(*cyclam*)Cl₂]₂ZnCl₄.

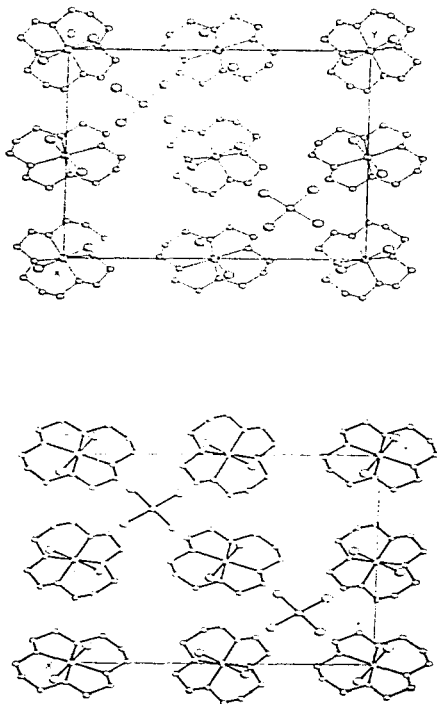


Figura II-15.-Diagrama de empaquetamiento cristalino del isómero café-verdoso $\text{trans-RSSR-[Cr(cyclam)Cl}_2\text{]}_2\text{ZnCl}_4$.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Los ángulos de enlace, distancias de enlace y coordenadas atómicas del compuesto café-verdoso *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄ obtenidos en este trabajo se presentan en las tablas II-6, II-7 y II-8.

Tabla II-6.- Longitudes de enlace (Å)

Zn-Cl (2)	2.265 (2)	Zn-Cl (2A)	2.265 (2)
Zn-Cl (2-)	2.265 (2)	Zn-Cl (2C)	2.265 (2)
Cr-Cl (1)	2.347 (1)	Cr-N (1)	2.057 (5)
Cr-N (4)	2.070 (5)	Cr-Cl (1A)	2.347 (1)
Cr-N (1A)	2.057 (5)	Cr-N (4A)	2.070 (5)
N (1) - C (2)	1.488 (8)	N (1) - C (7A)	1.481 (8)
C (2) - C (3)	1.493 (9)	C (3) - N (4)	1.492 (8)
N (4) - C (5)	1.480 (8)	C (5) - C (6)	1.528 (10)
C (6) - C (7)	1.542 (10)	C (7) - N (1A)	1.481 (8)

Tabla II-7.- Angulos de enlace (°)

Cl (2) - Zn-Cl (2A)	115.1 (1)	Cl (2) - Zn-Cl (2B)	106.7 (1)
Cl (2A) - Zn-Cl (2B)	106.7 (1)	Cl (2) - Zn-Cl (2C)	106.7 (1)
Cl (2A) - Zn-Cl (2C)	106.7 (1)	Cl (2B) - Zn-Cl (2C)	115.1 (1)
Cl (1) - Cr-N (1)	91.4 (1)	Cl (1) - Cr-N (4)	88.0 (1)
N (1) - Cr-N (4)	85.8 (2)	Cl (1) - Cr-Cl (1A)	180.0 (1)
N (1) - Cr-Cl (1A)	88.6 (1)	N (4) - Cr-Cl (1A)	92.0 (1)
Cl (1) - Cr-N (1A)	88.6 (1)	N (1) - Cr-N (1A)	180.0 (1)
N (4) - Cr-N (1A)	94.2 (2)	Cl (1A) - Cr-N (1A)	91.4 (1)
Cl (1) - Cr-N (4A)	92.0 (1)	N (1) - Cr-N (4A)	94.2 (2)
N (4) - Cr-N (4A)	180.0 (1)	Cl (1A) - Cr-N (4A)	88.0 (1)
N (1A) - Cr-N (4A)	85.8 (2)	Cr-N (1) - C (2)	105.7 (3)
Cr-N (1) - C (7A)	117.7 (4)	C (2) - N (1) - C (7A)	113.8 (5)
N (1) - C (2) - C (3)	109.2 (5)	C (2) - C (3) - N (4)	109.1 (5)
Cr-N (4) - C (3)	105.1 (4)	Cr-N (4) - C (5)	117.4 (4)
C (3) - N (4) - C (5)	114.3 (5)	N (4) - C (5) - C (6)	111.8 (5)
C (5) - C (6) - C (7)	116.0 (6)	C (6) - C (7) - N (1A)	111.4 (5)

Tabla II-8.- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U (eq)
Zn	2500	2500	2500	33 (1)
Cr	5000	5000	0	28 (1)
Cl (1)	5901 (1)	4495 (1)	-2585 (2)	42 (1)
Cl (2)	1590 (1)	1767 (1)	4281 (2)	43 (1)
N(1)	4506 (3)	3862 (3)	-496 (7)	35 (1)
C (2)	3924 (4)	3719 (4)	-1144 (9)	40 (2)
C (3)	3464 (4)	4489 (4)	-1548 (10)	41 (2)
N(4)	4058 (3)	5156 (3)	-1991 (7)	35 (1)
C (5)	3687 (4)	5980 (4)	-2133 (11)	45 (2)
C (6)	4328 (4)	6638 (4)	-2534 (11)	47 (2)
C (7)	4923 (4)	5826 (4)	-839 (10)	42 (2)

Para algunas longitudes de enlace se dan incrementos con aproximadamente 0.010 Å, pues por ejemplo en la literatura⁽³⁶⁾ se describe que la distancia Cr-N(4) es de 2.058 Å, mientras que en este trabajo es de 2.070 Å, siendo insignificante dicha variación. Por otro lado en los ángulos de enlace no se observa alguna variación considerable.

Es difícil atribuir que las pequeñas variaciones en las longitudes de enlace están relacionadas con la marcada cristalinidad y el incrementado fenómeno de fotosensibilidad de este compuesto café-verdoso. Pues dichas variaciones suelen asignarse a la precisión del equipo que se esté utilizando.

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran que el patrón de rayos-X de este compuesto café-verdoso es similar al descrito en la literatura, por lo que se tiene que seguir trabajando en este compuesto, pues cabe la posibilidad de que exista alguna variación electrónica y magnética hasta ahora no detectada.

II-6 FOTOCROMISMO EN LOS ISOMEROS *TRANS* DEL CATION*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺

Los colores que muestran en estado sólido a la luz del sol son gris-rosáceo y verde-oscuro para cuando se tiene como contraión Cl⁻ (o bien NO₃⁻) y [ZnCl₄]²⁻ respectivamente, pero en el momento que se colocan a la luz de un lámpara de tungsteno el color es púrpura en ambos complejos, siendo más notorio el cambio en el verde-oscuro^{(38),(39)}. En disolución los dos isómeros *trans* presentan la misma especie dando una disolución de color rosa-púrpura.

Los resultados cristalográficos muestran que los dos isómeros *trans* tienen un patrón similar (figura II-16), es decir, ambos complejos tienen un arreglo octaédrico con ángulos de 90° entre N-Cr-N, de los cuales se forman anillos de cinco y seis miembros.

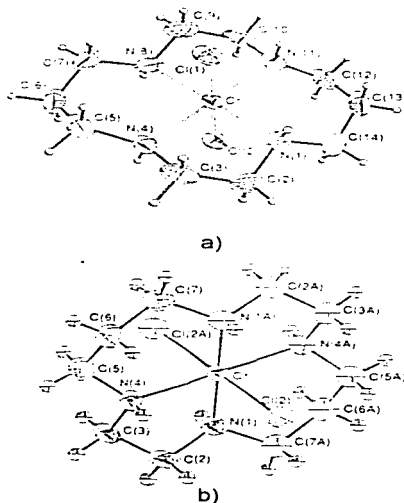


Figura II-16.- Estructura molecular de a) *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]NO₃ v b) *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Las longitudes de enlace son muy similares en los dos isómeros (tabla II-9 y II-10) y también prácticamente estos valores corresponden a los valores del isómero *cis* púrpura. Sin embargo las distancias Cr-N del *cis*⁽³¹⁾ son significativamente más grandes que las correspondientes a cada uno de los isómeros *trans*.

Tabla II-9.- Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para el isómero *trans* gris-rosáceo⁽³⁵⁾

	Cr-C(1)	2.334(1)		
	Cr-N(1)	2.060(3)		
	Cr-N(8)	2.073(3)		
	N(1)-C(2)	1.480(5)		
	C(2)-C(3)	1.494(6)		
	N(4)-C(5)	1.490(5)		
	C(6)-C(7)	1.518(7)		
	N(8)-C(9)	1.483(6)		
	C(10)-N(11)	1.495(6)		
	C(12)-C(13)	1.530(7)		
	N-O(1)	1.229(6)		
	N-O(3)	1.232(6)		
Cl(1)-Cr-C(2)	179.4(1)		Cr-N(4)-C(3)	106.4(2)
Cl(2)-Cr-N(1)	91.6(1)		C(3)-N(4)-C(5)	115.2(3)
Cl(2)-Cr-N(4)	88.6(1)		C(5)-C(6)-C(7)	116.3(4)
Cl(1)-Cr-N(8)	90.5(1)		Cr-N(8)-C(7)	116.3(3)
N(1)-Cr-N(8)	179.5(1)		C(7)-N(8)-C(9)	114.5(4)
Cl(1)-Cr-N(11)	88.1(1)		C(9)-C(10)-N(11)	109.3(4)
N(1)-Cr-N(11)	94.6(1)		Cr-N(11)-C(12)	116.9(3)
N(8)-Cr-N(11)	85.3(1)		N(11)-C(12)-C(13)	111.3(4)
Cr-N(1)-C(14)	116.5(3)		N(1)-C(14)-C(13)	112.8(4)
N(1)-C(12)-C(13)	108.9(4)		O(1)-N-O(3)	117.8(5)

Tabla II-10.- Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para el isómero *trans* verde-oscuro⁽³⁶⁾

Zn-C(1)	2.268(1)	Cr-C(2)	
Cr-N(4)	2.058(3)	Cr-N(1)	
N(1)-C(7)	1.470(5)	N(1)-C(2)	
C(2)-C(3)	1.512(5)	C(3)-N(4)	
N(4)-C(5)	1.484(5)	C(5)-C(6)	
C(6)-C(7)	1.532(5)		
Cl(1)-Zn-C(1)	115.11(5)	Cl(1)-Zn-Cl(1A)	
N(4)-Cr-N(4A)	180(3)	N(4)-Cr-N(1)	
N(4)-Cr-N(1A)	94.0(1)	N(4)-Cr-C(2)	
N(4)-Cr-Cl(2A)	91.56(8)	N(1)-Cr-C(2)	
N(1)-Cr-Cl(2A)	88.34(9)	Cl(2)-Cr-Cl(2A)	
C(7)-N(1)-C(2)	114.7(3)	C(7)-N(1)-Cr	
C(2)-N(1)-Cr	105.2(2)	N(1)-C(2)-C(3)	
N(4)-C(3)-C(2)	108.8(3)	C(5)-N(4)-C(3)	
C(5)-N(4)-Cr	117.4(2)	C(3)-N(4)-Cr	
N(4)-C(5)-C(6)	111.9(3)	C(5)-C(6)-C(7)	
N(1)-C(7)-C(6)	112.3(3)		

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Al observarse un mismo patrón de rayos-X en ambos isómeros nos encontramos con la dificultad para asignar el origen del color en cada compuesto.

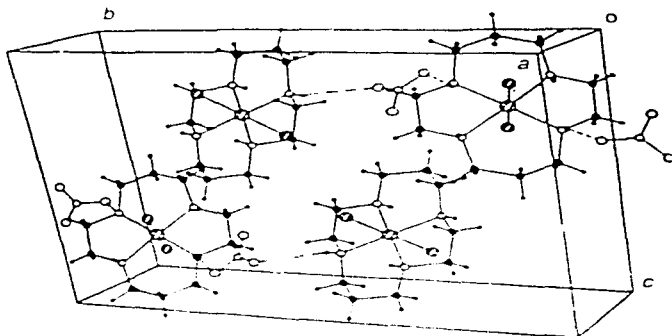
No podemos explicar la fotosensibilidad en términos de una deslocalización de electrones donde se estabilizarían más en una estructura molecular en presencia y en ausencia de luz⁽⁵⁸⁾, ya que en nuestro caso el ligante macrocíclico *cyclam* es un ciclo saturado, por lo que resulta difícil en principio utilizar este tipo de argumento para explicar las diferencias observadas.

También se ha dicho que el impedimento estérico en el anillo macrocíclico podría ser un factor responsable de los efectos de fotosensibilidad en este tipo de compuestos⁽³⁸⁾, además de que existen reacciones de isomerización geométrica asociadas a la presencia de la luz.

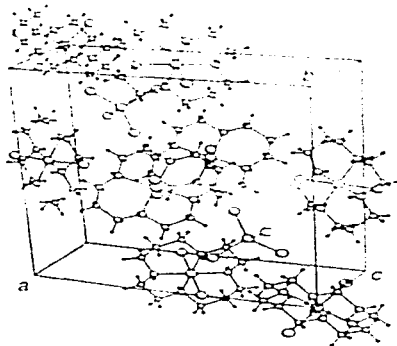
Se ha intentado explicar las diferencias de las propiedades de fotosensibilidad de acuerdo a un diferente empaquetamiento en la red cristalina debido a la presencia de diferentes aniones en cada caso. El *trans* gris-rosáceo (NO_3^-) que cristaliza en forma monoclinica y el *trans* verde-oscuro (ZnCl_4^{2-}) en forma tetragonal (figura II-17).

No obstante el isómero *trans* gris-rosáceo cuando se redisuelve en la misma disolución donde se formaron los cristales y se mantiene en completa oscuridad, se obtienen cristales de color verde-oscuro, esto excluye la explicación referente a los efectos de empaquetamiento causados por el contraión, ya que en este último caso es el mismo nitrato.

De esta manera se decidió hacer un estudio poniendo énfasis en las propiedades magnéticas para los dos isómeros *trans*, en particular se realizaron mediciones del susceptibilidad (χ) y momento magnético (μ_{ef}) a diferentes temperaturas para cada uno de estos compuestos y se retomó el previo estudio de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de los dos isómeros *trans* realizado por Sosa-Torres, et al⁽³⁸⁾.



a)



b)

Figura II-17.- Diagramas de empaquetamiento de a) $\text{trans-[Cr(ciclam)Cl}_2\text{]NO}_3$ y b) $\text{trans-[Cr(ciclam)Cl}_2\text{]}_2\text{ZnCl}_4$.

II-6-1 SUSCEPTIBILIDAD Y MOMENTO MAGNETICO DE LOS ISOMEROS *TRANS* DEL CATION $[Cr(ciclam)Cl_2]^+$

Tal como se muestra en la tabla II-11 en el isómero *trans* gris-rosáceo el μ_{ef} experimental corresponde a tres electrones, mientras que en el *trans* verde-oscuro el μ_{ef} es superior al esperado (la determinación fue en una balanza magnética que utiliza el método modificado de Evans⁽⁴³⁾).

Tabla II-11
Momento magnético efectivo μ_{ef} para cada uno de los isómeros a 24 °C

	No e ⁻ desapareados esperados	μ_{ef} calculado (M.B)	μ_{ef} experimental (M.B)
<i>trans</i> gris-rosáceo (Cl ⁻)	3	3.87	3.86
<i>trans</i> verde-oscuro $[ZnCl_4]^{2-}$	3	3.87	4.86

La presencia de un $\mu_{ef} = 4.86$ MB en el *trans* verde-oscuro es asignado a la presencia de 4 electrones, como recordaremos en el punto II-3 no se encontró algún tipo de acoplamiento, es decir, encontramos que en ambos isómeros la medición de la susceptibilidad magnética (χ) a diferentes temperaturas tienen un comportamiento que obedece la ley de Curie-Weiss. Es muy importante encontrar que ambos isómeros tienen un típico comportamiento Curie-Weiss, esto hace posible descartar la presencia de acoplamiento espín-órbita⁽⁴⁴⁾ ($\Theta = 0$ en figura II-19).

A continuación se muestra el diagrama de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (figura II-18) encontramos que la temperatura de Weiss (Θ) tiene un valor de cero, lo que indica que no existe acoplamiento espín-espín, es decir, no hay antiferro ni ferro-magnetismo en el compuesto.

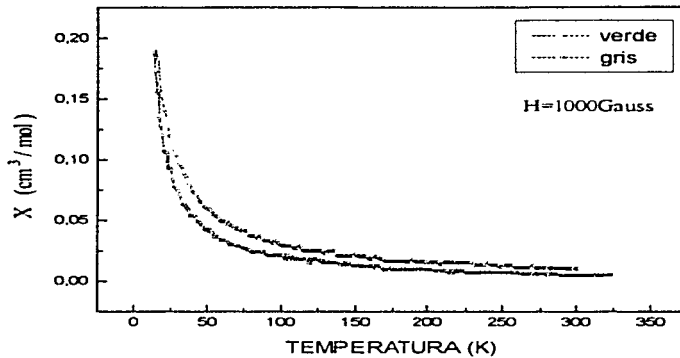


Figura II-18.- Gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los isómeros *trans* del catión $[Cr(ciclam)Cl_2]^+$.

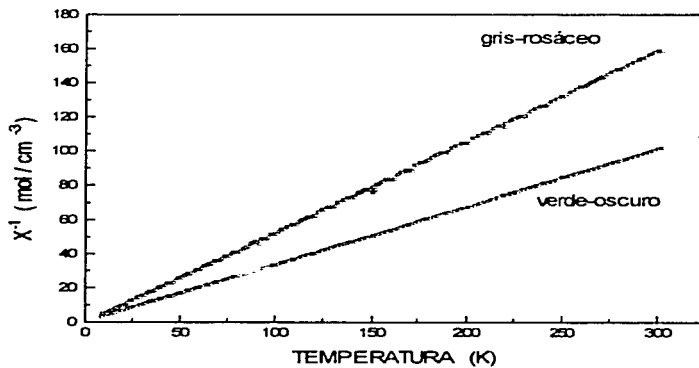


Figura II-19.- Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los dos isómeros *trans*.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

En la medición del momento magnético en función de la temperatura para ambos isómeros (figura II-20) se reproducen los valores previamente obtenidos.

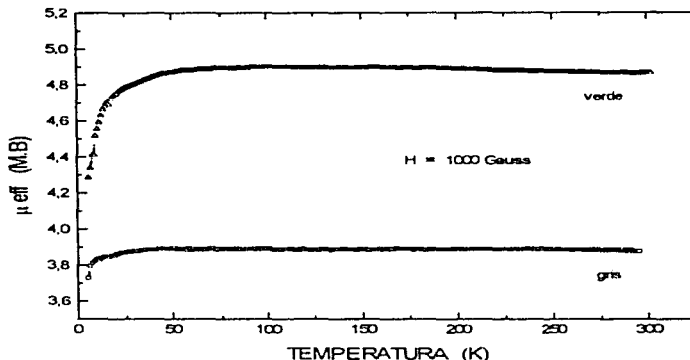


Figura II-20.- Gráfica del momento magnético en función de la temperatura para los dos isómeros *trans*

De acuerdo a los análisis de las propiedades magnéticas presentadas hasta ahora, encontramos que el origen del $\mu_{\text{ef}} = 4.86$ MB en el isómero *trans* verde-oscuro se debe a la presencia de un electrón extra, en otras palabras se tienen 4 electrones desapareados en el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ verde-oscuro, mientras que para el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl gris-rosáceo, tal como se esperaba se trata de un compuesto con tres electrones.

Después de analizar cada uno de los diagramas de χ , χ^{-1} y μ_{ef} en función de la temperatura (T), encontramos que no existe acoplamiento, espín-órbita o espín-espín entonces se apoya fuertemente el resultado de la existencia de un electrón extra, el cual es muy probable que no se encuentre cerca al cromo ya que el estado de oxidación de este metal se vería modificado (cromo (II)), lo cual ya no concuerda con los resultados de análisis elemental, así como con la espectroscopía de infrarrojo y el espectro electrónico.

Al tener este electrón extra en el *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄ verde-oscuro, es factible pensar que es el responsable del notable incremento en el fotocromismo en dicho compuesto. A continuación se muestra un estudio de *RPE* para estos dos isómeros *trans*.

II-6-2 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRÓNICA DE LOS ISOMEROS *TRANS* DEL CATION [Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺

Cabe mencionar que la explicación detallada de cada una de las señales en los espectros de *RPE* ya fue realizado por Sosa-Torres *et al* ⁽³⁸⁾. Para los fines de nuestro estudio en este trabajo sólo nos enfocamos al análisis de la región donde aparece la señal de radical libre.

Las diluciones magnéticas se realizaron de la forma siguiente; se pesa 0.020g del *trans* gris-rosáceo (*trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl) se disuelve en 10 ml de metanol anhidro a la disolución resultante se adiciona 0.50 g de *trans-RSSR*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl, se homogeniza y se deja cristalizar lentamente a temperatura ambiente, lo mismo se realizó para el *trans* verde-oscuro.

La figura II-21 muestra los espectros *RPE* de los isómeros *trans* gris-rosáceo y *trans* verde-oscuro con (Cl⁻) y (ZnCl₄²⁻) respectivamente, diluidos magnéticamente y registrados a 300 K en banda X.

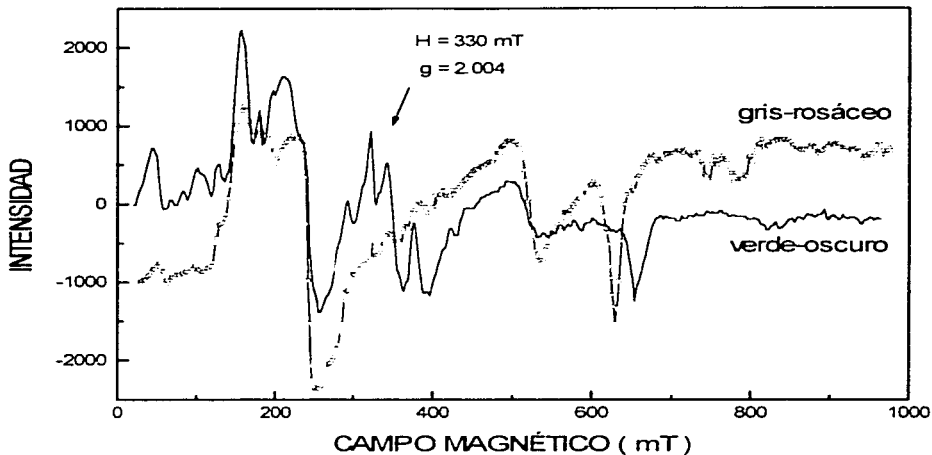


Figura II-21.- Espectros *RPE* de los isómeros del *trans*-RSSR-[Cr(ciclám)Cl₂]⁺ diluidos magnéticamente en una matriz inerte registrados a 300 K en banda X.

La señal localizada en $g = 2.004$ se encuentra sólo en el isómero *trans* verde-oscuró, dicho valor de g se ajusta al valor asignado a un electrón alejado del centro metálico, es decir, un electrón con la forma de radical libre. Dicha señal no se encuentra en el isómero *trans* gris-rosáceo.

En otro experimento adicional se determinó el *RPE* en banda Q de 0 - 14000 Gauss ($\nu=34.8$ GHz.) del isómero *trans* verde-oscuró ($ZnCl_4^{2-}$), diluido magnéticamente en una matriz inerte, obteniéndose una mayor resolución del *RPE* (figura II-22). Al analizar el espectro se observa una señal alrededor de $g=2.004$, este valor se ajusta al asignado a la presencia de un electrón alejado del centro metálico, es decir un electrón en forma de radical libre, lo cual está en acuerdo con el $\mu_{ef.}$ de 4.86 M.B.

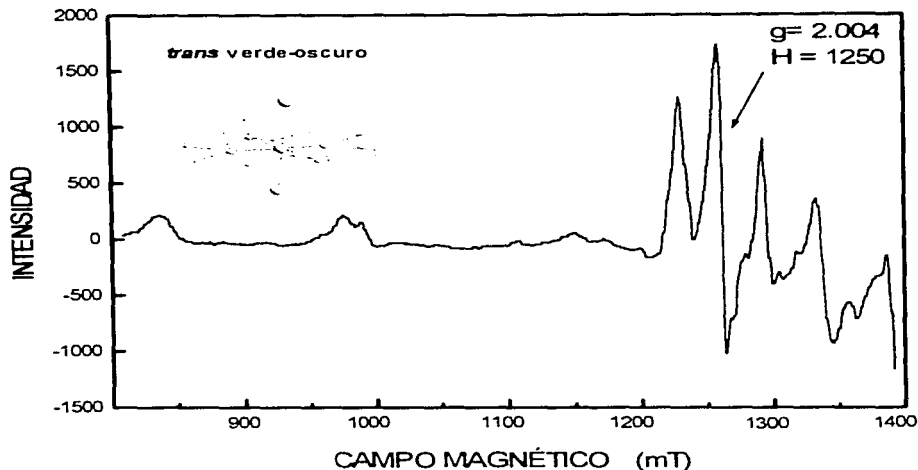


Figura II-22.-Espectro de RPE en banda Q a temperatura ambiental para el isómero *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$.

Con los resultados hasta ahora presentados ha quedado demostrada la existencia de un electrón extra en forma de radical libre en el isómero *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$, además se ha propuesto que dicho electrón este localizado en alguna parte del *ciclam* ya que de lo contrario se modifica el estado de oxidación del cromo, además se piensa que este electrón sea el responsable de la fotosensibilidad incrementada en dicho compuesto.

Adicionalmente a los estudios realizados, se efectuó un estudio teórico tipo **AB-INITIO** con la finalidad de correlacionar las propiedades electrónicas y magnéticas de los dos isómeros *trans* del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

II-6-3 ESTUDIO TEÓRICO TIPO AB-INITIO ⁽⁵⁹⁾

Se determinó una multiplicidad cuadruplete para el isómero *trans* gris-rosáceo con contraión (NO₃)⁻, mientras que para el isómero *trans* verde-oscuro que cristaliza con un contraión [ZnCl₄]²⁻ se determinó un quintuplete.

De hecho como ya se mencionó la existencia de un singulete en $g = 2.004$ en el espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) para el isómero verde-oscuro de este último indica la existencia de un radical libre.

Las energías orbitales calculadas para el *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]NO₃ son consistentes con un espín total igual a tres lo indica (figura II-23a) que hay una separación del HOMO-LUMO igual a 193 kJ/mol, esto concuerda con las observaciones experimentales, las cuales indican un 10 Dq de 218 kJ/mol y aunque no es idéntico el 10 Dq, es lo bastante cercano para este tipo de cálculos lo cual habla de que el modelo es confiable y entonces es posible aplicarlo para reproducir los valores del *trans* verde-oscuro.

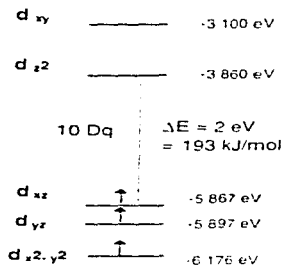
Como se había mencionado, la susceptibilidad magnética indica un quintuplete para este *trans* verde-oscuro (4 electrones desapareados). En este trabajo teórico se consideran dos fuentes que podrían dar lugar a este electrón extra.

- 1.- Remoción del hidrógeno que está unido al nitrógeno, ya que este hidrógeno está cercano al [ZnCl₄]²⁻ (este hidrógeno está formando un puente de hidrógeno con uno de los cloros del contraión tetraclorozincato, información adicional que puede obtenerse de los datos cristalográficos).
- 2.- Remoción de uno de los hidrógenos que está unido a uno de los carbonos.

Los resultados de energía total para este isómero *trans* verde-oscuro indican que la primera posibilidad es de 167 kJ/mol más estable que la segunda. Esto es consistente con el hecho de que el ZnCl₄²⁻ polariza fuertemente la densidad electrónica del *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺ y podría por lo tanto desprender y arrastrar hacia él, al hidrógeno más cercano, dejando un electrón sobre el nitrógeno.

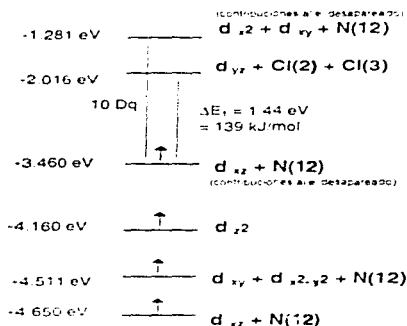
II. RESULTADOS Y DISCUSION

trans-[Cr(ciclam)Cl₂]NO₃



(a)

trans-[Cr(ciclam)Cl₂]ZnCl₄⁻



(b)

Figura II-23.- Energías orbitales calculadas para los compuestos *trans* gris-rosáceo y *trans* verde-oscuro



Figura II-24.- *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]ZnCl₄

Los cálculos teóricos indican, pues, que este evento es probable y puede ser la remoción lo que origina la aparición del electrón extra, el cual está alejado del cromo lo que le da el carácter de radical libre. En la figura II-23b están indicadas las energías orbitales para este quintuplete, mientras que en la figura II.24 se ejemplifican los orbitales que corresponden a la transición del orbital (-3.460 eV) al orbital (-2.016 eV). Como puede observarse el orbital HOMO está muy deslocalizado, resultado que es congruente con las mediciones de resonancia paramagnética electrónica y de susceptibilidad magnética de este compuesto verde-oscuro.

II-7 HEXACLOROCROMATO(II) DE 1,4,8,11-TETRAAZONIOCICLO TETRADECANO [$H_4cicl\grave{a}m$] $CrCl_6$

Un polvo verde claro se obtuvo durante la síntesis del isómero *trans*- $[Cr(cicl\grave{a}m)Cl_2]Cl$ ⁽³⁵⁾. Al determinar el punto de fusión encontramos que sufre una descomposición que inicia a 270 °C y termina a 300 °C, con la formación de una pasta negra.

Hasta el momento sólo una vez hemos obtenido este compuesto de color verde-claro. De las aguas madres donde se obtuvo este compuesto se observó después de unos días la formación de un cristal cuyas dimensiones hicieron posible un estudio por difracción de rayos-X con lo cual conocimos la estructura y corroboramos la fórmula mínima propuesta por análisis elemental para este compuesto.

En esta estructura encontramos que la importancia radica en la presencia de un anión $[CrCl_6]^{4-}$. Al parecer en nuestro grupo de trabajo hemos encontrado un compuesto que presenta el efecto Jahn-Teller⁽⁶⁰⁾; ($CrCl_6^{4-}$).

La caracterización se realizó por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, rayos-X, espectroscopía ultravioleta-visible, momento magnético ($\mu_{ef.}$) y resonancia paramagnética electrónica (*RPE*).

II-7.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

El polvo verde-claro se lavó con metanol anhidro, posteriormente se tomó una muestra para el análisis elemental. Los % de C, H y N que se encontraron experimentalmente se compararon con los calculados en función a la fórmula mínima del compuesto.

Los resultados del análisis elemental son los siguientes: $C_{10}H_{28}N_4Cl_6Cr$ calculado: C, 25.6; H, 6.2; N, 11.9. obtenido: C, 25.3; H, 5.9; N, 11.6%.)

Además del análisis elemental se continuó con la caracterización utilizando la espectroscopía de infrarrojo, los resultados obtenidos se muestran en II-7.2.

II-7-2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Las bandas en el I.R en cm^{-1} del compuesto verde-claro se compararon con las bandas que presenta el isómero *trans* gris-rosáceo ⁽³⁴⁾ y el *ciclam* (ligante)⁽⁵⁷⁾, estos resultados se muestran en la tabla II-12.

Tabla II-12
Bandas características en IR (cm^{-1}) para el compuesto $[\text{H}_2\text{ciclam}]\text{CrCl}_6$ verde-claro

	$\nu_{\text{alarg. N-H}}$	$\nu_{\text{def. N-H}}$	$\nu_{\text{asim. N-H}}$	$\nu_{\text{asim. CH}_2}$	$\nu_{\text{alarg. Cr-Cl}}$
verde-claro $[\text{H}_2\text{ciclam}]\text{CrCl}_6$	3124, 3020	1576	898, 868	826	327, 300, 200
Ligante (<i>ciclam</i>)	3268, 3184		894, 882	832	
gris-rosáceo <i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	3160		882, 875	796	330

Al comparar las bandas características en cm^{-1} que se asignan al compuesto verde-claro (figura II-25), la mayoría de éstas están desplazadas hacia la derecha de las bandas asignadas al *ciclam*, dicho desplazamiento es hacia donde lo hacen las bandas de los isómeros, pero no es el mismo desplazamiento en ambos casos, pues por ejemplo; en el verde-claro hay dos bandas en 3124 y 3020 cm^{-1} asignadas a ν_{alarg} del N-H, en el ligante dichas bandas se localizan en 3268 cm^{-1} y 3184 cm^{-1} , mientras que en el isómero *trans* gris-rosáceo solo hay una banda en 3160 cm^{-1} , lo que sugiere que las bandas asignadas al verde-claro son de un nuevo compuesto. En el infrarrojo lejano la banda de $\nu_{\text{alarg}} \text{Cr-Cl}$ ⁽⁶¹⁾, (figura II-26) se localiza a 327 cm^{-1} , además de otra banda en 300 cm^{-1} asignada a $\nu_{\text{def. Cr-Cl}}$, la cuales es similar a las descritas para compuestos de Cr (II) ⁽⁶²⁾.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

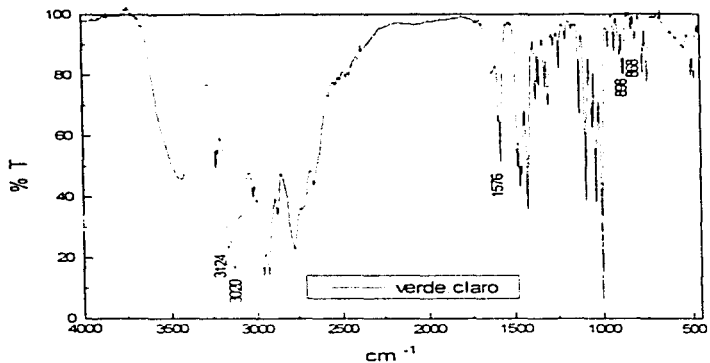


Figura II-25.- Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto $[H_2ciclám]CrCl_6$ verde-claro

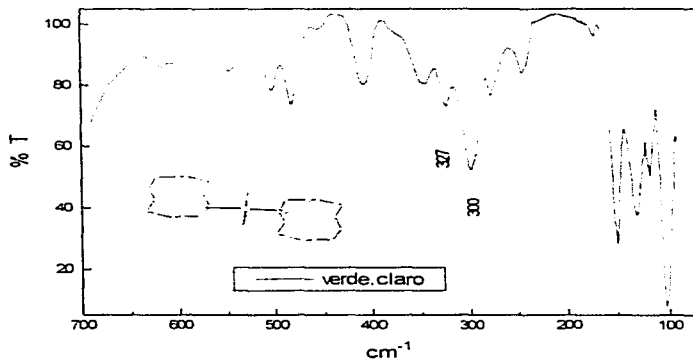


Figura II-26.- Espectro de infrarrojo lejano del compuesto $[H_2ciclám]CrCl_6$ verde-claro

Con los resultados de análisis elemental y la espectroscopía de infrarrojo es difícil asignar la fórmula mínima que corresponde al compuesto.

Dado que se obtuvo un monocristal se procedió a estudiarlo por rayos-X, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

II-7-3 RAYOS-X

El arreglo espacial que presenta el compuesto $[H_4ciclam]CrCl_6$ muestra que se tiene al ligante *ciclam* protonado en los cuatro átomos de nitrógeno, el anión es un hexaclorocromato (II) $[CrCl_6]^{4-}$. La figura II-27 siguiente representa al compuesto verde-claro.

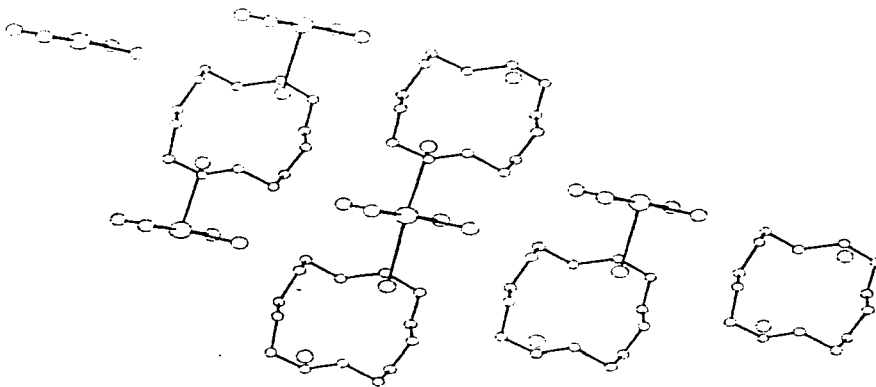


Figura II-27.- Estructura del compuesto $[H_4ciclam]CrCl_6$ verde-claro

Cabe mencionar que no se presentan las tablas de longitud y ángulos de enlace de este compuesto ya que aún se está realizando el estudio de rayos-X.

A continuación se presenta el espectro electrónico en estado sólido que se obtuvo para este compuesto nuevo.

II-7-4 ESPECTRO ELECTRÓNICO

El espectro electrónico muestra dos bandas en la región del espectro visible. Tomando en cuenta que se tiene un Cr^{2+} , es decir un d^4 con una configuración en campo octaédrico⁽⁴⁵⁾ de la manera siguiente $t_{2g}^3 e_g^1$, por lo que la primera banda de absorción corresponde a la única transición esperada de un estado basal ${}^5E_{2g} \rightarrow {}^5T_{2g}$, dicha transición define el valor del $10 Dq$. Lo anterior se representa en la figura II-28.

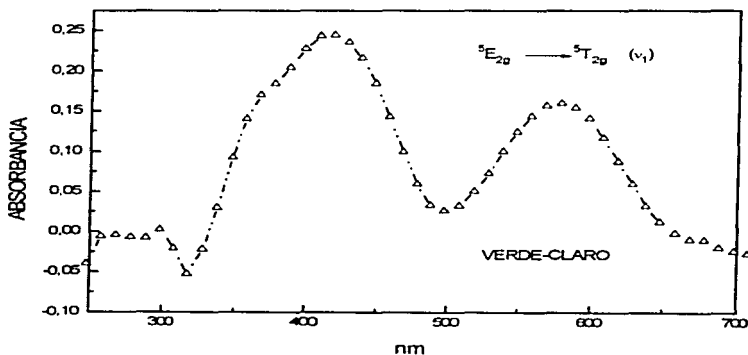


Figura II-28.- Espectro electrónico del compuesto verde-claro en estado sólido $[\text{H}_4\text{ciclám}]\text{CrCl}_6$

El máximo de absorción es de 576 nm el cual corresponde al $10 Dq$ con un valor de 215 kJ/mol.

Hasta el momento no es posible explicar la presencia de una banda más de la esperada, aunque en la literatura⁽⁶²⁾ se describe que los espectros de reflectancia difusa para compuestos hexacoordinados de Cr^{II} y en el caso de complejos ferromagnéticos contienen bandas puntiagudas a 630 nm y 530 nm.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Al tener un Cr^{2+} hexacoordinado en forma monomérica, se espera tener un efecto Jahn-Teller es decir dos aristas del octaedro se alargan dando como resultado un octaedro distorsionado (figura II-29a, b), provocando una variación en las distancias de enlace normal^{(45), (57), (62)}. En otras palabras el efecto Jahn-Teller es manifestado como una desviación de la simetría octaédrica.

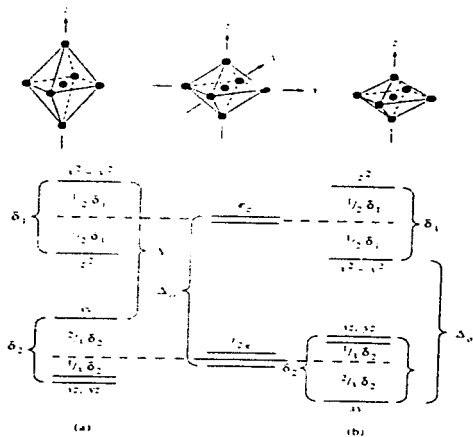


Figura II-29.- Diagrama de la energía de los orbitales para un campo octaédrico a) Los ligantes en z se alejan y b) los ligantes en z se acercan⁽⁴⁵⁾

En este trabajo se presenta el primer caso de un $\text{Cr}(\text{II})$ hexacoordinado de la forma monomérica, $[\text{CrCl}_6]^{4-}$, en donde el efecto Jahn-Teller encontrado es del tipo ilustrado en la figura II-29a.

También se obtuvo el momento magnético efectivo μ_{ef} , así como el *RPE* para este compuesto, los resultados se muestran a continuación.

II-7-5 MOMENTO MAGNÉTICO (μ_{ef})

En la literatura se describe la existencia de compuestos de Cr^{2+} con comportamiento ferromagnético o antiferromagnético según sea el caso, teniendo valores de μ_{ef} arriba de 4.87 MB para el comportamiento ferromagnético por ejemplo $[\text{H}_4\text{trien}][\text{CrCl}_6]^{62}$ con $\mu_{\text{ef}} = 5.33$ MB, mientras que si se tiene comportamiento antiferromagnético el μ_{ef} es inferior a 4.87 MB.

Para el polvo verde-claro $[\text{H}_4\text{ciclám}]\text{CrCl}_6$ el momento magnético efectivo calculado para un Cr^{2+} de alto espín es 4.87 MB, pero si el Cr^{2+} es de bajo espín se tiene un μ_{ef} de 2.86 MB. Experimentalmente encontramos un valor de 2.89 MB, dicho valor se ajusta para el segundo caso (Cr^{2+} bajo espín), aunque no se sabe con exactitud que tipo de comportamiento tiene nuestro compuesto.

En la literatura se informa de la existencia de compuestos con aniones de $[\text{CrCl}_6]^{4-}$, pero tales compuestos tiene la peculiaridad de formar unidades poliméricas 62 (figura II-30).

En este trabajo se muestra la posible existencia de la especie $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ en la forma monomérica (figura II-31)

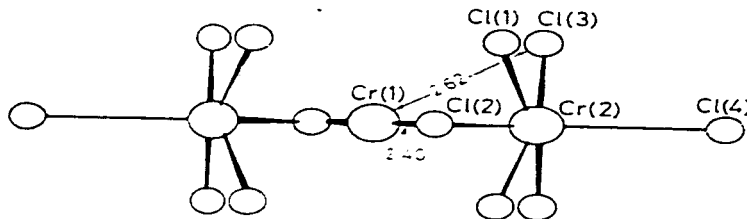


Figura II-30.- El anión trimérico del bis(dimetilamonio)tetraclorocromato (II) $[\text{NMe}_2\text{H}_2]_2[\text{CrCl}_6]^{62}$

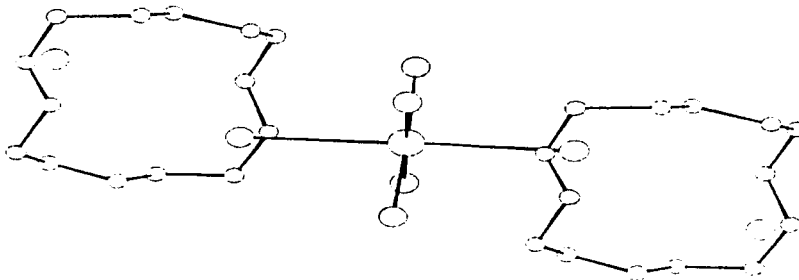


Figura II-31.- El anión monomérico $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ en el compuesto $[\text{H}_4\text{cyclam}]\text{CrCl}_6$

II-7-6 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRÓNICA (RPE)

La medición se realizó a 300 K y 77 K en banda X. Al analizar el RPE a 300 K para este compuesto observamos que el singulete aparece a una $g = 1.99$ y $H = 3480$ Gauss ($1\text{mT} = 10$ Gauss), indicando que se trata de un arreglo magnético con $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}$, el cual corresponde a un arreglo isotrópico, mientras que a 77 K aparece (figura II-32) una señal en $g = 1.99$ con $H = 3200$ Gauss, siendo esta última señal muy más intensa, por lo que se asigna a el nuevo compuesto a esta temperatura un arreglo isotrópico ya observado a temperatura ambiental.

El valor de g obtenido en este compuesto verde-claro se comparó con la g del isómero *trans* verde-oscuro, el cual también presenta un arreglo isotrópico, se observó una clara diferencia entre $g=1.93$ para el isómero *trans* verde-oscuro (*trans*- $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$) y el valor de $g=1.99$ para el compuesto verde-claro $[\text{H}_4\text{cyclam}][\text{CrCl}_6]$.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

La figura II-32 muestra el *RPE* a 300K y a 77 K que corresponde al compuesto $[H_4cicl_6][CrCl_6]$ verde-claro y como anteriormente se menciono la forma de la señal muestra que se trata de un arreglo isotrópico.

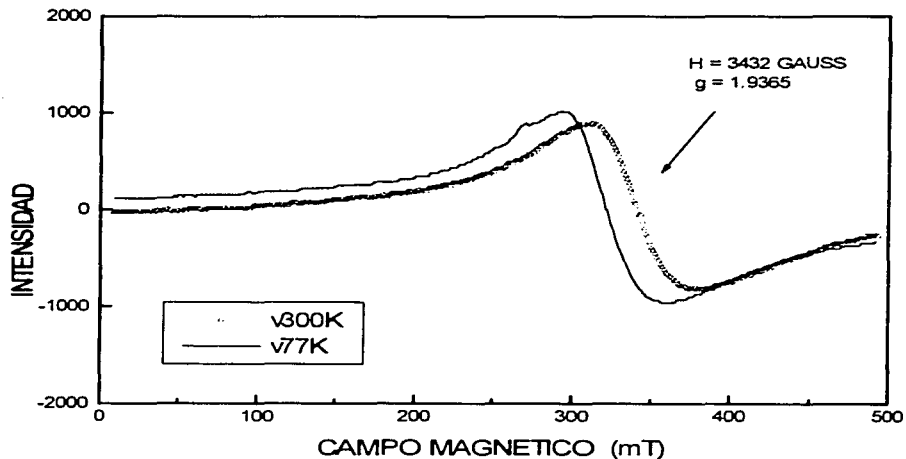


Figura II-32.- Espectro de *RPE* del al compuesto $[H_4cicl_6][CrCl_6]$ verde-claro (Δ) 300 K y (—) 77 K.

II-8 DICLORUROTETRACLOROZINCATO(II) DE 1,4,8,11-TETRAAZONIO CICLOTETRADECANO $[H_4ciclam]^{4+} ZnCl_4^{2-} 2Cl^-$.

La primera vez que obtuvimos este compuesto amarillo-claro fue de las aguas madres que se recolectaron de los productos obtenidos en la síntesis del isómero *trans* gris-rosáceo, en las cuales después de evaporarse el disolvente a temperatura ambiental durante 5 días observamos la formación de unos cristales amarillo-claro.

Posteriormente obtuvimos de nuevo este compuesto al evaporar el disolvente utilizado durante la síntesis del isómero *cis* ⁽³⁷⁾, el calentamiento fue muy brusco (se colocó directamente el vaso que contenía la solución, sobre la parrilla de calentamiento), es probable que parte del ligante ya coordinado al centro metálico (Cr^{3+}) se descoordinara protonándose cada nitrógeno y adquiriendo todo el ligante una carga de (4+) y como en el medio ácido hay Zn^{2+} , (subproducto de la oxidación del zinc en el amalgama Zn/Hg o bien de la solución etanólica de $ZnCl_2$), además de cloruros, entonces se forma en el medio acido-etanólico la sal protonada del ligante.

De los resultados del análisis elemental y con ayuda de los espectros de I.R encontramos que la fórmula mínima que se ajusta a los resultados es la que se asume la presencia de la sal del ligante: $[H_4ciclam]^{4+}$ y dos contra aniones; un tetraclozincato y dos cloruros, que en conjunto estos dos últimos producen una carga neta de (-4). Posteriormente por difracción de rayos-X encontramos la estructura y fórmula mínima del compuesto $[H_4ciclam]^{4+} ZnCl_4^{2-} 2Cl^-$.

Posteriormente se diseñó una técnica para la síntesis de este compuesto la metodología es tal y como se describe en la parte experimental.

El rendimiento obtenido es del 6%. La caracterización se efectuó por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, ultravioleta-visible, rayos-X, absorción atómica, momento magnético efectivo (μ_{ef}) y resonancia paramagnética electrónica (RPE).

II. RESULTADOS Y DISCUSION

II-8-1 ANÁLISIS ELEMENTAL

El polvo amarillo-claro obtenido se lavó con varias porciones de acetona anhidra y se seco al vacío. El sólido resultante se utilizó para cada uno de los análisis que a continuación se presentan.

Por análisis elemental se obtuvieron los % de C, H y N los cuales se compararon con los previamente calculados en base a la fórmula mínima $C_{10}H_{28}N_4Cl_6Zn$, tales resultados son: $C_{10}H_{28}N_4Cl_6Zn$ calculado C, 24.8; H, 5.9; N, 11.6. obtenido C, 26.8; H, 6.7; N, 11.8%.

Además del análisis elemental dentro de la caracterización también utilizamos la espectroscopía de infrarrojo, los resultados se muestran en II-8-2.

II-8-2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Al comparar las bandas características en cm^{-1} que se asignan al sólido amarillo $[H_4ciclám] ZnCl_4 \cdot 2Cl^-$, éstas se encuentran desplazadas hacia la derecha de las asignadas al *ciclám* (figura II-33a del compuesto nuevo y II-33b del *ciclám*), pues por ejemplo las dos bandas que se localizan en 3124 y 3082 cm^{-1} que son asignadas a vibraciones de alargamiento de la amina N-H se encuentran desplazadas de las bandas asignadas al *ciclám*, las cuales se encuentran a 3268 y 3184 cm^{-1} respectivamente. Además la banda de deformación N-H en 1576 cm^{-1} es muy intensa la cual muestra una vibración típica de las aminas protonadas, esto da indicios de la formación del nuevo compuesto (tabla II-13).

Tabla II-13
Asignación de las señales en IR para el compuesto $[H_4ciclám]ZnCl_4 \cdot 2Cl^-$

	ν_{alarg} N-H	ν_{def} N-H	ν_{sim} N-H	ν_{sim} CH ₂
<i>ciclám</i> ⁽⁵⁷⁾	3268, 3184	-----	894, 882	832
$[H_4ciclám] ZnCl_4 \cdot 2Cl^-$	3124, 3082	1576	898, 868	826

II. RESULTADOS Y DISCUSION

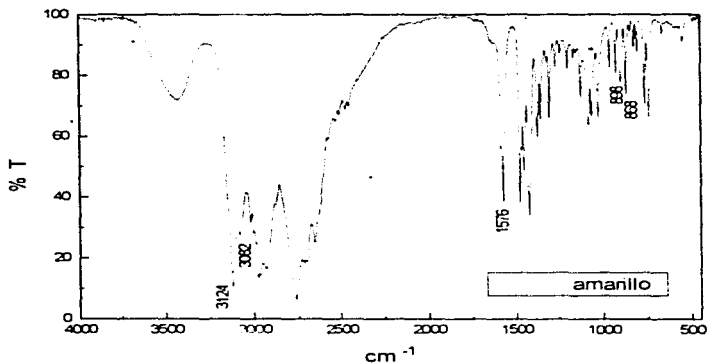


Figura II-33a.- Espectro de IR en KBr del compuesto amarillo ($[H_2ciclam]^{2+} ZnCl_4^{2-} \cdot 2Cl^-$).

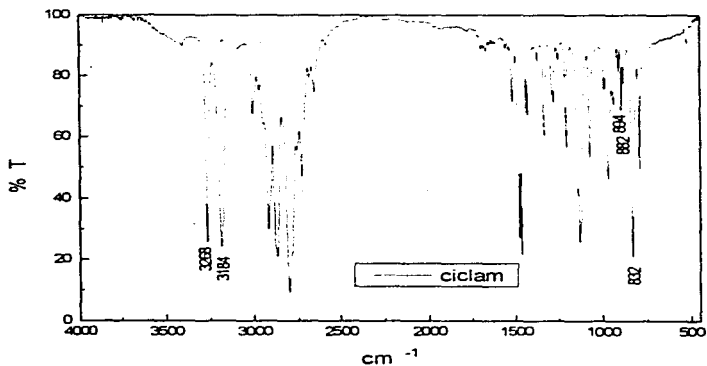


Figura II-33b.- Espectro de IR en KBr del *ciclam*

Con los resultados de análisis elemental y de la espectroscopía de infrarrojo es difícil asignar con toda certeza la fórmula mínima que corresponde al sólido amarillo-claro, por lo que se aprovecho la facilidad que presenta el compuesto para cristalizar y así obtuvimos cristales los cuales permitieron por difracción rayos-X conocer la estructura, los resultados se muestran II-8-3.

II-8-3 RAYOS X

De la difracción de rayos-X para el compuesto se determina la estructura (figuras II-34 y II-35). A continuación se presentan algunos de los datos cristalográficos obtenidos para el compuesto:

Sistema de cristal	prisma cuadrado
Grupo espacial	P-1
Tamaño de cristal	0.20 × 0.30 × 0.31 mm
a (Å)	7.3814 (3)
b (Å)	8.0903 (4)
c (Å)	17.0739 (8)
α (°)	84.146 (4)
β (°)	85.402 (4)
γ (°)	77.704 (4)
V (Å ³)	989.23 (8)
ρ (calc) g cm ⁻³	1.62
λ (Å)	0.71069
μ (mm ⁻¹)	2.09
fw (g / mol)	482.46

II. RESULTADOS Y DISCUSION

La estructura de rayos-X muestra que se trata de la sal protonada del *ciclám* (1,4,8,11-tetraazaciclodecane) con una carga de 4+, que tiene como anión dos cloruros y un tetraclorozincato. Dicha estructura de rayos-X se presenta en las figuras II-34 y II-35.

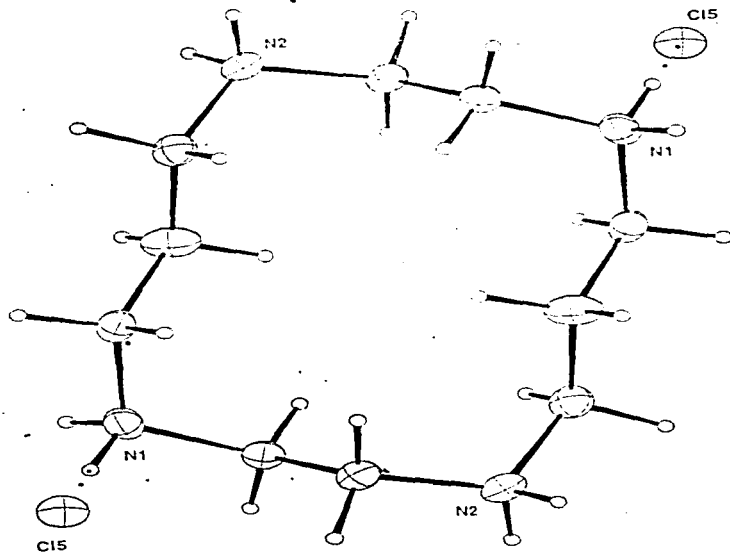


Figura II-34.- Vista en perspectiva del [H₄cyclam]⁴⁺ ZnCl₄²⁻ 2Cl⁻.

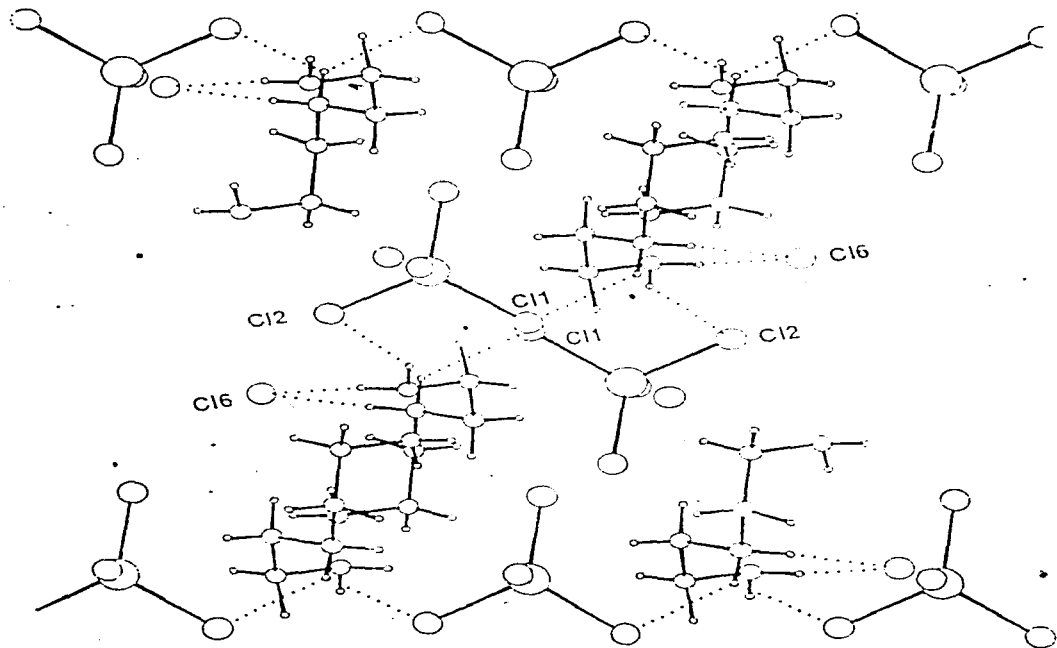


Figura II-35
Diagrama de empaquetamiento cristalino del $[H_4ciclám]ZnCl_4 \cdot 2Cl^-$.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Los parámetros de ángulos y longitudes de enlace encontrados para la elucidación de la estructura molecular del compuesto se muestran en las siguientes tablas.

Tabla II-14
Ángulos de enlace (°)

CL(1) - ZN(1) - CL(2)	103.59(2)
CL(2) - ZN(1) - CL(3)	117.15(2)
CL(2) - ZN(1) - CL(4)	106.13(2)
C(1) - N(1) - C(5)	116.3(2)
N(1) - C(1) - C(2)	110.5(2)
N(2) - C(3) - C(4)	113.0(2)
N(1) - C(5) - C(4)	113.0(2)
N(3) - C(6) - C(7)	114.0(2)
C(7) - N(4) - C(8)	115.5(2)
N(4) - C(8) - C(9)	114.4(2)
N(3) - C(10) - C(9)	112.6(2)
CL(1) - ZN(1) - CL(3)	109.68(2)
CL(1) - ZN(1) - CL(4)	113.06(2)
CL(3) - ZN(1) - CL(4)	107.35(2)
C(2) - N(2) - C(3)	117.3(2)
N(2) - C(2) - C(1)	110.8(2)
C(3) - C(4) - C(5)	108.6(2)
C(6) - N(3) - C(10)	114.9(2)
N(4) - C(7) - C(6)	113.2(2)
C(8) - C(9) - C(10)	113.3(2)

ESTA TESIS NO DEBE
SAIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla II-15
Distancias de enlace (Å)

ZN(1) - CL(1)	2.3081(6)
ZN(1) - CL(3)	2.2381(6)
N(1) - C(1)	1.499(3)
N(2) - C(2)	1.495(3)
C(1) - C(2)	1.512(3)
C(4) - C(5)	1.509(3)
N(3) - C(6)	1.502(3)
N(4) - C(7)	1.495(3)
C(6) - C(7)	1.514(3)
C(9) - C(10)	1.509(3)
ZN(1) - CL(2)	2.2830(6)
ZN(1) - CL(4)	2.2647(6)
N(1) - C(5)	1.500(3)
N(2) - C(3)	1.505(3)
C(3) - C(4)	1.510(3)
N(3) - C(10)	1.481(3)
N(4) - C(8)	1.512(3)
C(8) - C(9)	1.514(3)

La sal del *cicl*am protonada ya se encuentra reportada en la literatura⁽⁶³⁾ pero está descrita de la siguiente manera $[H_4\text{cyclam}]^{4+} \text{ReCl}_6^{2-} 2\text{Cl}^- 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. En nuestro caso se trata también de la sal del *cicl*am con un arreglo de la siguiente forma $[H_4\text{cicl}am]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} 2\text{Cl}^-$ de color amarillo-claro.

Con los estudios de análisis elemental e infrarrojo empezamos a describir la fórmula mínima que presentaba el sólido amarillo-claro. Por difracción de rayos-X pudimos conocer la fórmula mínima ($[H_4\text{cicl}am]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} 2\text{Cl}^-$), además de la estructura para el nuevo compuesto amarillo-claro.

A continuación se presenta el espectro electrónico en estado sólido para este nuevo compuesto $[H_4\text{cicl}am]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} 2\text{Cl}^-$.

II-8-4 ESPECTRO ELECTRÓNICO

En el espectro electrónico se obtienen dos bandas en la región del espectro visible. Se sabe que el centro metálico es Zn^{2+} , es decir, se está hablando de un metal de transición con 10 electrones en el orbital d , esto significa que todos los electrones están apareados, por lo que se espera que no haya transición alguna ⁽⁴⁵⁾.

En principio se esperaría que el compuesto fuera blanco, pero no es así ya que el color que se obtiene es amarillo. Con los resultados hasta ahora presentados es posible preponer que el color del compuesto es debido a la presencia de impurezas de cromo (III), y ahora si es posible explicar la existencia de las bandas de absorción en el espectro electrónico (figura II-36), pues éstas pueden asignarse a transiciones electrónicas de los electrones desapareados del cromo (III).

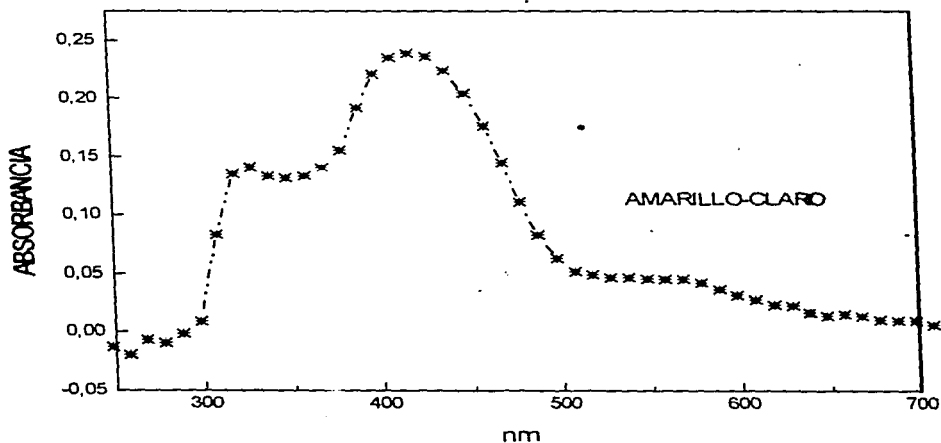


Figura II-36.-Espectro electrónico de absorción en estado sólido del compuesto $[H_4ciclám]^{4+} ZnCl_4^{2-} \cdot 2Cl^-$.

II. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Si es que hay iones cromo atrapados dentro de la red cristalina, ahora nos surge la inquietud de saber que cantidad de estos iones y en que forma se encuentran. En un estudio cualitativo de absorción atómica nosotros encontramos los resultados que a continuación se muestran.

ABSORCIÓN ATÓMICA

El resultado obtenido a través del uso de esta técnica muestra que la cantidad de cromo presente en el compuesto es <0.5 mg/L, mientras que de cinc se tiene 55 mg/L, es decir, por un átomo de cinc se tiene aproximadamente 0.00909 átomos de cromo.

Con una cantidad tan pequeña de cromo en la muestra se explica la causa de porque no fue detectado en la difracción de rayos-X. A continuación se presentan los resultados que se tienen en la medición de momento magnético efectivo, así como en *RPE*.

II-8-5 MOMENTO MAGNETICO

El compuesto tiene un centro metálico que no tiene electrones desapareados, por lo que se espera que no haya respuesta en medición del momento magnético efectivo, pero si tomamos en cuenta que se tiene impurezas de iones cromo (III), si se espera una respuesta magnética positiva.

La medición del momento magnético efectivo en estado sólido se realizó a temperatura ambiental (tabla II-16) (24 °C) en una balanza de magnética que emplea el método modificado de Evans^{(44),(45)}, se hicieron las correcciones diamagnéticas, utilizando las constantes de Pascal⁽⁶⁴⁾. El intervalo de error fue bajo ya que la altura de empaque de la muestra en el capilar alcanzo a medir 1.46 cm, muy cercano a la altura que se recomienda (1.5 cm).

II. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla II-16
Momento y susceptibilidad magnética del compuesto obtenido y de Cr^{3+} (45)

	No. de electrones desapareados	μ_{ef} calculado (MB)	μ_{ef} experimental (MB)	χ_M calculada (mol^{-1})	χ_M experimental (mol^{-1})
$[\text{H}_4\text{ciclam}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} \cdot 2\text{Cl}^-$	0	0.0	1.68	0.0	0.00118
Cr^{3+}	3	3.88	3.86	0.006	0.006

El resultado de 1.68 M.B nos habla de que si en realidad en el compuesto hay electrones desapareados los cuales están dando una respuesta en el momento que se somete a un campo magnético externo. Tomando en cuenta que es posible la presencia de impurezas de cromo (III) en el compuesto, es entonces explicable la respuesta magnética de 1.69 MB que se tiene.

El valor de 1.68 MB es muy inferior a los 3.88 MB que en teoría se asignan a un $\text{Cr}^{3+} d^3$, pero para una muestra de cromo (III) diluida magnéticamente en una matriz inerte ($[\text{H}_4\text{ciclam}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} \cdot 2\text{Cl}^-$), es aceptable el resultado.

II-8-6 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

El espectro de RPE para este compuesto en polvo fue obtenido en banda X a temperatura ambiental (300 K) y a la temperatura del nitrógeno líquido 77 K.

Al tener el compuesto $[\text{H}_4\text{ciclam}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} \cdot 2\text{Cl}^-$, se espera que en el RPE no haya señal, pero recordemos que en el espectro electrónico así como por susceptibilidad magnética, se ha detectado que el compuesto muestra un paramagnetismo debido quizás a la presencia de impurezas de cromo paramagnético.

Al comparar los espectros de RPE del $[\text{H}_4\text{ciclam}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} \cdot 2\text{Cl}^-$, (figura II-37), el determinado a la temperatura del nitrógeno líquido muestra dos señales, la primera señal localizada a una $g=2.3861$ con un $H = 267$ mT y otra señal que a una $g=2.0776$ con $H = 296$ mT. Por la forma que presentan las dos señales es posible entonces decir que el compuesto amarillo-claro a la temperatura del nitrógeno líquido, muestra comportamiento del tipo axial.

II. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La separación bien definida entre las dos señales para este compuesto nos está indicando que se trata de un compuesto que está diluido magnéticamente en una matriz inerte de $[\text{H}_4\text{ciclám}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} 2\text{Cl}^-$, una vez más se apoya la existencia de impurezas de cromo paramagnético en el compuesto.

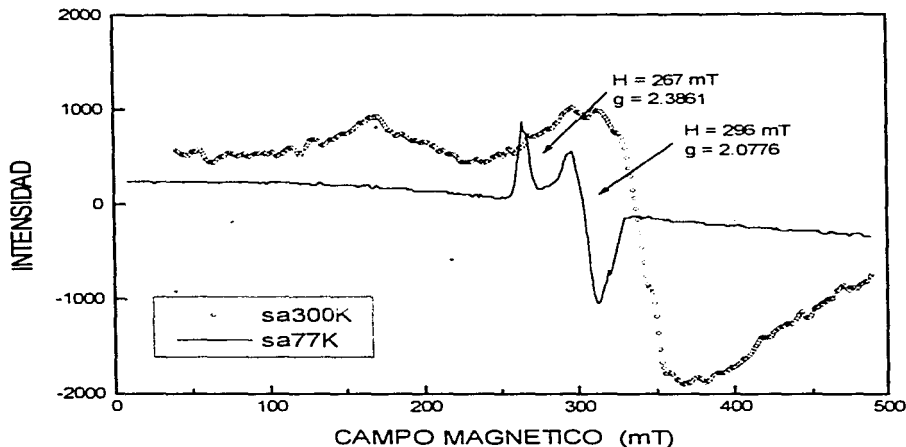


Figura II-37.- Espectro de RPE a (Δ) 300 K y (—) 77K del compuesto $[\text{H}_4\text{ciclám}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} 2\text{Cl}^-$.

Dentro de esta discusión se menciona que se tiene la presencia de impurezas de iones cromo paramagnético, por absorción atómica se demuestra que hay menos de 0.5 mg/L de cromo en la muestra, lo cual está en acuerdo con los resultados de las demás mediciones realizadas, es entonces posible afirmar la presencia de cromo paramagnético en el compuesto $[\text{H}_4\text{ciclám}]^{4+} \text{ZnCl}_4^{2-} 2\text{Cl}^-$ amarillo claro.

Hasta ahora no se sabe en que forma se encuentra dicho cromo ya sea como cromo (III) o como cromo (II).

CAPITULO III

CONCLUSIONES

- Se encontró una técnica nueva que permitió sintetizar al isómero *cis* con un alto rendimiento y en forma más sencilla y directa.
- Los espectros de *RPE* en banda X a 300 y 77 K de cada uno de los isómeros muestran claras diferencias, pues en los isómeros *cis-RRR-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl* púrpura y *trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl* gris-rosáceo se tiene un arreglo axial con diferentes valores de $g_{||}$ y g_{\perp} , mientras que el *trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄* verde-oscuro muestra un arreglo isotrópico, con lo cual se concluye que existen diferencias magnéticas en los tres isómeros.
- El momento magnético de 4.86 M.B en el *trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄* y su estudio magnético en función de la temperatura reflejan claramente la existencia de un electrón extra en este isómero.
- En la dilución magnética el *RPE* en banda X del *trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄* verde-oscuro muestra existencia de una señal alrededor de una $g = 2.004$, siendo este valor típico de un electrón alejado del centro metálico, pudiendo tener forma de radical libre, por lo que este resultado es consistente con el momento magnético de 4.86 M.B, así como con la medición de *RPE* en banda Q para este compuesto. Por lo que se concluye que la $g = 2.004$ corresponde a un radical libre.

- Se encontraron las condiciones de isomerización del compuesto *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl al *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄ y se estableció la isomerización la cual depende fuertemente de la cantidad de ZnCl₂.

- Los resultados del estudio teórico tipo *AB-INITIO* muestran que el electrón tiene la probabilidad de estar localizado sobre uno de los átomos de nitrógeno del macrociclo en el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄.

-Se aisló un nuevo compuesto [H₄*ciclam*]CrCl₆ el cual muestra un efecto Jahn-Teller pronunciado, es decir presenta una distorsión tetragonal, lo cual es consistente con el análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas para este compuesto, y parece ser el primer monómero [CrCl₆]⁴⁻ reportado en la literatura.

- Se aisló un nuevo compuesto [H₄*ciclam*]⁴⁺ZnCl₄²⁻·2Cl⁻ en donde el ZnCl₄²⁻ es estabilizado como anión en la sal del ligante.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Para los compuestos se realizaron los estudios de análisis elemental, infrarrojo (IR) ultravioleta-visible, rayos-X (en algunos casos), absorción atómica (en un sólo caso), susceptibilidad magnética (χ) y resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Después de realizar la síntesis de los compuestos se procedió a la caracterización cada uno de ellos empleando las técnicas analíticas convencionales. La realización de algunas determinaciones magnéticas sirvieron de auxiliar en la búsqueda de las causas del fotocromismo incrementado en el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄.

TECNICAS EMPLEADAS

Análisis cuantitativo

Carbono, hidrógeno y nitrógeno las muestras de cada compuesto se enviaron para su determinación al laboratorio de microanálisis, en el departamento de Química en el University College of London.

Mediciones Físicas

Espectro de absorción electrónico

Los espectros de ultravioleta y visible de cada compuesto se determinaron en estado sólido por reflectancia difusa en un Cary 5E uv-vis-NIR Spectrophotometer DEPg Q. Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

Espectro de absorción infrarrojo

Los espectros infrarrojo se corrieron en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, sobre pastillas de KBr y pastilla de polietileno. Se empleó el siguiente equipo:

Infrarrojo Perkin-Elmer Modelo 1320 DEPg, Facultad de Química, UNAM.

para el infrarrojo lejano FTIR Nicolet modelo 740 DEPg Q. Inorgánica y Nuclear,

Facultad de Química, UNAM.

Difracción de rayos-X

Para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄ café-verdoso obtenido a través de la **isomerización *trans* gris-rosáceo** \longrightarrow ***trans* verde-oscuro**, las dimensiones de las celdas cristalográficas se obtuvieron a temperatura ambiente (293 K) en un difractor Siemens P4/PC, empleando radiación gráfito-cromatizada de Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)

En los compuestos [H₄*ciclam*]CrCl₆ y [H₄*ciclam*]⁴⁺ ZnCl₄²⁻ 2Cl⁻, la determinación se realizó en un difractor CAD4-Enraf-Nonius, empleando radiación gráfito-cromatizada de Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$).

Propiedades Magnéticas

Para las mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiental se utilizó una balanza de susceptibilidad magnética de la división Johnson Matthey.

Medidas de la susceptibilidad magnética a temperatura variable se realizaron en un sistema SQUID de IIM de la UNAM, que permite medir la susceptibilidad a temperaturas cerca de 0 K.

Resonancia paramagnética electrónica

Las mediciones de *RPE* de las muestras policristalinas se llevan a cabo en banda X (9.45 GHz) en un Espectrómetro JEOL JES serie SX, con dispositivo de temperatura variable controlado exteriormente por una Work Station HP-6000 mediante el software Esprit-425 desarrollado por JEOL Company usando una frecuencia de modulación de 100 KHz. y un barrido de campo de 0 a 1000 Teslas (de 0 a 10 000 Gauss).

Las diluciones magnéticas se prepararon pesando 0.020g del *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, éste se disuelve en 10ml de metanol anhidro, a la disolución resultante se le adiciona lentamente 0.50 g del compuesto *trans*-RSSR-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl, se homogeniza la disolución y se deja cristalizar lentamente a la temperatura ambiental. Lo mismo se realizó para la muestra del isómero *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄.

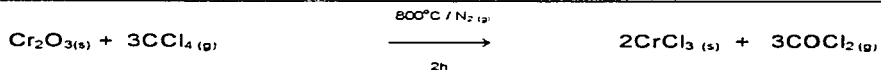
IV-1 SINTESIS DEL CLORURO DE CROMO ANHIDRO CrCl_3

Se colocan 1.5 g de Cr_2O_3 (polvo verde) en medio de un tubo de cuarzo⁽⁵⁵⁾. En un matraz de dos bocas se colocan 120 ml de CCl_4 , se burbujea nitrógeno en una de las bocas del matraz y se inicia el calentamiento controlado con una mantilla de calentamiento y un reostato, también se inicia el calentamiento en el horno donde se encuentra contenido el tubo de cuarzo.

Se regula la temperatura del matraz cuando se ha alcanzado la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono (aprox. 76°C), empieza a fluir el vapor de CCl_4 a través del tubo de cuarzo donde está la muestra de óxido de cromo, la temperatura del horno debe estar alrededor de los 800°C (registrada con un termo-par). Se forman unas hojuelas violeta en la parte fría del tubo de cuarzo (Es importante tener cuidado de no dejar llenar el tubo de cuarzo con CrCl_3 sublimado, puede taparse el tubo lo cual aumenta la cantidad de gas de COCl_2 , el cual es extremadamente tóxico.

Después de 8 horas se observa que es muy poca la formación de CrCl_3 , se detiene la reacción, se deja enfriar y se pesa el residuo de Cr_2O_3 que no reaccionó. Se calcula el rendimiento (2.8 g).

Reacción



IV-2 SÍNTESIS DEL CLORURO DE CIS-DICLOROCICLAMCROMO(III)

cis RRRR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl

Se disuelven 0.74 g de *ciclam* en 150 ml de metanol previamente secado en malla molecular y se colocan en el matraz de bola. Dentro del dedal del Soxhlet se colocan 0.50 g de cloruro de cromo anhidro (CrCl₃), junto con 1cm³ de una amalgama de Zn/Hg⁽⁵⁶⁾. Se purga el aparato (figura IV-1) con nitrógeno haciendo vacío en cada caso (mínimo tres veces). Teniendo la atm. de nitrógeno se inicia el calentamiento hasta alcanzar un reflujo constante del metanol.

En la primera extracción se obtiene una solución con una tonalidad gris-verde (aprox. 1 h. después de iniciado el calentamiento), con un precipitado gris, a medida que aumenta el número de extracciones la solución se torna púrpura y el precipitado es morado, ya terminadas las extracciones (1 hora) se deja en reflujo durante 8 horas. Se deja enfriar y se destapa al aire. Se filtra el precipitado (isómero *cis* color púrpura).

A la solución se le adiciona un poco de LiCl y se concentra hasta aproximadamente 25 ml, se adiciona 25 ml de acetona y se vuelve a concentrar a la mitad de su volumen, se filtra el precipitado y se lava con metanol, quedando en el embudo de filtración un sólido color púrpura, el cual, se junta con la cosecha anterior y se recrystaliza de HCl 0.2 N, se filtra el sólido formado que corresponde al compuesto *cis*⁽³⁷⁾ y se seca con una mezcla de acetona/éter, se pesa y se calcula el rendimiento (0.80 g). La solución resultante se concentra hasta obtener un sólido gris, el cual se recrystaliza de HCl 1 N y se seca con una mezcla de acetona/éter, se pesa y se calcula el rendimiento (0.15 g de *cis*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl).

Reacción

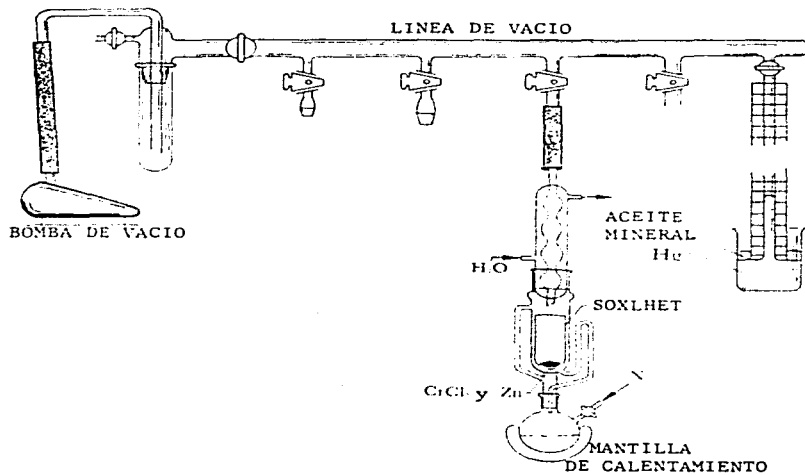
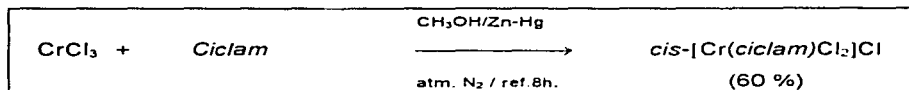


Figura IV-1.-Aparato utilizado en la síntesis de los isómeros *cis* púrpura y *trans* gris-rosáceo del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$

IV-3

SÍNTESIS DEL CLORURO DE TRANS-DICLOROCICLAMCROMO(III)

Se colocan 0.50 g de cloruro de cromo anhidro CrCl_3 con 1 cm^3 de un amalgama de Zn/Hg dentro del dedal del Soxhlet. Por otro lado en un matraz de 250 ml se colocan 0.74 g *ciclam* disuelto en 120 ml de etanol (Merck), (seco en malla molecular). El aparato (figura IV-1) es purgado con nitrógeno, haciendo vacío en cada caso (mínimo 3 veces). Se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente. Cuando la solución con las extracciones del cloruro de cromo del Soxhlet, cae en el matraz de bola, se observa la formación de una solución morado-verdoso. Terminadas las extracciones (1 hora), la solución del matraz se torna morado-oscuro además se observa la presencia de un precipitado morado.

La mezcla de reacción se deja en reflujo durante 12 horas, cuidando que se mantenga la atmósfera de nitrógeno. Se deja enfriar y se abre el matraz bola al aire. Se coloca una pizca de LiCl y sin filtrar se lleva la solución a sequedad en el rotavapor y el sólido formado se recrystaliza de HCl 1 N.

Las agujas gris-rosáceo formadas que se forman se filtran al vacío; se concentra un poco más la solución (Nota: calentar suavemente en baño de vapor), se filtra el sólido gris formado (de ser necesario se sigue concentrando la solución para obtener otra cosecha).

Se juntan todas las cosechas, se lavan con metanol anhidro frío, y se aísla el polvo gris-rosáceo, se seca al vacío y pesan 0.81 g de *trans*- $[\text{Cr}(\textit{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ⁽³⁵⁾.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Por análisis elemental se encontraron los siguientes resultados: $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Cr}$: calculado; C, 33.6; H, 6.7; N, 15.6 obtenido; C, 33.5; H, 6.75; N, 16.1%).

IV-4 SÍNTESIS DEL TETRACLOROZINCATO DE TRANS-DICLORO CICLAMCROMO(III) $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$

Se colocan 0.25 g de cloruro de cromo anhidro $CrCl_3$, aproximadamente 1cm^3 de un amalgama de Zn/Hg dentro de un matraz de 250 ml y se adiciona 0.37 g *ciclam* disuelto en 75 ml de metanol (I.Larck), (seco, malla molecular). El matraz se conecta a un refrigerante de agua, posteriormente es purgado con nitrógeno, haciendo vacío en cada caso (mínimo 3 veces). En la atmósfera, se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente. Después de 30 minutos en el matraz, se observa la formación de una solución morado-verdoso, esta solución 2 horas después se torna morado-oscuro, con la presencia de un precipitado.

La mezcla de reacción se deja en reflujo durante 4 horas, cuidando que se mantenga la atmósfera de nitrógeno. Terminado el tiempo de reacción se deja enfriar y se abre el matraz al aire se decanta para retirar parte el amalgama de Zn-Hg. Se filtra el precipitado (isómero *cis*-púrpura), la solución se concentra a sequedad en el matraz del rotavapor, el sólido se recristaliza de HCl 1 N.

El polvo verde-oscuro se seca al vacío y pesan (0.15 g de $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$, ⁽²⁵⁾). El rendimiento es del 10%.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Por análisis elemental se encontraron los siguientes resultados: $C_{20}H_{48}N_8Cl_8Cr_2Zn$ calc. C, 28.1; H, 5.6; N, 13.1. obt. . C, 27.6; H, 5.8; N, 11.8%.

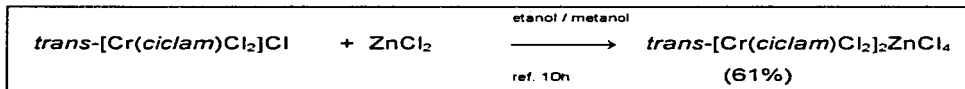
ISOMERIZACION

IV-5 TRANS GRIS-ROSACEO \longrightarrow TRANS VERDE-OSCURO

0.35 g de cloruro de *trans*-dicloro(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) cromo (III) se disuelven en un volumen de 50 ml de etanol-metanol (3:1), se añaden 5 ml de una solución etanólica de $ZnCl_2$ (30 g / 50 ml), se agita y se calienta a reflujo durante 10 h.

Terminado el tiempo de calentamiento se concentra la solución a 20 ml, se agregan 20 ml de acetona y se vuelve a concentrar a la mitad de volumen. El precipitado café-rosáceo se filtra y se recristaliza de HCl 1 N, obteniéndose unas agujas verde-oscuras las cuales se secan con etanol anhidro (0.24 g) que corresponden al isómero *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄ ⁽³⁶⁾.

Reacción



**IV-6 HEXACLOROCROMATO (II) DE 1,4,8,11-TETRAAZONIOCICLO
TETRADECANO $[H_4ciclam]^{4+} CrCl_6^{4-}$.**

La técnica a través de la cual se obtiene un polvo verde-claro fue la descrita en la literatura ⁽³⁶⁾ para la obtención del *trans*- $[Cr(ciclam)_2]Cl$, con las siguientes modificaciones:

- En la fabricación del Soxhlet se hace una modificación en el capilar
- No se realizó vacío en el aparato, sólo se purgo con nitrógeno.
- Inicia el calentamiento lentamente, tarda aproximadamente 2 horas en alcanzarse el reflujo.
- La solución del cloruro de cromo ($CrCl_3$) pasa al matraz en una sola extracción.
- La evaporación del disolvente fue directa en la parrilla y en cada caso es a sequedad.
- Tiempo de reacción 3 horas.

Se intentó obtener varias ocasiones este polvo verde-claro, pero hasta ahora sólo una vez se ha obtenido.

ANALISIS ELEMENTAL

Los resultados del análisis elemental son los siguientes: $C_{10}H_{28}N_4Cl_6Cr$ calculado: C, 25.6; H, 6.2; N, 11.9%. obtenido: C, 25.3; H, 5.9; N, 11.6%.)

IV-7 SINTESIS DE DICLORUROTETRACLOROZINCATO(II) DE
1,4,8,11-TETRAAZONIOCICLOTETRADECANO $[H_4ciclam]^{4+} ZnCl_4^{2-} 2Cl^-$,

0.15 g de cloruro de *cis*-dicloro(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) cromo (III) y 0.15 g de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*ciclam*) se disuelven en 20 ml de etanol, se adicionan 20 ml de HCl 1 N y se añaden 5 ml de una solución etanólica de $ZnCl_2$ (30 g / 50 ml), se calienta directamente en la parrilla a ebullición durante 24 horas. Se deja enfriar, se filtra el precipitado púrpura, este se lava con metanol caliente y la solución resultante se concentra a la mitad de su volumen, se enfría en hielo y el precipitado formado se filtra, obteniéndose un sólido *amarillo-claro*, el cual se lava con etanol/éter, obteniéndose 0.050 g.

Los cristales *amarillo-claro*, son analizados por difracción de rayos X y se obtiene la estructura. Los resultados de análisis elemental son: $C_{10}H_{28}N_4Cl_6Zn$ calc. C, 24.8; H, 5.9; N, 11.6. obt. C, 26.8; H, 6.7; N, 11.8%.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kurt Nassau, *Scientific American* **51**, 54-72 (1980).
- 2.- Heinz Dürr, Henri Bouas-Laurent, *Photochromism Molecules and Systems* Elsevier Netherlands 7-13 (1990).
- 3.- R. Dessauer, J.P. Paris, *Advances in Photochemistry*, Interscience, New York, Vol. 1 275 (1963).
- 4.- R.G. Norrish, G. Porter, *Nature*, London **80** 882 (1968).
5. Bignozzi C.A., Roffia S., Scandola F., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2644 (1985).
6. Bignozzi C.A., Roffia S., Scandola F., *Inorg. Chem.*, **27**, 408 (1988).
7. Curtis J.C., Bernstein J.S., Meyer T.J. *Inorg. Chem.*, **24**, 385 (1985).
8. Meyer T.J. *In Supramolecular Photochemistry*, De. Reidel. The Netherlands, p. 103 (1987).
9. Creutz C., Kroger P., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5442 (1979).
10. Katz N.E., Creutz C. Sutin N. *Inorg. Chem.*, **27**, 1687 (1988).
11. Kane-Maguire, N.A.P., Allen M.M. Heatherington A.L. *Inorg. Chem.*, **22**, 3851 (1983).
12. Bignozzi C.A., Bortolini O., Chiorboli C., Indelli M.T., Rampi A. Scandola F., *Inorg. Chem.*, **31**, 172-177 (1992).
13. Taylor D.L., Waggoner A.S., Murphy R.F., *Applications of Fluorescence in Biomedical Science*, Ed. Liss Inc., New York 1984.
14. N.A.P., Kane-Maguire, J. A. Bennett, and P.K. Miller, *Inorg. Chem.*, **22**, 692, 2972 (1983).
15. Presented in part at the 183rd National Meeting of the American Chemical Society, Las Vegas, NY, March 1982..
16. G.B. Porter *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Ed Wiley , New York 1975.
17. Kane-Maguire, G.M. Clonts, *Inorg. Chim. Acta* **44** L157 (1980).
18. M.E.Sosa-Torres, et a, *Investigación sobre la química de coordinación de compuestos macrocíclicos* presentado en la Academia Mexicana de Química Inorgánica (1994).
19. L.F. Lindoy *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* Cambridge University Press 1-5 (1990).
20. Melson G.A. *Coord. Chem. Of Macrocyclic Comp.* Plenum Press NY, 1979.

21. Lindoy, L.F. *The Chem. Of Macrocyclic Ligand Complex*, Cambridge University Press, UK 1989.
22. House, D.A. and McVee, V., *Inorg. Chem.*, **23** 4237 (1984).
23. Bosnich, B. Poon, C.K. and Tobe, M.L., *Inorg. Chem.*, **4**, 1102 (1965).
24. Poon, C.K. and Tobe, M.L., *J. Chem. Soc.*, (A), 1549 (1968).
25. Walker, D.D. and Taube, H., *Inorg. Chem.*, **20** 2828 (1981).
- 26.- Bonish B., Tobe M.L., Webb G.A., *Inorg. Chem.*, **4** 1109 (1965).
- 27.- M. E. Sosa T., R. A.Toscano *Acta Cryst. enviada* (1996).
28. Bang, O., Engberg, A., Rasmussen. *Proc. Symp. Coord. Chem.*, 3rd, **1**, 63 (1970).
29. Lai, T.F. and Poon, C.K. *Inorg. Chem.*, **15**, 1562 (1976).
- 30.- Donald A. House, Vickie McKee, *Inorg. Chem.*, **23** 4237 (1984).
31. Forsellini, E., Parasassi, T., Bombieri, G., Tobe, M.L. and Sosa-Torres, M.E., *Acta Cryst.*, **C42**, 563 (1986).
32. Cooksey, C.J. and Tobe, M.L. *Inorg. Chem.*, **17**, 1558 (1978).
33. Poon, C.K., *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 322, (1971).
34. Poon, C.K. and Pun, K.C., *Inorg. Chem.*, **19**, 568 (1980).
35. Martha E. Sosa T and Martin L. Tobe *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **427** (1986).
36. Flores-Velez. L.M., Sosa.Rivadeneira J.J., Sosa-Torres M.E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3243, (1991).
37. Ferguson J., and Tobe M.L., *Inorg. Chim. Acta* **4:1** 109 (1970).
- 38.- Sosa-Torres, M.E., et al., "V Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XIII Congreso Mexicano de Química Inorgánica" Saltillo Coah. México, Abril 1995.
- 39.- En nuestro grupo de trabajo se busca la explicación de tal propiedad, haciendo un estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas.
- 40.- D. D. Walter and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **20**, 2828 (1981).
41. J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).
42. Gerloch M. *Magnetism and Ligand-Field Analysis*, Cambridge University, NY 1983.
- 43.- Roman Joyner, Jhonson Matthey *Chemical Equipment Division York Way Herts*, SC785H. England.
- 44.- Oliver Kahn *Molecular magnetism* VCH Publishers, inc 9 (1993).
45. Huheey E. J., Keiter A.E., Keiter L.R. *Inorganic Chemistry*, 437,462-464, **A38** (1993).

46. E. Zavoisky, *J. Phys. URSS*, **9**, 211-245 (1945).
47. E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, 1era. edición, John Wiley and Sons, inc. E.E.U.U. (1976).
48. J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press Oxford, 5-20 (1990).
49. Jorgensen, C. K., *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complex* Pergamon Press, Oxford, 1962.
50. Dunn, T. M., " *Modern Coordination Chemistry* " (Editor Lewis, J., and Wilkins, R. G.), Interscience (division of John Wiley & Sons, Inc), New York, 1960.
51. Lever A. B., *J. Chem. Educ.* **45** 11 711 (1968).
52. Brown, D. R., Pavlis R. R., *J. Chem. Educ.* **62** 9 807 (1985).
- 53.- J. Lichtig, M. E. Sosa and M. L. Tobe, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, , 581 (1984).
- 54.- J. Lichtig and M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **17**, 2442 (1978).
55. Angeleci J. R. *Syn. and Techn. in Inorg. Chem.*, **33** (1977).
56. Vogel, Arthur I., *A Textbook of Quantitative Inorganic Anal.*, 397 (1978).
- 57.- Stetter H. And Meyer, K.H. *Chem Ber.*, **94** 1410 (1961).
- 58.- Kirk, A.D., and Gudel, H.U., *Inorg. Chem.*, **31**, 4564, (1992).
- 59.- Sosa-Torres *et al Estudio teorico tipo AB- INITIO* presentado en el VI Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica Puebla México Abril (1997).
- 60.- Mushtaq A. B., Leslie F L., *J. C. S. Chem. Comm.* 1046 (1981).
- 61.- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3a. Ed., John Wiley & Sons, N. Y., (1977).
- 62.- Leslie F. Larkworthy, Ahma^d Yavari *J. Chem. Soc. Dalton* 1236 (1978).
- 63.- Alejandro J. Blake, John A. Greig *Acta Cryst* **C46**, 322-324 (1990).
- 64.- Pascal P., *Ann. Chim. Phys.*, **19**, 5 (1910).
- 65.- Endicott, J.F., Lilie, J., Kuzaj, J.M., Rillema, D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 429 (1977).
- 66.- Russell S. Drago *Physical Methods in Chemistry* 470 (1977).