

17
zej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
MACROCÍCLICOS HEXADENTADOS N_6 Y SU
COMPLEJO CON Pb (II)".

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA:

Angel Gabriel Mendoza Martínez

México, D.F.



1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

268701



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

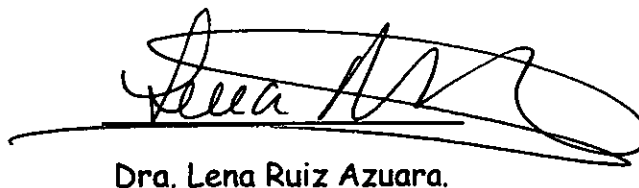
Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Lena Ruiz Azuara.
Vocal	Prof. Silvia Elena Castillo Blum.
Secretario	Prof. Erika Martin Arrieta.
1er. Suplente	Prof. Jesús Gracia Mora.
2do. Suplente	Prof. Armando Marín Becerra.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 210,
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
Facultad de Química
U.N.A.M.

Asesor



Dra. Lena Ruiz Azuara.

Supervisor Técnico



Armando Marín Becerra.

Sustentante



Angel Gabriel Mendoza Martínez

Dedicatoria

Dedico este trabajo a la criatura más increíble que he conocido y para cuando tenga plena conciencia de sus actos, se acuerde de mi cuando lea esta tesis.

Bebé, siempre estaremos contigo . . .

1.0) Introducción	1
2.0) Antecedentes	5
2.1) ¿Qué es un macrociclo?.	6
2.2) Compuestos N ₄ y N ₅ en sistemas imínicos.	10
3.0) Objetivos	17
3.0) Parte Experimental	19
3.1) Equipos Utilizados	20
3.2) Síntesis de 2,9-di(1-fenilhidrazo)-1,10-fenantrolina.	21
3.3) Síntesis de 2,6-dicarbonil-piridina.	22
3.4) Síntesis de 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina. (técnica 1)	23
3.5) Síntesis de 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina. (técnica 2)	25
3.6) Síntesis del Macrociclo N ₆ con Pb.	26
4.0) Resultados y Discusión	27
4.1) Caracterización de 2,9-di(1-fenilhidrazo)-1,10- fenantrolina	28
4.1.1) Infrarrojo.	28
4.1.2) Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H y ¹³ C.	28
4.1.3) Análisis Elemental.	29
4.2) Caracterización de 2,6-dicarbonil-piridina.	29

4.3) Caracterización de 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina.	30
4.3.1) Infrarrojo.	31
4.3.2) Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .	31
4.4) Caracterización del Macrociclo N_6 con Pb	35
4.4.1) Infrarrojo.	35
4.4.2) Conductividad.	36
4.4.3) UV-Visible.	36
4.4.4) Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .	36
4.4.5) Análisis Elemental.	44
4.4.6) Espectrometría de Masas.	46
4.4.7) Simulación de la geometría de ligante N_6 .	47
5.0) Conclusiones	53
6.0) Referencias	55
Apéndice 1	59
Apéndice 2	71

INTRODUCCIÓN

1) Introducción

La importancia de la química de coordinación toma, día con día, mayor importancia.. El interés en este tipo de compuestos se basa en la determinación del tipo de interacción entre el metal y el o los ligantes que integran el compuesto, así como el análisis de sus propiedades espectroscópicas, magnéticas, estructurales y termodinámicas.

Dentro de los compuestos de coordinación, tienen especial importancia aquéllos cuyos ligantes tienen una forma cíclica cerrada, en la cual los posibles átomos donadores se orientan hacia el centro del ciclo, y por tanto, es posible alojar un metal dentro de esta cavidad. Estos ligantes se denominan "*macrociclos*".

La naturaleza ha sintetizado sistemas macrocíclicos muy estables, tales como las porfirinas del grupo hemo y de varias metaloproteínas en diversos sistemas vivos. Estos grupos ofrecen la posibilidad de mantener un sistema metálico muy estable y la posibilidad de formar enlaces apicales, lo cual permite que realicen su actividad biológica. Los sistemas macrocíclicos se utilizan para modelar estos grupos prostéticos en metaloproteínas y metaloenzimas.

Este tipo de sistemas proporciona una gran versatilidad respecto a su actividad con diferentes metales, ya que dependiendo del tipo de átomo donador y del tamaño de la cavidad del ciclo, el macrociclo tendrá mayor especificidad por un metal en especial. Este tipo de propiedades son de gran importancia, por ejemplo, en análisis y recuperación de metales pesados en aguas residuales o en lo que refiere a la contaminación por metales en mantos acuíferos.

Otro aspecto importante de estos sistemas son sus propiedades estructurales, la rigidez del anillo puede alterar las geometrías típicas que presentan determinados metales en estado sólido y en disolución, en comparación con compuestos con ligantes monodentados. Además algunos pueden estabilizar estados de oxidación atípicos de ciertos metales, así como compuestos con átomos de radio iónico grande como por ejemplo elementos de la tercera serie de transición y del bloque f.

Los sustituyentes que estén en las cadenas del ciclo o bien aquellos directamente unidos a los átomos donadores juegan un papel importante en la distribución espacial del compuesto, esto es, el tamaño de los sustituyentes determinará su disposición en el espacio con el objeto de minimizar la repulsión entre cada uno de ellos y por tanto limitará el número de ligantes que se coordinen con el metal.

Dentro de este tipo de sistemas tenemos especial interés en aquellos donde la condensación del ciclo involucra la formación de una base de Schiff (imina). Estas síntesis se realizan a partir de residuos de aldehídos o cetonas con otros de amina primaria o hidrazina en presencia de un catalizador. Dependiendo del tipo de carbonilo y de amina, es posible preparar anillos de 14, 15, 16, 17 o más miembros con "n" átomos donadores.

En esta tesis se presenta la síntesis tanto de los precursores 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina y 2,9-di(2-fenil hidrazo)-1,10-fenatrolina como la condensación de ambos, en una reacción por hormado, para la formación del

1) *Introducción*

complejo macrocíclico 1, 12 - difenil - bis [4, 5, 6, 7, 8, 9] - [13, 14, 15, 16, 17, 18] - fenantrolino - 1, 2, 5, 8, 11, 12, 14, 17 - octaazaciclooctadecano - 2, 10 - dieno Plomo (II); donde encontramos un anillo de 18 miembros y 6 nitrógenos donadores para la formación del enlace coordinado con Pb.

Las dimensiones del ligante presentan una cavidad suficientemente grande para estabilizar compuestos con metales pesados como el Pb. Esto es significativamente importante en la recuperación de este tipo de elementos, dada su poca abundancia en la corteza terrestre y también en lo que se refiere a la toxicidad de este tipo metales para los sistemas vivos.

Finalmente es importante resaltar que el compuesto 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina es muy versátil en la síntesis de bases de Schiff y por lo tanto es un excelente punto de partida para el diseño de diversos tipos de ligantes cíclicos polidentados, además de todos aquellos de cadena abierta que puedan construirse a partir de este precursor.

ANTECEDENTES

2.1) **¿Qué es un Macrociclo? (Generalidades).**

Un ligante macrocíclico está definido como un compuesto cíclico con nueve o más miembros (incluyendo los heteroátomos) y que contiene tres o más átomos donadores¹. Un complejo macrocíclico será entonces, la formación de una especie entre este ligante y un ion metálico.

Los compuestos de coordinación que contienen ligantes macrocíclicos se conocen desde principios de este siglo, sin embargo la mayor parte de su desarrollo se ha dado en los últimos 30 años. Este crecimiento se debe, principalmente, a la gran variedad de ligantes sintéticos que son potencialmente coordinantes en presencia de iones metálicos. Los complejos de porfirinas, y ftalocianinas han sido de los primeros compuestos macrocíclicos en ser estudiados. La química de las ftalocianinas con diversos metales es muy variada (figura 1); sus compuestos se comportan como semiconductores, catalizadores, se han relacionado en procesos bioquímicos y tienen gran importancia comercial como colorantes².

Otra parte importante en el estudio de este tipo de sistemas lo debemos al avance en otras áreas de la química, especialmente en el campo de la bioinorgánica, ya que se ha encontrado la posibilidad de que muchos complejos con ligantes macrocíclicos puedan servir como modelos de especies biológicas. De hecho, en diferentes proteínas se han encontrado iones metálicos que presentan en su entorno ligantes macrocíclicos de alto peso molecular². Por ejemplo el anillo porfirínico de la hemoglobina en sangre (figura 1).

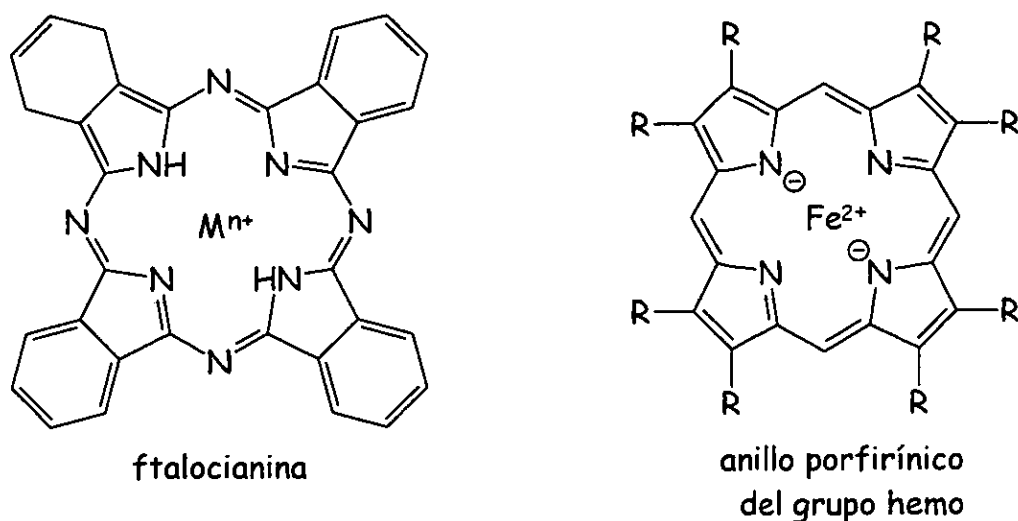


figura 1

Este tipo de entorno en moléculas biológicas puede justificarse por la gran estabilidad tanto cinética como termodinámica del complejo macrocíclico. En estas condiciones el metal está firmemente unido al anillo y por lo tanto la actividad biológica de la molécula no se ve afectada por reacciones colaterales donde intervenga el metal (por ejemplo, desmetalación).

La formación y estabilidad de los complejos macrocíclicos se ve favorecida por efectos entrópicos, ya que si los comparamos con sus compuestos análogos monodentados o polidentados de cadena abierta que ocupan el mismo número de posiciones de coordinación, tendremos un número mayor de partículas al final que al inicio de la reacción¹ (efecto quelato). Por otro lado en el caso de compuestos con sólo un ligante polidentado, tenemos que tomar en cuenta que la disminución de los grados de libertad del complejo macrocíclico comparado con el compuesto de cadena abierta, favorece la formación del macrociclo, ya que la naturaleza rígida del ligante cíclico no genera demasiados cambios al coordinarse con el

2) Antecedentes

metal. En cambio, con el ligante polidentado se espera que adopte una disposición adecuada para interactuar lo más posible con el metal, y esta no es necesariamente la más favorable cuando se encuentra el ligante libre.

Al estudiar estos sistemas es importante tomar en cuenta el número de átomos que forman la cavidad del macrociclo. Del mismo modo que los ligantes polidentados de cadena abierta cuando se coordinan con el metal forman anillos quelato de 5, 6 ó 7 miembros, los ligantes macrocíclicos forman "n" anillos quelato dependiendo del número de átomos donadores que se coordinen al metal y al número de átomos de las cadenas laterales. El tamaño de la cavidad es otro parámetro estructural que debe intervenir con las propiedades del complejo final a diferencia del compuesto con ligantes no cíclicos.

En estudios de mecánica molecular para macrociclos con cuatro átomos donadores por nitrógeno (N_4) con diferente número de átomos en las cadenas hidrocarbonadas completamente saturadas (figura 2), mostró un incremento regular en el radio promedio de la cavidad de 0.1 a 0.15 Å por cada átomo adicional en el anillo².

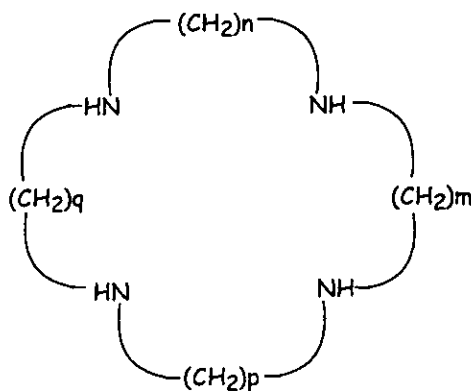


figura 2

2) Antecedentes

Por otro lado al incluir insaturaciones entre los átomos del anillo o por sustituyentes con sistemas aromáticos, es posible obtener sistemas completamente conjugados, en los cuales se favorece la deslocalización electrónica a través de la nube π del ligante y los orbitales del metal, y como consecuencia una mayor estabilidad del compuesto.²

La selectividad que presente el macrociclo hacia ciertos metales en especial dependerá del tipo de átomo donador que contenga el anillo, es decir, su naturaleza como base dura o blanda determinará la especificidad del ligante, las dimensiones de la cavidad y la interacción con el ion metálico. Bajo este contexto se conocen macrociclos donadores por oxígeno (éteres corona; O_n), que presenta gran especificidad a iones alcalinos y dependiendo de la longitud de la cavidad, son selectivos entre los metales de esta familia³ (figura 3). La hibridación que presente el átomo donador determina la interacción con el metal dado que el aumento de carácter p en los orbitales híbridos donde se alojan los pares de electrones no compartidos, ocasiona un mayor traslape con los orbitales del metal.

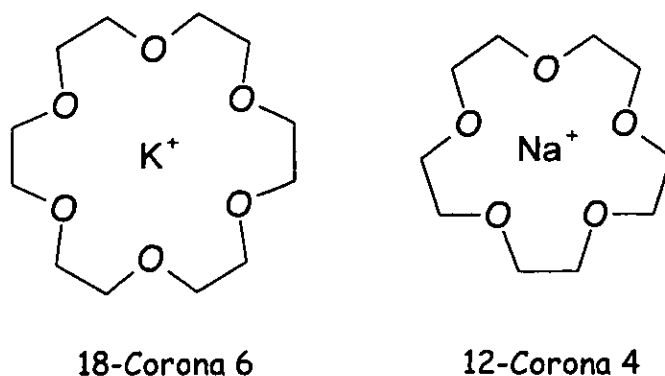
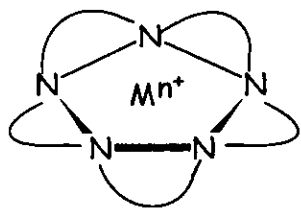


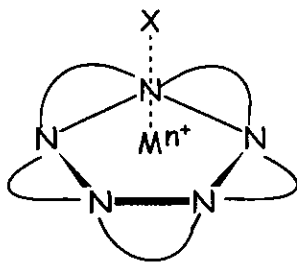
Figura 3

2) Antecedentes

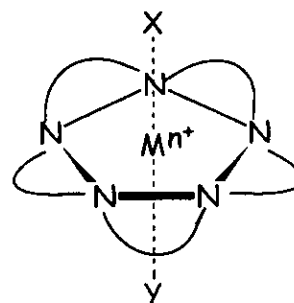
Por otro lado, la rigidez de los anillos macrocíclicos favorece que los átomos donadores se orienten en un plano alrededor del átomo metálico, esto implica que al formar complejos con macrociclos de cinco o más átomos donadores, lleguemos a tener sistemas con números de coordinación atípicos o bien geometrías poco comunes dependiendo del metal involucrado. Por ejemplo; para el caso de anillos N_5 algunas posibles geometrías que podemos obtener serán:



Pentagonal



Pirámide Pentagonal
X = Disolvente, contra
ion o ligante monodentado



Bipirámide pentagonal
X y Y = Disolvente contra
ion o ligante monodentado

2.2) Compuestos N_4 y N_5 basados en sistemas imínicos.

La síntesis de complejos con ligantes polidentados de cadena abierta con sistemas γ -di-iminas, como la 2,2'-bipiridina y la 1,10 fenantrolina, ha sido ampliamente estudiada por su capacidad como ligantes bidentado frente a una gran cantidad de metales de transición. Sin embargo la facilidad para colocar sustituyentes en las posiciones α de estas moléculas permite abrir una amplia variedad de ligantes polidentados o bien de precursores macrocíclicos, donde los

sustituyentes más comúnmente usados para esos sistemas son aminas primarias o hidrazinas (figura 4) ⁴.

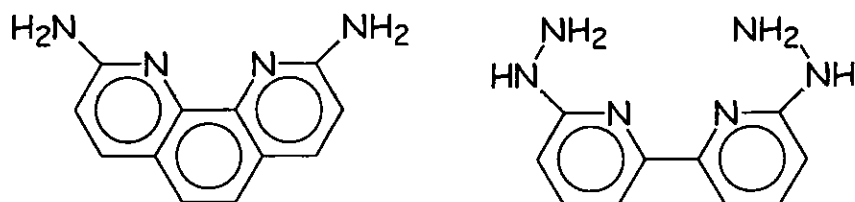
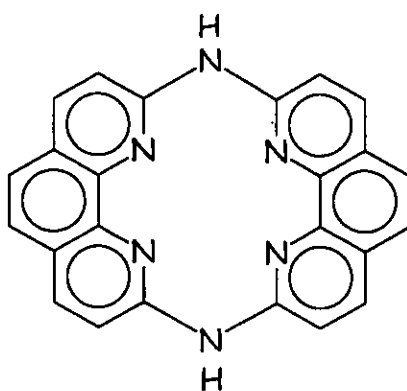


figura 4

Dentro de los primeros compuestos reportados de este tipo de sistemas, encontramos el sintetizado por Lindoy con el ligante L^1 y Cu (II) (figura 5). El macrociclo es de tipo N_4 de 14 miembros que presenta dos sistemas fenantrolínicos parecido al sistema que se estudia en este trabajo ².



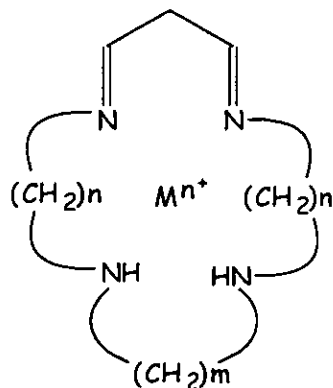
Ligante L^1

figura 5

Otros sistemas N_4 como el reportado por J. G. Martin en 1970, involucra la síntesis por hormado de macrociclos de 14 y 15 miembros (figura 6) a partir de la formación de bases de Schiff en presencia de Cu(II) y Ni(II). La reacción por

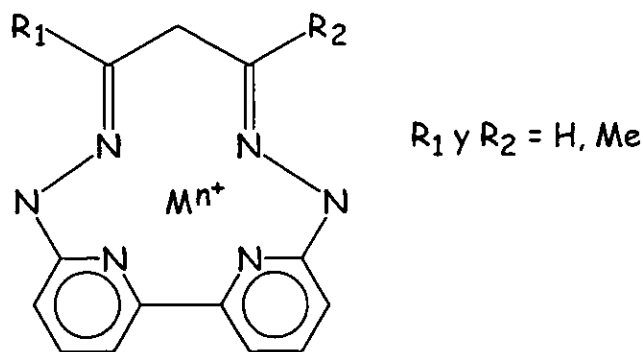
2) Antecedentes

hormado se realiza coordinando el metal con la tetraamina correspondiente para después agregar el acetiacetonato.^{4,6}



Ligante L^2
figura 6

Tomando como base lo anterior, J. Lewis reportó otros sistemas N_4 imínicos sintetizados por hormado a partir de α -hidrazinas y un aldehído o cetona con metales de la primera serie de transición (figura 7).⁵ La síntesis de ligantes polidentados vía la formación de bases de Schiff, ha sido una herramienta poderosa para los químicos, ya que nos permite construir anillos con diversa arquitectura^{6,7}



R_1 y $R_2 = H, Me$

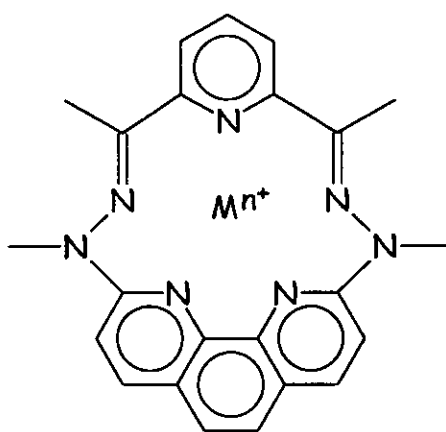
Ligante L^3

figura 7

2) Antecedentes

El ligante L^3 presenta un anillo de 13 miembros (N_4) tetradentado. Los compuestos de Ni con este ligante presentan moléculas de disolvente (H_2O) arriba y abajo del plano del macrociclo, tomando una geometría octaédrica^{8, 9, 10}.

Dos años más tarde (1980), Lewis informó la síntesis de otro sistema macrocíclico de 15 miembros N_5 , con metales de la familia 12 (figura 8), bajo el mismo proceso de síntesis por hormado a partir de 2,9-di(1-metilhidrazino)-1,10-fenantrolina (fen) con derivados 2,6-diceto piridínicos^{10, 11, 12, 13}.



Ligante L^4

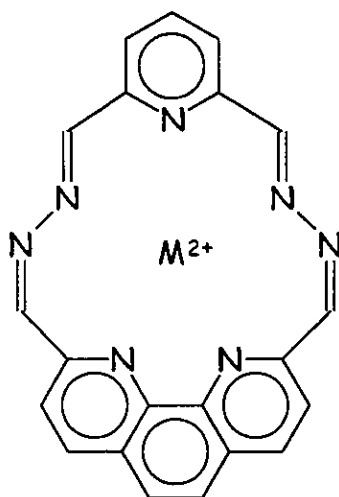
figura 8

De los compuestos con L^4 y Mn (II), Co (II) y Fe (II), se informaron sus estructuras cristalinas. En el primero $[MnL^4(H_2O)]^{2+}$, encontramos una molécula de H_2O perpendicular al plano del macrociclo, formando una geometría pirámide pentagonal^{12, 15, 16}. Los dos últimos compuestos $[ML^4(H_2O)_2]^{2+}$, presentan moléculas de agua en las posiciones axiales de una bipirámide pentagonal, en la que nuevamente el macrociclo ocupa la posición ecuatorial y se encuentra formando la base pentagonal.^{5, 17, 18, 19, 20}

2) Antecedentes

El compuesto $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^4(\text{D})(\text{X})_2$ ha sido objeto de diversos estudios de rayos X relacionados con la variedad de moléculas de disolvente que se coordinan en las posiciones apicales del complejo modificando así la geometría de la molécula. Además, por la capacidad del ligante de estabilizar bajos estados de oxidación y su efecto en el potencial de media onda del compuesto con respecto a complejos con ligantes monodentados ^{21, 22}.

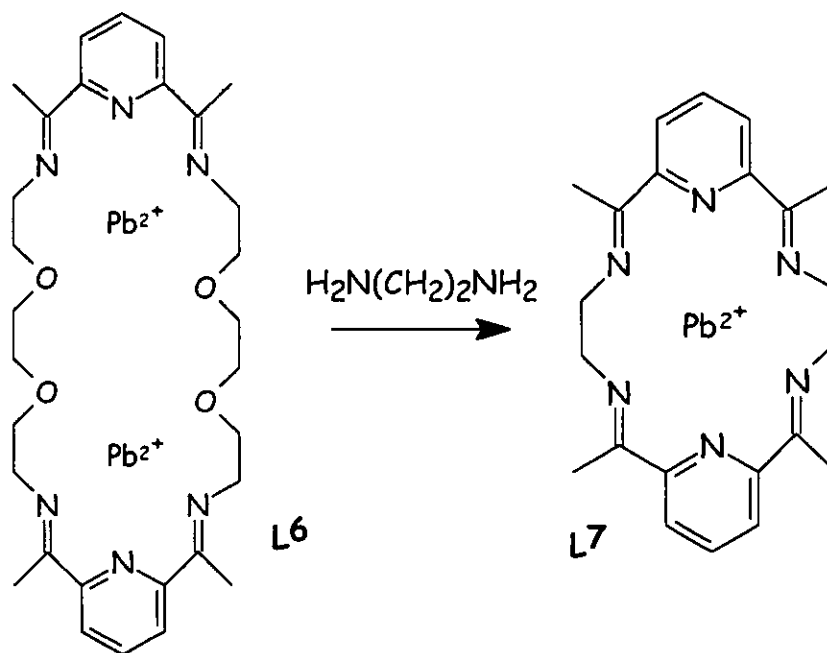
Recientemente (1995) el grupo de trabajo de J. R. Anacona reportó la síntesis (también por hormado) de otro sistema N_5 de 17 miembros con Mn, Ni y Co (figura 9). Los tres compuestos presentan la fórmula $[\text{ML}^5\text{Br}_2]$. Las conductividades en MeOH y DMSO de los tres corresponden a electrolitos 2:1. Sin embargo los complejos son esencialmente no electrolitos en MeNO_2 , lo que hace suponer que los bromuros están coordinados al metal en este disolvente. ²³



Ligante L^5

figura 9

Por otro lado, se conoce otro compuesto de Plomo con un ligante macrociclo N_6 , como se muestra a continuación:



Esta síntesis involucra la transaminación del complejo bimetálico con el ligante L^6 en presencia de etilendiamina para generar el complejo del ligante $L^7(18)$ con Pb. La reacción ocurre vía el ataque de un grupo amino no coordinado a un carbón imínico con la eliminación de la amina original.²⁴

La síntesis de los complejos macrocíclicos con sólo átomos donadores por nitrógeno ha venido desarrollándose poco a poco con el objeto de obtener sistemas que nos permitan estudiar fenómenos electroquímicos, así como la determinación estructural de determinados compuestos y las interacciones que presentan con determinados metales. Este desarrollo ha comenzado desde los

2) *Antecedentes*

compuestos N_4 y N_5 con anillos que van de 13 a 17 miembros con una gran variedad de metales de transición. En el presente trabajo pretendemos sintetizar un sistema macrocíclico N_6 de 18 miembros continuando con el esquema de síntesis que se ha informado desde la década de los sesentas, utilizando un metal de diámetro adecuado con respecto al tamaño de la cavidad y a los átomos donadores del ligante, con el objeto de conocer que tipo de interacciones presenta el compuesto y finalmente el estudio de algunas de sus propiedades físicas y químicas.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Generar un derivado macrocíclico con 6 átomos donadores por nitrógeno (N_6) en un complejo con Pb(II).

Objetivos Particulares:

Para lograr el objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares:

- ✓ Síntesis y caracterización del derivado dicarbonílico.
- ✓ Síntesis y caracterización del derivado dihidrazina.
- ✓ Síntesis y caracterización del complejo con Plomo.
- ✓ Llevar a cabo el análisis conformacional del ligante macrocíclico hexadentado (N_6) por computadora.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Equipos Utilizados.

Infra Rojo:	NICOLET, Avantar 320 FT-IR. De 4000 a 400 cm^{-1} .
RMN:	Varian INOVA 300 MHz. ^{13}C 75.5 MHz.
Conductímetro:	CONDUCTRONIC PC-18. Disol. de referencia: KCL 10^{-3} M Cole-Palmer
Masas:	JEOL SX102A de geometría inversa. FAB(+), Matriz: alcohol 3 nitro bencílico.
U.V.:	Espectrómetro H.P. 8452 1A UV/Vis Diode Array Spectrophotometer. De 200 a 800 nm.
Simulador de RMN:	gNMR V. 4.0 by Peter H. M. Budzelaar, DEMO Version.
Mecánica Molecular:	Hyper Chem.
Disolventes Utilizados:	Metanol anhidro (MERCK). Cloroformo Baker R.A. DMSO-d ₆ Aldrich. Cloroformo deuterado Aldrich. DMSO Mallinckrodt R.A. Dioxano Mallinckrodt R.A.
Materias Primas:	Todas las materias primas fueron de Aldrich, excepto la 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina que se sintetizó previamente.

3.2) Síntesis de 2,9-di(1-fenil hidrazo)-1,10-fenatrolina

2 g de 2,9-dicloro-1,10-fenatrolina se adicionan a un matraz con de 15 mL hidrazina bajo atmósfera de nitrógeno y se coloca a reflujo, calentando durante una hora (figura 11). Pasado este tiempo se destila el exceso de hidrazina obteniéndose un precipitado amarillo verdoso, el cual se filtró y lavó con 15 mL de cloroformo. El producto obtenido se recrystalizó de metanol.

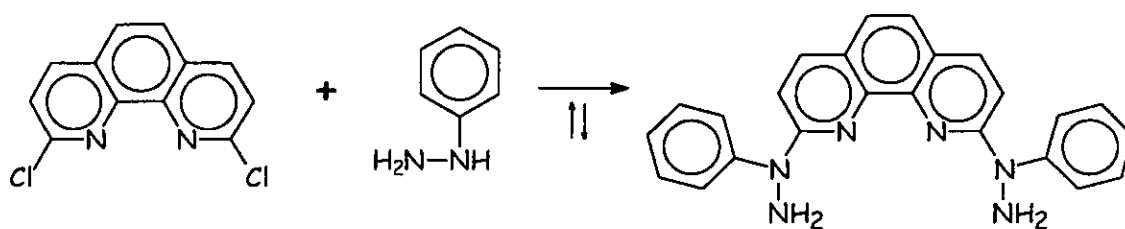


figura 10

El producto es poco soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, por lo que la muestra para RMN se preparó en DMSO, ya que fue en este en el único disolvente deuterado en el que pudo disolverse.

3.3) Síntesis de 2,6 dicarbonil-piridina.

Esta síntesis se realizó con el fin de estandarizar la técnica de oxidación reportada por Markovac en la síntesis de oximas²⁵ (figura 11). Esta involucra la formación del "complejo" de lutidina (2,6 dimetil-piridina) con yodo, utilizando dos equivalentes de I₂ respecto a la lutidina. La reacción es exotérmica y con agitación se llega a la formación de un precipitado café oscuro completamente seco.

Posteriormente se adicionan 10 mL de DMSO para disolver el precipitado, y se agrega a un matraz que contiene 20mL de DMSO precalentado a 130 °C, el volumen total empleado de disolvente fue de 10 mL por cada 0.01 mol de I₂. Una vez hecha la adición se incrementa el calentamiento a 140-160 °C durante 30 min., observándose la evolución de dimetilsulfuro durante la reacción.

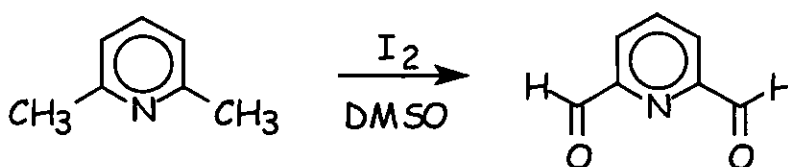


figura 11

Terminado el tiempo de reacción se enfría la mezcla y se agrega a una disolución saturada de bicarbonato de sodio, observándose el desprendimiento de CO₂. Después se agrega tiosulfato de sodio hasta que la disolución pierde el color café oscuro y se torna amarillo claro. A la disolución resultante se le realizan 8 extracciones sucesivas con cloroformo hasta no observar color en la fase

orgánica. Las fracciones se juntan y concentran a un volumen de 100 mL para después adicionar sulfato de sodio anhidro y deja reposar durante una noche.

Posteriormente se filtra la disolución y finalmente el filtrado se lleva a sequedad. El precipitado obtenido se separa para el análisis espectroscópico.

3.4) Síntesis de 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina (técnica 1).

Esta síntesis se realiza colocando yodo en un mortero y se muele hasta homogeneizar el sólido, posteriormente se agrega neocuproína (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) continuando con el homogeneizado hasta que obtenemos un sólido café oscuro. Este se disuelve en 10 mL de DMSO y se agrega a un matraz que contiene 5 mL de DMSO precalentado a 130 °C e incrementamos el calentamiento a 140-160 °C durante 25 min. (figura 12).

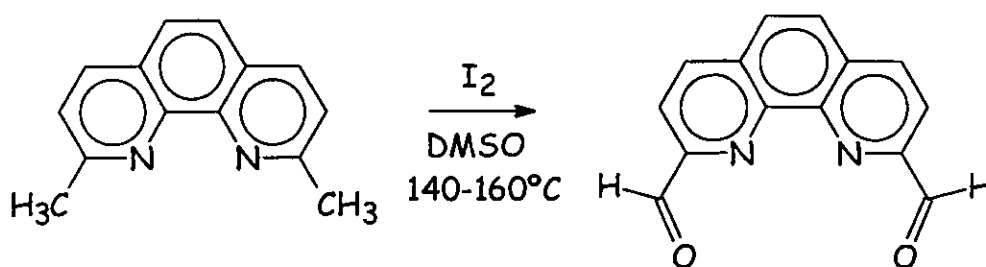


figura 12

Terminado el tiempo de reacción, se suspende el calentamiento y la mezcla se agrega a 75 mL de una disolución saturada de bicarbonato de sodio y tiosulfato

de sodio, observándose el desprendimiento de CO_2 y cambio de color de la solución a un amarillo-verdoso y la formación de un precipitado café oscuro muy fino.

Al agregar cloroformo para iniciar las extracciones se forma una suspensión muy viscosa que no permite separar las fases, así que la mezcla se coloca en un matraz Erlenmeyer de 1L y se agrega más cloroformo con agitación vigorosa. Al incrementar el volumen de la fase orgánica se rompe la suspensión, lo que permite filtrar la mezcla para separar el precipitado café. Una vez filtrado, se separa la fase orgánica y se concentra hasta que en el matraz quede un pequeño volumen de una disolución café oscura que tiene el olor característico del DMSO. Posteriormente se agrega metanol y se evapora a presión reducida para eliminar DMSO y reducir el volumen inicial de la solución.

A la disolución final se agrega agua observándose la formación de un precipitado amarillo, el cual se filtra y recristaliza de metanol-agua para su análisis por espectroscopía de I.R. y RMN- 1H y ^{13}C .

3.5) Síntesis de 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina (técnica 2).

La síntesis involucra la oxidación suave de neocuproína con SeO_2 en dioxano calentando durante dos horas a reflujo, para posteriormente filtrar sobre celita mientras se encuentra caliente (figura 13).²⁶ Al enfriar la mezcla se obtiene un precipitado amarillento, el cual se recristaliza de tetrahidrofurano y se procede a su caracterización por I.R. y RMN- ^1H y ^{13}C .

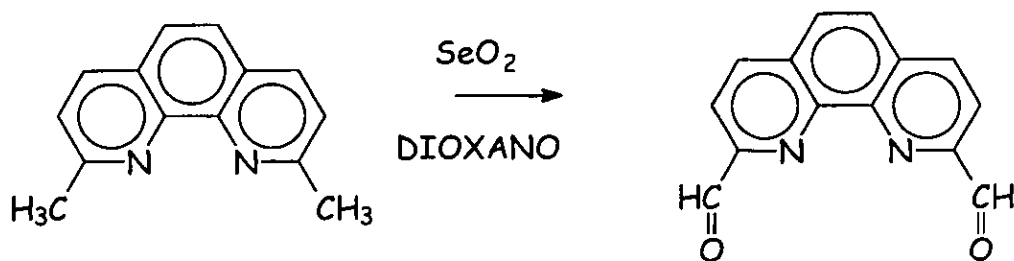
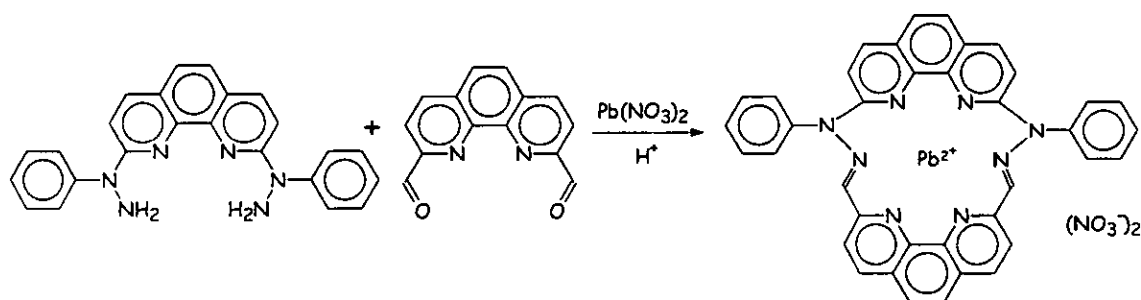


figura 13

3.6) Síntesis del Complejo Macrocíclico N₆ con Pb.

Se toman cantidades equimolares del aldehído, hidrazina y Pb(NO₃)₂, disolviendo el metal en 250 mL de MeOH anhidro caliente. Cuando se halla disuelto completamente se agrega la hidrazina, para colocarse en calentamiento a reflujo durante 30 minutos. Posteriormente disolvemos el aldehído en MeOH y lo agregamos gota a gota a la mezcla de reacción previamente enfriada, adicionando un par de gota de HCl 0.1 M y finalmente se coloca bajo agitación durante 12 horas (figura 15).



(figura 14)

Durante la adición de la solución de aldehído se observa un incremento en la intensidad del color amarillo en la mezcla de reacción respecto a las disoluciones de hidrazina y de aldehído.

Una vez concluido el tiempo de reacción evaporamos disolvente hasta la aparición de un precipitado amarillo en la solución. Se filtra la mezcla y el producto obtenido se lava con 50 mL de cloroformo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1) Caracterización de 2,9-di(1-fenilhidrazino)-1,10-fenatrolina

4.1.1) Infrarrojo.

En lo que refiere a la caracterización de la 2,9-di(1-fenil hidrazo)-1,10-fenatrolina el espectro de I.R. mostró las siguientes señales (Espectro 1; Apéndice 1):

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de enlace (grupo funcional)
1653	C=N (aromático)
1575	C=C
1598	(aromático)
3319	N-H
3245	(hidrazina)
3050	C-H
3087	(aromático)
3138	

4.1.2) Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C.

Para el espectro de ¹H en DMSO-d₆ se encontraron los desdoblamientos esperados para el sistema fenantrolínico, sin embargo estas señales están superpuestas a otras señales bastante anchas en la misma región (seguramente de N-H) y hace complicada su interpretación. Por otro lado, la integración del

4) Resultados y Discusión.

conjunto de señales se ajusta a un número de protones mayor al esperado (espectro 2 y 3; Apéndice 1). Esta sobreposición de las señales seguramente será ocasionada por diferentes conformeros de la molécula, ya que se está utilizando un disolvente muy polar y posiblemente este limitando el movimiento de los grupos N-H y fenilos. Lamentablemente fue en el único disolvente en el que se disolvió la muestra.

4.1.3) Análisis Elemental.

El análisis elemental corresponde para una especie con dos moléculas de HCl, esto era de esperarse ya que un subproducto de la reacción de síntesis es cloruro de hidrógeno.

	%C	%H	%N
Experimental	58.41	3.78	17.69
Teórico con 2HCl	61.94	4.76	18.06

Por otro lado, para comprobar la presencia de la hidrazina, se realizó un ensayo con unas gotas de nitrato de plata, resultando positiva la determinación y por tanto concluir que se tiene el producto deseado.

4.2) Caracterización de 2,6 dicarbonil-piridina.

Esta síntesis se efectuó con el objeto de probar la oxidación de Markovac en compuestos con 2 metilos α a nitrógenos piridínicos y así poder extrapolarla al

sistema 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

En el espectro de I.R. del producto encontramos una banda muy intensa en 1700 cm^{-1} , que pone en evidencia los grupos C=O, además de la desaparición de las bandas en 2990 cm^{-1} correspondiente a los metilos de la materia prima (Espectro 4; Apéndice 1).

El espectro de RMN de ^1H (Espectro 5; Apéndice 1) mostró 3 señales diferentes, un doblete en 8.45 ppm que se asigna a los protones de las posiciones 3, 4 del anillo piridínico y un triplete en 8.58 ppm asignado al protón de la posición 4. Por otro lado, encontramos un singulete que integra para 2 protones en 9.51 ppm que se debe a los hidrógenos de aldehído. De lo anterior concluimos que la reacción se llevó a cabo y por tanto esperamos que esta técnica funcione para la oxidación de la neocuproína.

4.3) Caracterización de 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina.

Cuando se realizó la revisión bibliográfica de este compuesto, nos encontramos con una síntesis reportada por C. J. Chandler y L. W. Dealy en 1981 específicamente para el aldehído,²⁶ por lo tanto intentamos reproducirla para comparar rendimientos y poder utilizar la más adecuada.

Por lo que respecta a la comparación de las técnicas de oxidación con DMSO/I₂ y con SeO₂, podemos decir que en ambas se obtiene el producto deseado (los espectros de I.R. y RMN- ^1H son prácticamente iguales), sin embargo

la diferencia radica en los rendimientos del producto, ya que en la oxidación de Markovac se obtiene solo un 29.6% y de la oxidación con SeO_2 73.6 %. Debido a ello y a la relativa sencillez en la manipulación, la materia prima para la formación del macrociclo se preparó únicamente con esta última técnica.

4.3.1) Infrarrojo

Respecto a la caracterización del 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina, en el espectro de I.R. (espectro 6; Apéndice 1) encontramos la banda característica del enlace $\text{C}=\text{O}$ en 1700 cm^{-1} aunada a un sobre tono específico para H-C de aldehído en 2850 cm^{-1} . Estas señales ponen en evidencia la oxidación de los metilos de la neocuproína y concuerda con la desaparición de las bandas de metilos entre 3000 y 2900 cm^{-1} que presenta la materia prima.

4.3.2) Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

Por otro lado, de los espectros de RMN- ^1H (espectro 7; Apéndice 1), observamos los acoplamientos H - H en el sistema aromático donde encontramos dos dobletes, uno en 8.45 ppm y otro en 8.3ppm que corresponden a los protones ubicados en las posiciones 3, 4; y 7, 8 de la fenantrolina respectivamente, donde cada uno integra para dos protones, y un singulete en 7.98 ppm que integra para dos protones, pertenecientes a los hidrógenos de las posiciones 5 y 6 del mismo sistema. Además encontramos otro singulete en 10.5 ppm que integra para dos protones y se asigna a los protones aldehídicos (figura 15).

4) Resultados y Discusión.

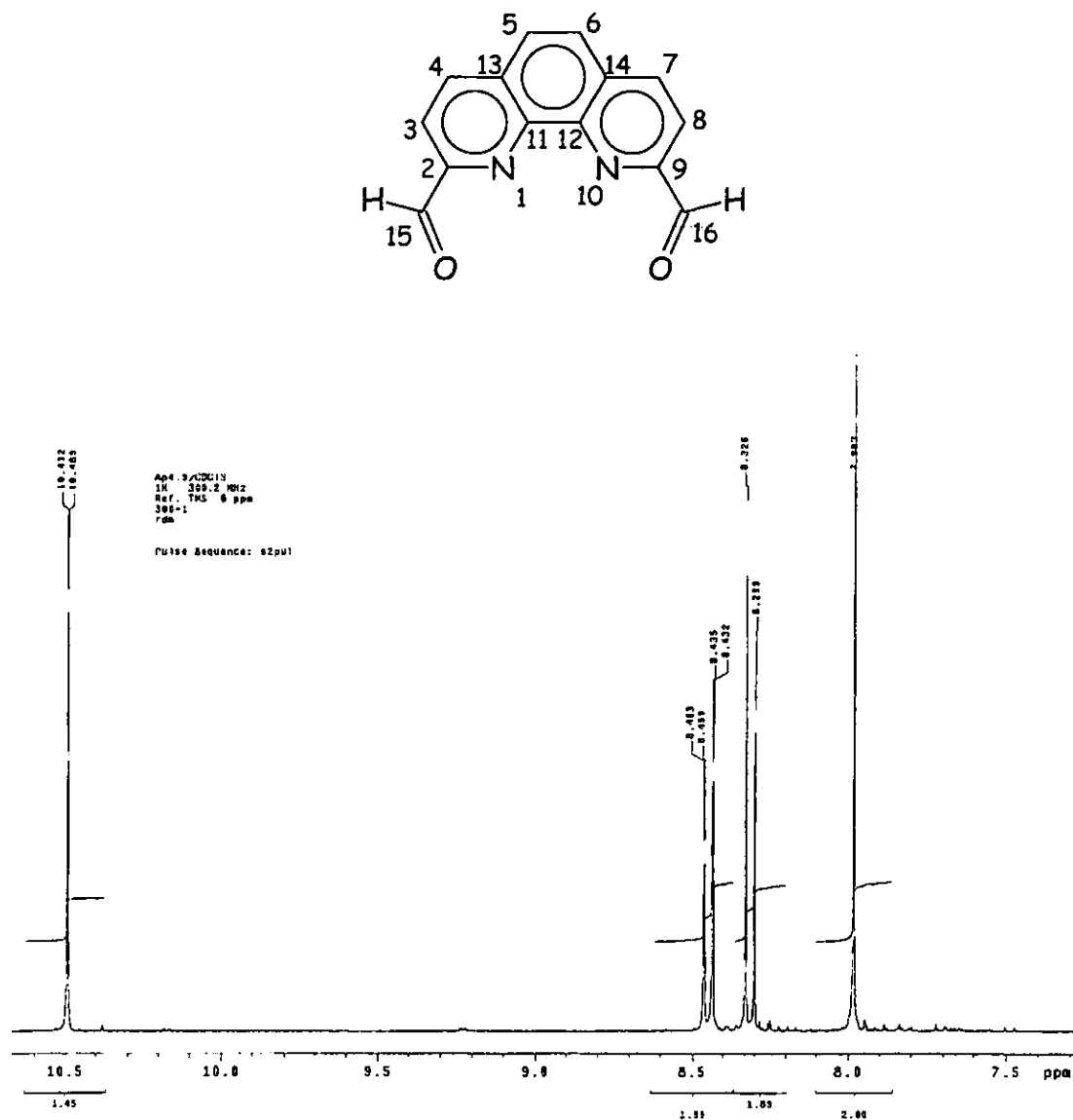


figura 15

Las posiciones del sistema fenantrolínico más afectadas por la formación del grupo carbonilo son las que estén más cerca de este grupo. Como sabemos este grupo funcional es electro-atractor, por lo que esperamos que disminuya la densidad electrónica en los átomos más próximos a él y como consecuencia, las

4) Resultados y Discusión.

señales posibles se presentarán en desplazamientos químicos mayores. El doblete encontrado en 8.45 ppm debe pertenecer a los protones de las posiciones 3 y 8 de la fentrolina, ya que ambos se encuentran en posición *orto* al carbón que soporta al carbonilo y la señal encontrada en 8.3 ppm será debida a los protones 4 y 7 del sistema ya que está en posición *meta* al grupo carbonilo.

Las correlaciones encontradas en el espectro COSY del compuesto (figura 16), indican los acoplamientos de las señales dobleteadas con una $J = 8.25$ Hz, como se esperaba. Adicionalmente se observa un acoplamiento del singulete en 10.49 ppm con el doblete en 8.44 ppm con una $J = 0.9$ Hz. Esto nos indica que los protones en 3 y 8 del sistema fenantrolínico tienen interacción con los protones de aldehído a 4 enlaces de distancia (Espectro 8; Apendice 1).

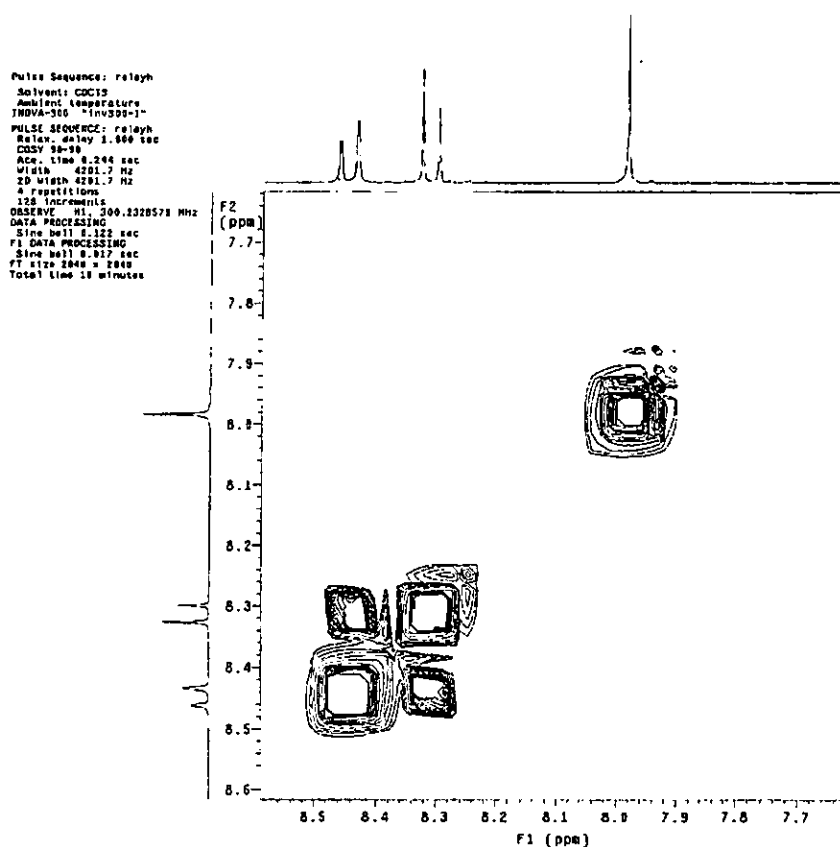


figura 16

4) Resultados y Discusión.

Para el espectro HETCOR (espectro 9; Apendice 1) del compuesto, se encontraron 7 señales de ^{13}C cuatro de ellas están acopladas a los cuatro grupos de señales encontradas en el espectro de ^1H (figura 17). La señal de ^{13}C en 120.41 ppm está acoplada con el doblete de ^1H en 8.3ppm (carbonos 4 y 7), la señal en 138.99 ppm acoplada con el singulete de 7.98 ppm de ^1H (carbonos 5 y 6), también la señal en 137.88 ppm está acoplada con el doblete en 8.45 ppm (carbonos 3 y 8), además del singulete en 10.49 ppm tiene acoplado una señal de ^{13}C en 193.29 ppm que se asignan a los carbono carbonílicos (carbonos 15 y 16) y que se ajusta a nuestra descripción anterior sobre el desplazamiento inducido por el grupo carbonilo.

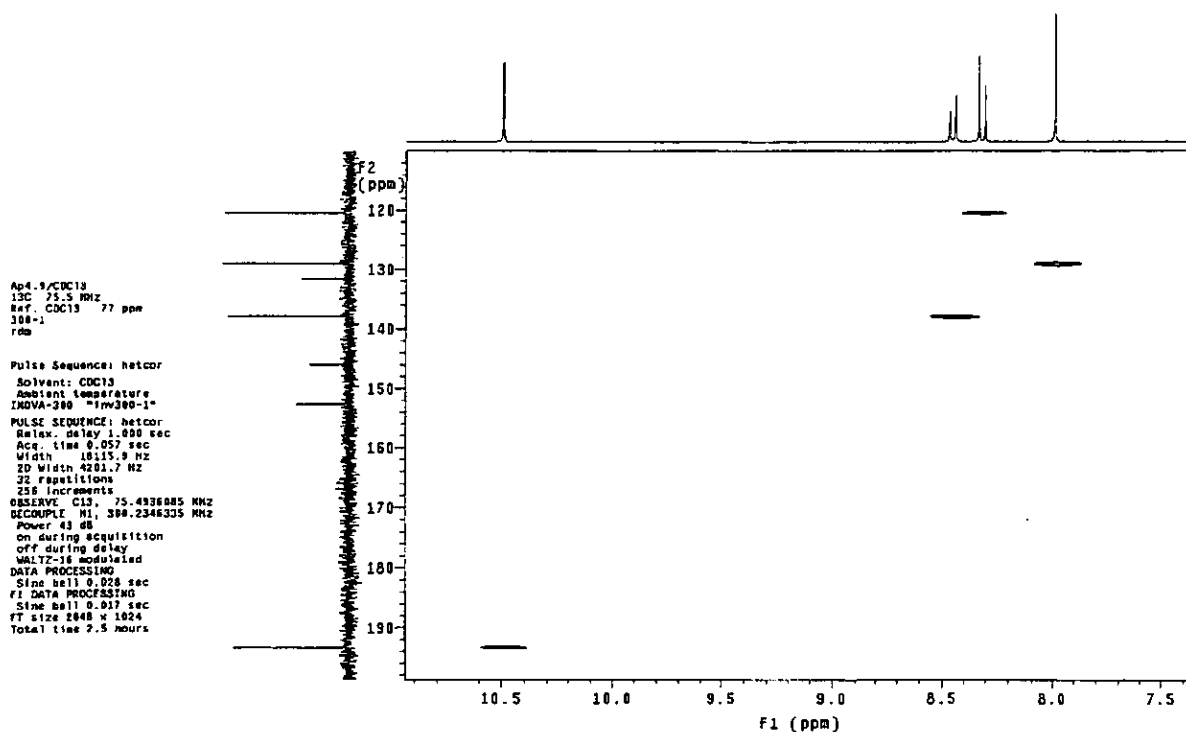


figura 17

Las tres señales restantes en ^{13}C corresponden a los carbonos cuaternarios integrantes del sistema aromático. Empleando el argumento anterior, la señal en

4) Resultados y Discusión.

152.63 ppm se puede asignar a los carbonos de las posiciones 2 y 9 del sistema ya que soportan al grupo aldehído. Los dos carbonos α a los nitrógenos fenantrolínicos están protegidos por el efecto electro-donador de los heteroátomos en el sistema aromático (carbonos 11 y 12) y por tanto la señal en 131.57 ppm debe pertenecer a estos átomos. Finalmente la señal observada en 145.89 ppm corresponde a los carbonos en posición *para* al grupo carbonilo (carbonos 13 y 14).

4.4) Caracterización del Macro ciclo N₆.

4.4.1) Infrarrojo.

En la caracterización del macro ciclo, del espectro de I.R. se identificaron las siguientes bandas²⁸ (Espectro 10; Apéndice 1):

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de enlace (grupo funcional)
1351	NO ₃ ⁻
16201	N=C (aromático)
3244	C-H
3419	(aromático)
1603	C=C
1573	(aromático)

4) Resultados y Discusión.

También es posible destacar la desaparición de la banda C=O de la materia prima, lo que nos indica que la reacción de condensación se llevó a cabo.

4.4.2) Conductividad.

La medida de conductividad se realizó en un conductímetro CONDUCTRONIC, que se calibró con una disolución de referencia Cole-Palmer de KCl 10^{-3} M. Las mediciones se efectuaron con una solución 10^{-3} M del compuesto, en metanol, obteniendo un valor de conductividad molar de $\Lambda_M = 149.6 \text{ Scm}^2/\text{mol}$, el cual se encuentra dentro del intervalo correspondiente para un electrolito 1:2²⁷, en este disolvente.

4.4.3) UV-Visible.

El espectro de UV-Visible presenta el máximo de absorción en $\lambda_{\text{max}} = 206$ nm, y también encontramos otras tres absorciones de menor intensidad en 228, 282 y 318 nm. En el intervalo de 400 a 800 nm no se observa ninguna señal (Espectro 11: Apéndice 1).

4.4.4) Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .²⁹

En los espectros de RMN ^1H y ^{13}C en DMSO- d_6 obtenemos patrones de desdoblamiento complicados y señales superpuestas en ambos casos, sin embargo en el espectro de ^1H desaparecen dos señales al agregar agua deuterada, un singulete en 10.49 ppm y un doblete en 8.26 ppm (figura 18), además el doblete en

4) Resultados y Discusión.

6.6 ppm se convierte en un singulete. Por lo cual podemos inferir que esta señal está acoplada al doblete en 8.26 ppm.

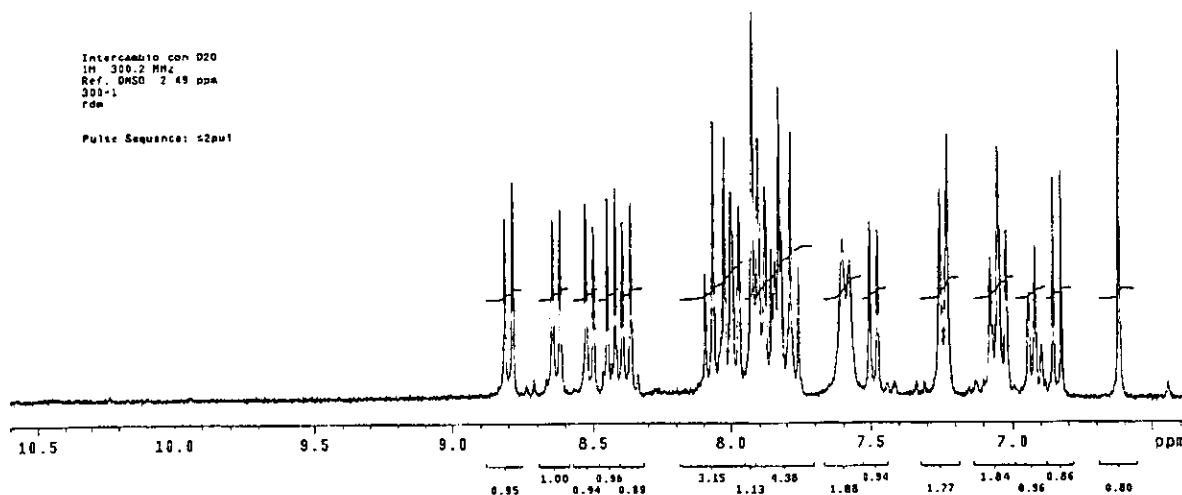
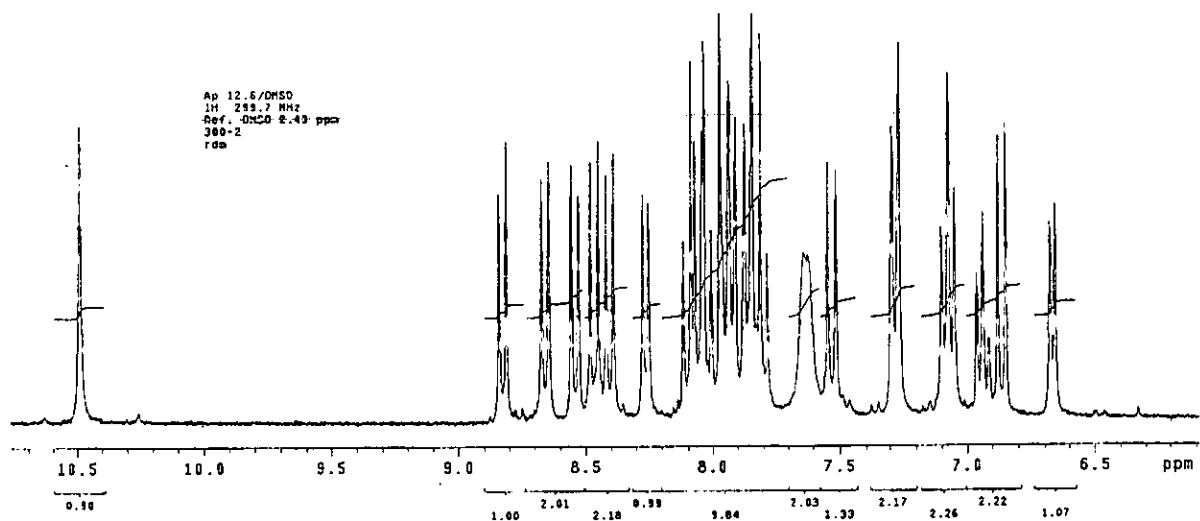
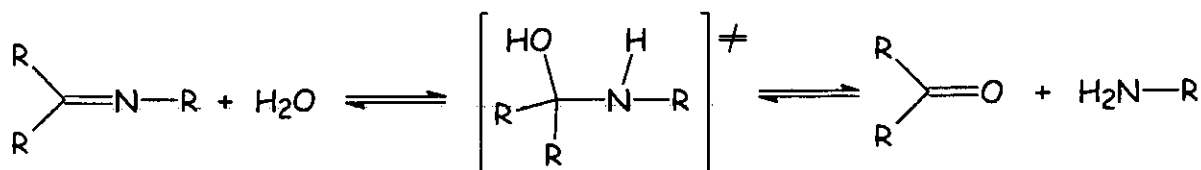


figura 18

Para explicar la gran cantidad de señales obtenidas y el intercambio de protones, es necesario plantear una estructura que sea coherente con la reacción efectuada. En este sentido la química de los sistemas imínicos es fundamental, ya

4) Resultados y Discusión.

que este tipo de grupos funcionales presentan equilibrios reversibles en presencia agua de la siguiente forma general:



Dependiendo de la cantidad de agua y del tipo de sustituyentes tanto de la amina como del aldehído o cetona, la reacción de hidrólisis se verá más o menos favorecida.

Para este caso, es posible plantear una estructura que presente una parte semicondensada, la cual nos explicaría la presencia de dos señales diferentes de ^1H que se intercambian con agua deuterada y la falta de simetría de la molécula para que genere tal cantidad de señales en el espectro (figura 19).

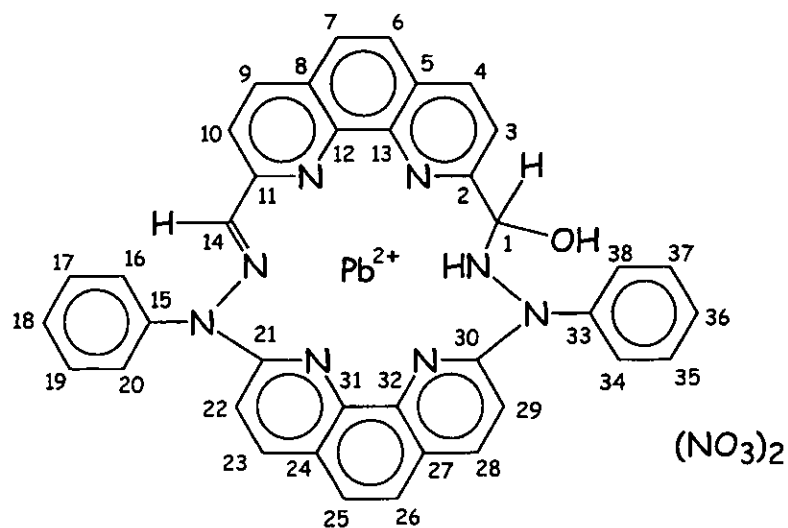


figura 19

4) Resultados y Discusión.

El hecho de encontrar que el acoplamiento entre las señales en 8.26 ppm y 6.6 ppm con una $J = 6.45$ Hz, se pierde al agregar D_2O debido a la desaparición de aquella con mayor desplazamiento; nos sugiere un acoplamiento entre los protones de alguno de los heteroátomos con el hidrógeno del carbono 1.

Un aspecto importante que hay que considerar, es que el producto de la reacción de hidrólisis no es el producto principal; esto es, el producto de la reacción se hidroliza poco a poco ya sea por agua del medio ambiente, agua de cristalización o bien por las moléculas coordinadas al metal. Una evidencia de lo anterior es que la integración de las señales que desaparecen con agua deuterada, varían con el tiempo transcurrido entre la síntesis del compuesto y la adquisición de los espectros. Lo anterior significa que la integración de esas señales, tomadas poco después de realizada la reacción, tienen una proporción del 30% respecto a las otras señales que no se intercambian con D_2O , y esta relación aumenta con el tiempo hasta obtener una proporción de 1:1.

Por otra parte, si la amina primaria está coordinada con el metal, podemos esperar que la señal en RMN se encuentre en desplazamientos químicos altos, debido al efecto desprotector producido al comprometer el par electrónico en el enlace coordinado. Esta afirmación se hizo basándonos en la simulación computacional de espectros de diferentes aminas secundarias protonadas (utilizando el programa gNMR V4.0), las cuales presentaron señales entre 9 y 11 ppm.³⁰

4) Resultados y Discusión.

Con base a lo anterior suponemos que es el -OH del intermediario el que tiene interacción con el -CH vecino (protón 1). Esto es común verlo en alcoholes primarios o secundarios cuando se utilizan disolventes muy polares, como el DMSO, en RMN. Por ejemplo el metanol origina dos señales, un cuadruplete y un doblete debido al acoplamiento entre los protones del metilo y del protón del OH, cuando se disuelve en DMSO-d₆. Esto es debido a que este tipo de disolvente interacciona fuertemente con el protón del heteroátomo sino encuentra impedimento alrededor de él. Por lo tanto, el acoplamiento observado en estas señales puede explicarse por el disolvente empleado, sin embargo no fue posible corroborar esta hipótesis ya que la solubilidad del complejo es muy baja en disolventes poco y no polares.

Por otro lado, en el espectro de ¹³C se observan 30 señales (Espectro 14, Apéndice 1). Como se mencionó anteriormente, para generar tal cantidad de señales, la molécula no debe ser simétrica y podremos esperar que presente: una señal por cada carbono de los sistemas fenantrolínicos. En el espectro HETCOR (figura 20) encontramos 20 señales de ¹³C acopladas a protón y otras 10 señales sin acoplamiento (carbonos cuaternarios). En la molécula de la figura 19 tenemos 14 carbonos cuaternarios, de los cuales 12 pertenecen a los sistemas fenantrolínicos y 2 más de cada uno de los fenilos (carbonos 15 y 33). De la figura podemos observar que estos últimos se encuentran en ambientes químicos diferentes ya que un fenilo tiene como vecino a la imina y el otro a una amina a dos enlaces de distancia y a un alcohol a 4 enlaces, por lo cual esperamos que las señales tanto de protón como de ¹³C para estos grupos se encuentren en desplazamientos químicos diferentes. De igual manera observamos que el carbono

4) Resultados y Discusión.

11 está unido directamente a la imina y el carbono 2 al grupo semicondensado y por ello esperamos señales diferentes para cada uno. De la misma forma, esperaríamos que los carbonos 21 y 30 también generaran señales diferentes en ^{13}C , y probablemente en desplazamientos muy cercanos entre ellos.

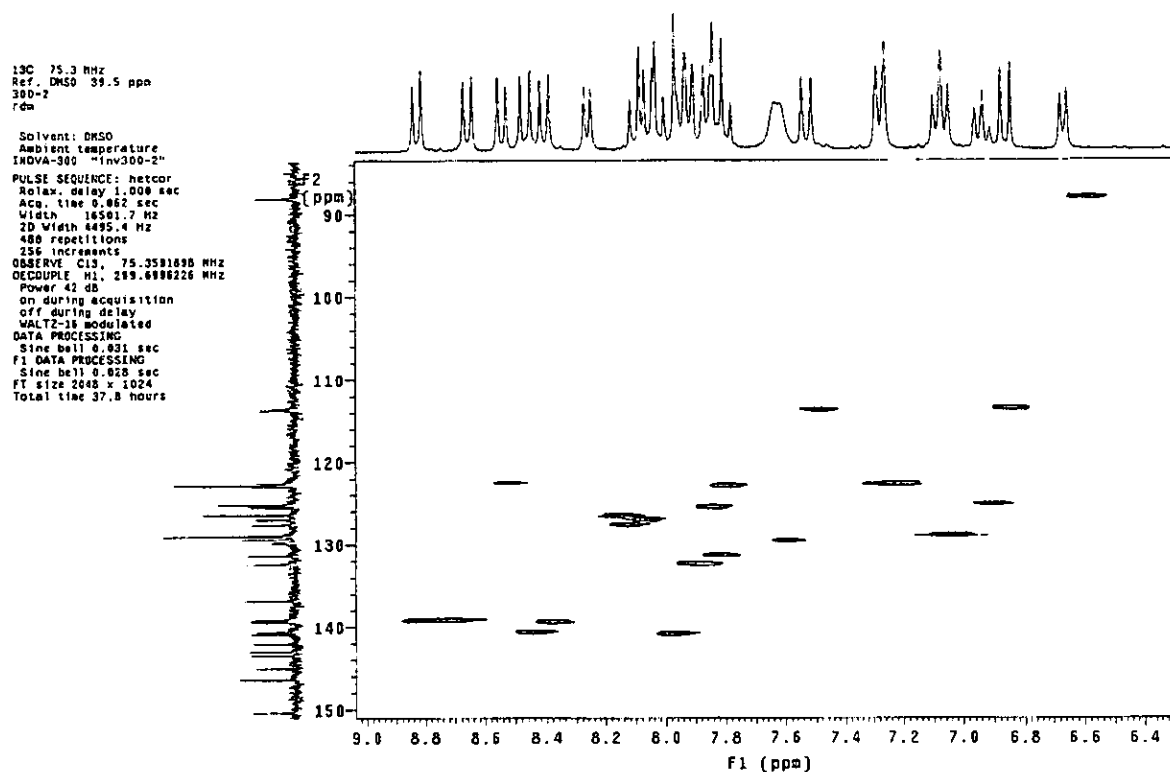


figura 20

Tenemos hasta aquí, 6 señales diferentes para carbón no acoplado a protón y nos restan 8 carbonos cuaternarios de la molécula en la figura 19. Los carbonos 5 y 8 están bastante alejados de los grupos funcionales en cuestión y con un entorno químico similar, por lo cual esperamos que genere una señal, o bien dos señales muy cercanas. Bajo este criterio, los carbonos 24 y 27 se comportarán de la misma forma. Para los carbonos 12, 13; y 31, 32 esperamos una señal de ^{13}C por

4) Resultados y Discusión.

cada par de átomos y así tenemos las 4 señales faltantes para las señales no acopladas a protón.

Para las señales de ^1H esperamos 8 dobletes diferentes para los hidrógenos de las posiciones 3, 4, 9, 10, 22, 23, 28 y 29; y como consecuencia 4 acoplamientos, que son muy evidentes en el espectro COSY del compuesto y se dan entre los siguientes dobletes (figura 21):

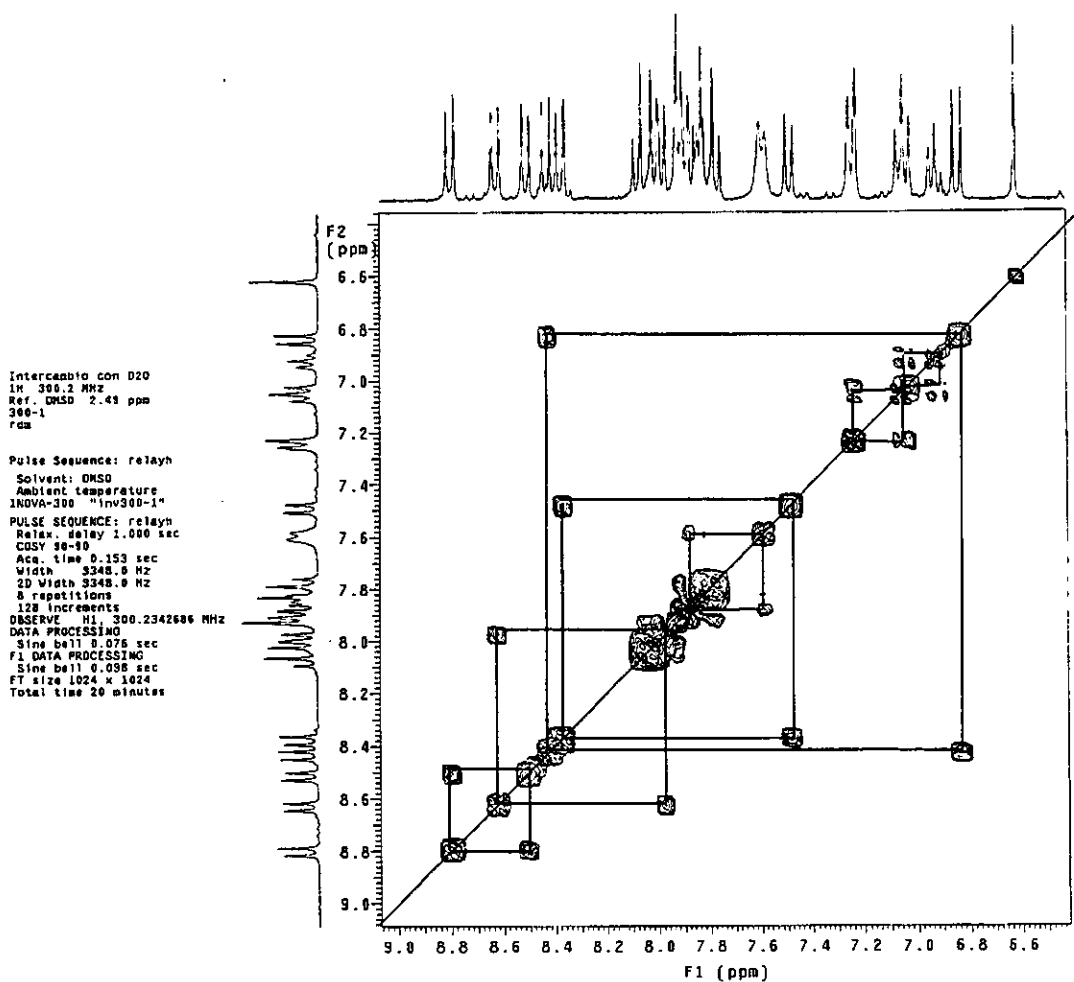


figura 21

4) Resultados y Discusión.

Señales acopladas	J
8.8 ppm \Rightarrow 8.51 ppm	8.4 Hz
8.65 ppm \Rightarrow 8.05 ppm	8.7 Hz
8.46 ppm \Rightarrow 6.85 ppm	9.3 Hz
8.40 ppm \Rightarrow 7.52 ppm	9 Hz

Los carbonos 7 y 6 están bastante alejados tanto de la imina como de la fracción semicondensada, por lo tanto pensamos que si producen señales diferentes, éstas aparecerán en desplazamientos muy similares, al igual que las esperadas para los carbonos 25 y 26 en ^{13}C y para los protones unidos a ellos en RMN de ^1H .

Por otro lado, entre 6.9 y 7.4 ppm del espectro de ^1H encontramos un conjunto de señales con las siguientes multiplicidades: doblete-triplete-triplete que integran para 2-2-1 protones, respectivamente. Este patrón es el esperado para los fenilos (doblete - protones en *orto*; triplete - protones en *meta*; y triplete - protón en *para*), sin embargo las integrales muestran que pertenecen sólo a uno de ellos. Esto es congruente con nuestra descripción de la asimetría del compuesto, lo cual querría decir que necesariamente tendremos otro sistema similar en otra zona del espectro.

En el intervalo de 7.6 a 8.1 ppm encontramos un grupo de señales superpuestas que integran para 9 protones. Esta parte del espectro no ha sido asociada a ningún protón hasta este momento y nos resta reconocer las señales del fenilo restante, así como la de los protones de las posiciones 6, 7, 25, 26 y 14.

4) Resultados y Discusión.

Como ya habíamos comentado, las señales de los cuatro primeros las esperábamos muy cercanas entre sí y cada protón generando un doblete (8 señales).

Un doblete en 7.63 ppm que integra para dos protones, está acoplada con una o unas señales en el intervalo antes mencionado, para que esta señal tenga consistencia con la discusión, este debe pertenecer a los protones *orto* del fenilo que falta por asignar y consecuentemente las señales para los dos protones *meta* y el *para*, deben estar dentro del grupo de señales encimadas.

Por otro lado, en el espectro COSY hallamos un singulete en 8.00 ppm, que no está acoplado con ningún otro protón e integra para uno. Lo anterior era imaginable para el protón imínico ya que no tiene protones vecinos a menos de cuatro enlaces de distancia.

Tomando en cuenta todo lo anterior, hemos encontrado que las integrales del espectro de ^1H nos indican que tenemos 26 protones lo cual es adecuado para la molécula propuesta en la figura 19. Sin embargo no ha sido posible una asignación inequívoca de los dobletes dada la complejidad del sistema.

4.4.5) Análisis Elemental.

El análisis elemental del compuesto proporcionó los siguientes resultados:

4) Resultados y Discusión.

Elemento	Porcentaje	Promedio
C	48.02	47.97
	47.92	
H	2.73	2.70
	2.68	
N	12.57	12.69
	12.82	
Pb	20.65	20.44
	20.23	

Los valores teóricos para el complejo con fórmula mínima $C_{38}H_{24}N_{10}O_6Pb$ ($PbN_6(NO_3)_2$) y con diferentes moléculas de agua son los siguientes: (los porcentajes del complejo $PbN_6 + H_2O$ son los mismos para la molécula semicondensada)

Elemento	$PbN_6(NO_3)_2$	$PbN_6(NO_3)_2$ + H_2O	$PbN_6(NO_3)_2$ + 2 H_2O	$PbN_6(NO_3)_2$ + 3 H_2O	$PbN_6(NO_3)_2$ + 4 H_2O
C	49.40	48.46	47.55	46.67	45.83
H	2.62	2.78	2.94	3.09	3.24
N	14.16	13.87	13.59	13.32	13.06
Pb	22.43	22.00	21.59	21.19	20.80
O	11.39	12.89	14.33	15.72	17.06

4) Resultados y Discusión.

Al parecer el análisis para el complejo dihidratado se ajusta a los valores experimentales del compuesto obtenido, a pesar de que el error mayor se presenta en el nitrógeno, del orden de 6.6%.

4.4.6) Espectrometría de masas.

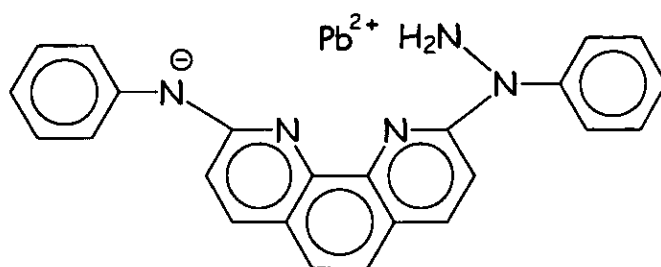
Para encontrar las relaciones isotópicas de los diferentes iones o fragmentos deducidos en la interpretación de los espectros, se utilizó el simulador de masas "Program Mass".

En el espectro de masas para FAB(+) (Espectros 17 y 18; Apéndice 1), encontramos que el pico con la relación de $m/z = 880$, corresponde para el ion $[\text{PbN}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)]^+$. El pico de $m/z = 853$, corresponde a una pérdida de 27 unidades m/z que puede deberse a HCN.

El pico de $m/z = 817$ puede generarse por la pérdida de dos nitratos y un electrón de la molécula $\text{PbN}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$, para producir el ion $[\text{PbN}_6\text{H}_2\text{O}]^+$. El ion $[\text{PbN}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)]^+$ genera al $[\text{PbN}_6\text{HO}]^+$ ($m/z = 823$), por una pérdida de $m/z = 63$ (HNO_3).

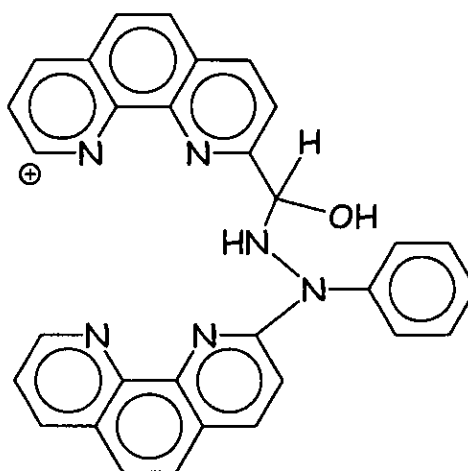
El pico de $m/z = 582$ presenta la distribución isotópica esperada para el plomo, y puede corresponder al fragmento:

4) Resultados y Discusión.



$m/z = 582$

La señal en $m/z = 493$ presenta una distribución isotópica que parece no contener al Pb puede generarse debido al siguiente fragmento:



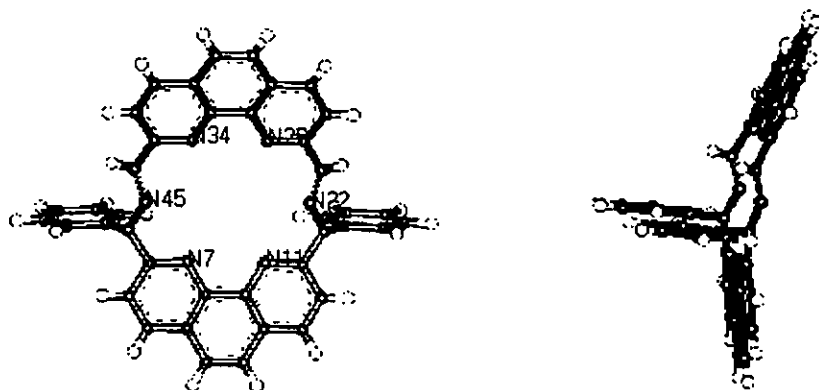
$m/z = 493$

4.4.7) Simulación de la geometría del ligante N_6 .

La optimización de la disposición en el espacio de la molécula del ligante se realizó mediante el programa Hyper Chem. Los cálculos se efectuaron utilizando el método semi-empírico AM1, obteniendo los siguientes resultados (el listado de las cargas formales para los átomos y las coordenadas de cada uno de ellos se encuentran en el apéndice 2):

4) Resultados y Discusión.

La geometría de menor energía para una molécula aislada en fase gaseosa, muestra que seis nitrógenos están orientados hacia el centro del ciclo formando una cavidad donde es posible que se aloje el metal. Por otro lado, muestra que los sistemas fenantrolínicos se ubican con un ángulo menor a 180° , uno del otro. Y los fenilos se disponen aproximadamente a 90° con respecto a la fenantrolina más cercana como se muestra en la figura 22. Esto nos permite suponer que las fenantrolinas no son equivalentes, lo cual es adecuado para justificar que cada uno de estos sistemas genere señales en diferentes desplazamientos, como se encontró en los espectros de RMN ^1H y ^{13}C .



Molécula del ligante N_6 vista de frente y de perfil respectivamente

figura 22

Las distancias interatómicas entre los posibles átomos donadores se presentan a continuación:

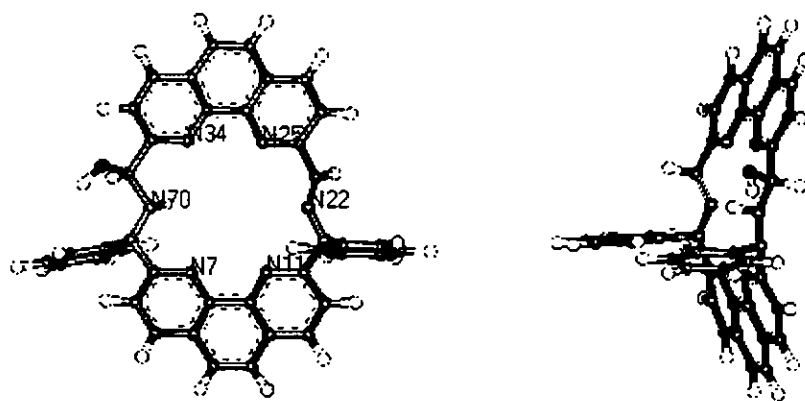
N34-N11	5.52195 Å
N7-N25	5.51993 Å
N22-N45	5.99745 Å

4) Resultados y Discusión.

Lamentablemente no fue posible realizar la optimización de la geometría para el complejo, ya que no existen parámetros empíricos para Pb y la cantidad de orbitales atómicos excede la capacidad cálculo de las computadoras convencionales, haciéndose necesario el uso de una supercomputadora para realizar el estudio.

Sin embargo, podemos esperar que la presencia del metal dentro de la cavidad del macrociclo deforme esta disposición espacial y esto conduzca a un arreglo diferente de los sistemas aromáticos, y que por ello observemos que los fenilos sean no equivalentes en RMN.

Para la molécula semicondesada se realizó el mismo cálculo, obteniéndose la siguiente geometría:



Molécula del ligante N₆ hidrolizado vista de frente y de perfil respectivamente

figura 23

4) Resultados y Discusión.

Donde podemos observar que la disposición de la cavidad no se altera demasiado y también que el -OH está hacia fuera del plano de dicha cavidad, donde esperamos que interaccione con moléculas de disolvente como se observó en el espectro de RMN con DMSO.

Las distancias interatómicas entre los átomos donadores en la cavidad son:

N34-N11	5.66273 Å
N7-N25	5.48296 Å
N22-N70	5.81446 Å

La longitud de la cavidad se calculó a partir de los radios de Van der Waals de los átomos donadores menos la menor distancia interatómica encontrada. Los resultados fueron los siguientes:

Molecula	Diámetro de la cavidad
N6	2.41993 Å
N ₆ (H ₂ O)	2.3829 Å

El diámetro de la cavidad es relativamente parecido al del ligante 18-corona-6 (2.8 Å), el cual es específico para potasio (radio iónico = 1.51 Å). Este metal tiene un radio iónico mayor al de Pb²⁺ (1.33 Å).² El ligante 15-corona-5 se ha utilizado como secuestrador de Pb²⁺, claramente este ligante es más pequeño que el utilizado para potasio.¹ Por comparación con estos sistemas, podemos suponer

4) Resultados y Discusión.

que el plomo puede alojarse dentro de la cavidad del macrociclo N_6 y como estamos analizando radios de Van der Waals, y se sospecha que el metal tenga bastante espacio dentro del anillo y por tanto tenga la posibilidad alojarse de formar asimétrica dentro de la cavidad, formando tres enlaces fuertes y otros tres con interacción más débil con los restantes átomos donadores (figura 24). La dependencia de la distancia en la fuerza de los enlaces covalentes puede ser un argumento que justifique esta hipótesis. Esta podría ser otra explicación de la asimetría del compuesto y de las diferentes señales que presentan los espectros de RMN.

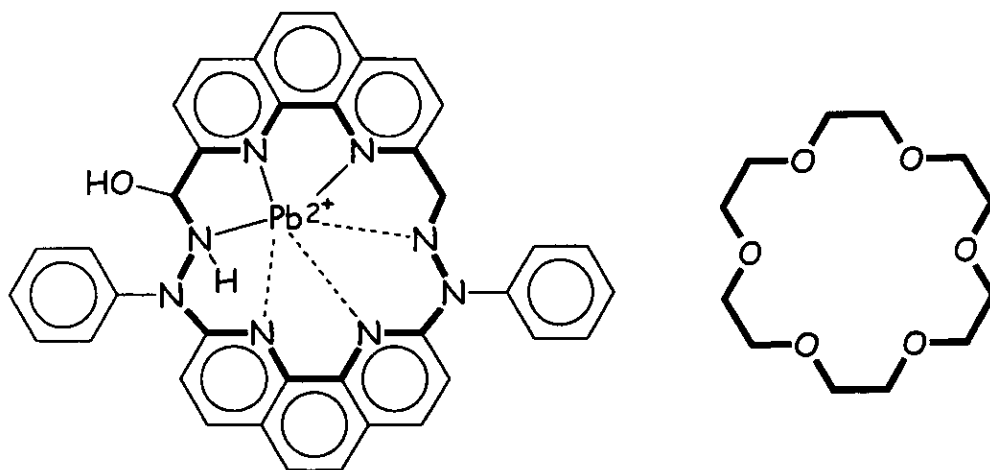


figura 24

Las cargas formales (en fracciones de la carga del electron) obtenidas del cálculo muestran los siguientes resultados para los átomos donadores:

4) Resultados y Discusión.

Átomo	Carga Formal $\text{PbN}_6(\text{NO}_3)_2$	Átomo	Carga Formal $\text{PbN}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$
N7	-0.089307	N7	-0.108062
N11	-0.089505	N11	-0.095092
N22	0.026165	N22	0.021426
N25	-0.057768	N25	-0.060716
N34	-0.058006	N34	-0.072238
N45	0.023280	N70	-0.211667

Como podemos ver el átomo más coordinante resulta ser el nitrógeno de la parte semicondensada, lo cual concuerda con la propuesta de que este grupo interacciona fuertemente con el metal y por ello la señal en RMN- ^1H del protón unido este átomo se desplaza a tan bajo campo.

Seguramente las propuestas sobre la estructura del complejo que se han presentado hasta ahora, serán confirmadas o rebatidas en cuanto contemos con la estructura cristalina del compuesto, que lamentablemente hasta la fecha no ha sido posible obtener.

Por otro lado en trabajos posteriores se plantearía la obtención del derivado diimínico tanto por síntesis directa como por reducción del derivado hidrolizado. Además resultaría interesante obtener el derivado saturado, mediante reacciones de hidrogenación de las iminas para obtener macrociclos químicamente más estables.

CONCLUSIONES

5) Conclusiones

Se encontró que para la síntesis del dialdehído, la técnica de oxidación para la neocuproina con SeO_2 ofrece más ventajas sobre la de Marcovak ya que se obtiene con mejor rendimiento y con mayor pureza.

Con respecto a la 2,9-di(1-fenil hidrazo)-1,10-fenatrolina, se sintetizó por el método reportado en la literatura y la caracterización por RMN presenta ser una serie de conformeros. Esta determinación puede ser mejorada con variación de la temperatura en la adquisición de los espectros, para provocar la estabilización del conformero más estable, o bien para adquirir un promedio de señales afinándose así las señales.

Se logró sintetizar el compuesto macrocíclico hexadentado N_6 como el complejo de Pb(II) por una reacción por hormado, el cual se caracterizó por las técnicas ya mencionadas, y de las cuales concluimos que se trata del derivado con una imina hidrolizada. Hasta nuestro conocimiento se encuentran pocos ejemplos de reacciones por hormado con Pb y es importante mencionar que sería posible plantear este esquema de síntesis de compuestos macrocíclicos con iones metálicos de radio iónico grande y la posibilidad de utilizarlos como secuestradores de metales pesados, lo que abre un campo de investigación para la obtención de una gran variedad de estos compuestos.

El diámetro de la cavidad del ligante N_6 es relativamente semejante al 18-corona-6 que contiene oxígeno como átomo donador, lo que lo hace selectivo para iones alcalinos donde la interacción es principalmente electrostática y nuestro caso con seis nitrógenos será posiblemente selectivo con otro tipo de iones metálicos y con interacción preferentemente covalente.

REFERENCIAS

6) Referencias

1. Melson, G. A.: "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds"; Ed. Plenum Press, N.Y. and London; 1979.
2. Lindoy, L. F.: "The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes"; Ed. Cambridge University Press, Australia, 1989.
3. Huheey J. E.; Keiter E. A.; Keiter R. L.: "Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad"; Cuarta Edición, Ed. OUP-HARLA, México, 1997.
4. Martin, J. G.; Cumming, S.C.: *Inorganic Chemistry*, Vol. 12 No. 7, pp. 1477-1482, 1973.
5. Ansell, C. W.; Cung, J., McPartlin, Tasker, P.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans.*; pp. 2113-2116, 1982.
6. Lewis, J.; Wainwright, K. P.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 734-738, 1977.
7. Lewis, J.; Wainwright, K. P.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 739-744, 1977.
8. Lewis, J.; Wainwright, K. P.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 440-446, 1978.
9. Lewis, J.; O'Donoghue, T. D.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 736-742, 1980
10. Constable, E. C.; Lewis, J.; *Polyhedron*, Vol. 1, No 3, pp. 303-306, 1982.
11. Lewis, J.; O'Donoghue, T. D.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 743-749, 1980.
12. Lewis, J.; O'Donoghue, T. D.; Raithby, P. R.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1383-1389, 1980.

6) Referencias

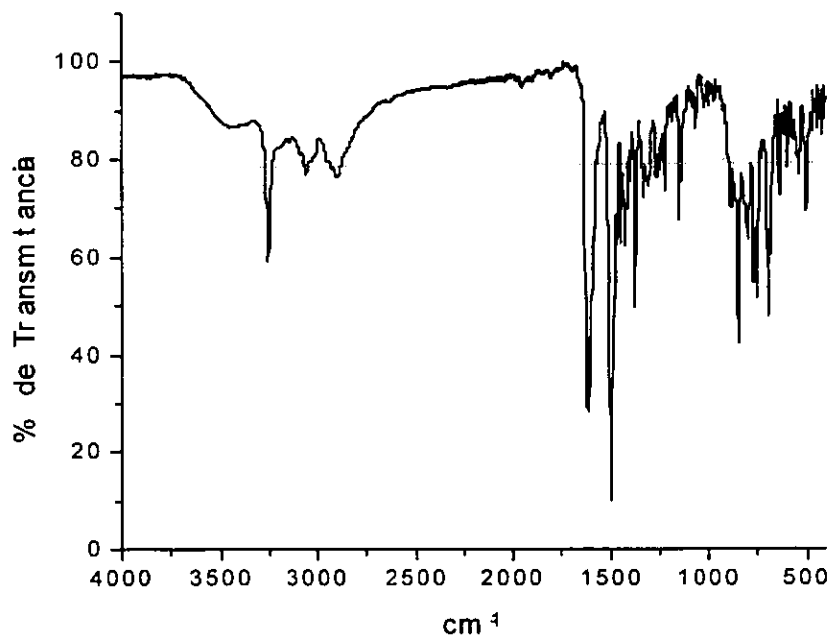
13. Lewis, J.; O'Donoghue, T. D.; Haque, Z. P.; Tasker P. A.; *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1664-1667, 1980.
14. Hanton, L. R.; Raithby, P. R.; *Acta Cryst.*; **B36**; pp. 1489-1491, 1980
15. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Liptrot, M. C.; Raithby, P. R.; Schröder, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans.*; pp. 0001-0009, 1982.
16. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Ramsden, J. N.; Schröder, M.; *Polyhedron*; Vol. 2, No. 6, pp. 489-491, 1982.
17. Lewis, J.; O'Donoghue, T. D.; Raithby, P. R.; Ramsden, J. N.; *J. Chem. Soc. Dalton*; pp. 1390-1396, 1980.
18. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Ramsden, J. N.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans.*; pp. 2127-2129, 1982.
19. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans.*; pp. 2557-2559, 1982.
20. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Ramsden, J. N.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans. (Note)*; pp. 0001-0003, 1982.
21. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Liptrot, M. C.; Raithby, P. R.; Schröder, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans.*; pp. 1593-1601, 1982.
22. Ansell, C. W. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; O'Donoghue, T. D.; *J. Chem. Soc. Dalton Tans.*; pp. 177-179, 1983.

6) Referencias

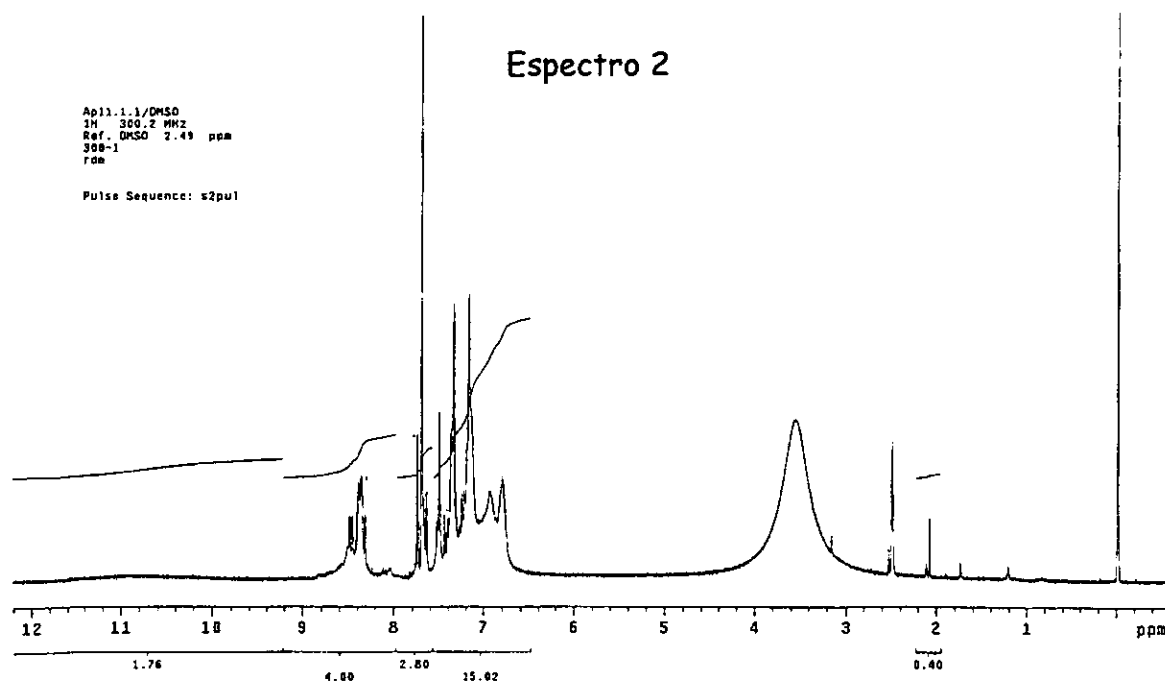
23. Anacona, J. R.; Rivas A.; Márquez, V. E.; *Trans. Met. Chem.*, 20, pp 239-241, 1995.
24. Dietrich, B., P. Viout, J.-M. Lehn; "Macrocyclic Chemistry", Ed. VCH, Cambridge, 1993.
25. A. Markovac, C. L. Stevens, A. B. Ash & B. E. Hackley; *J. Org. Chem.*, 35, pp. 841, 1970.
26. C. J. Chandler, L. W. Deady and J. A. Reiss, *J. Heterocycl. Chem.*, 18, 599, 1981.
27. Angelici, R. J.; "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry"; Ed. University Science Books, California, 1986.
28. Sanders, K. M.; Hunter, B. K.; "Modern NMR Spectroscopy"; second edition; Oxford University Press, 1993.
29. Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"; Ed. Alhambra, primera edición española, 1980.
30. Software gNMR V4.0 for Windows, by Peter H. M. Budzelaar; <http://www.chemwell.com>.

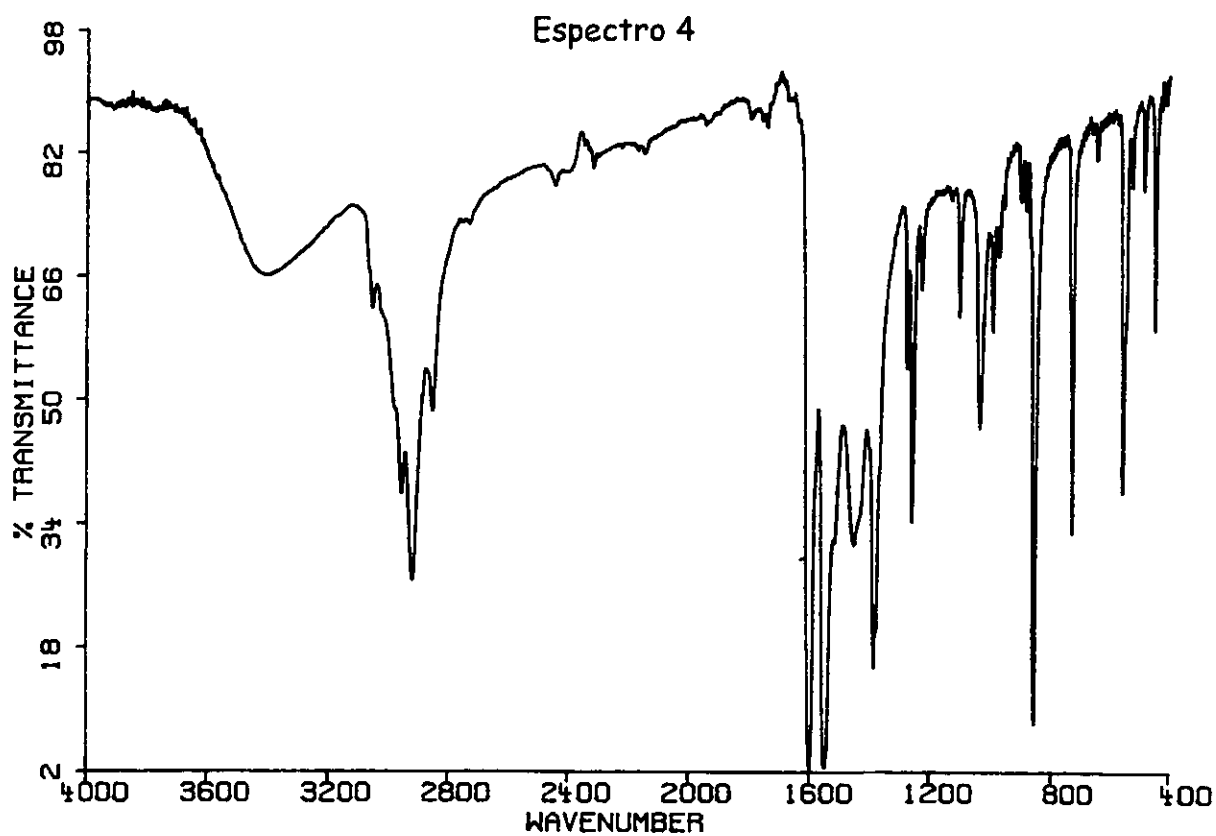
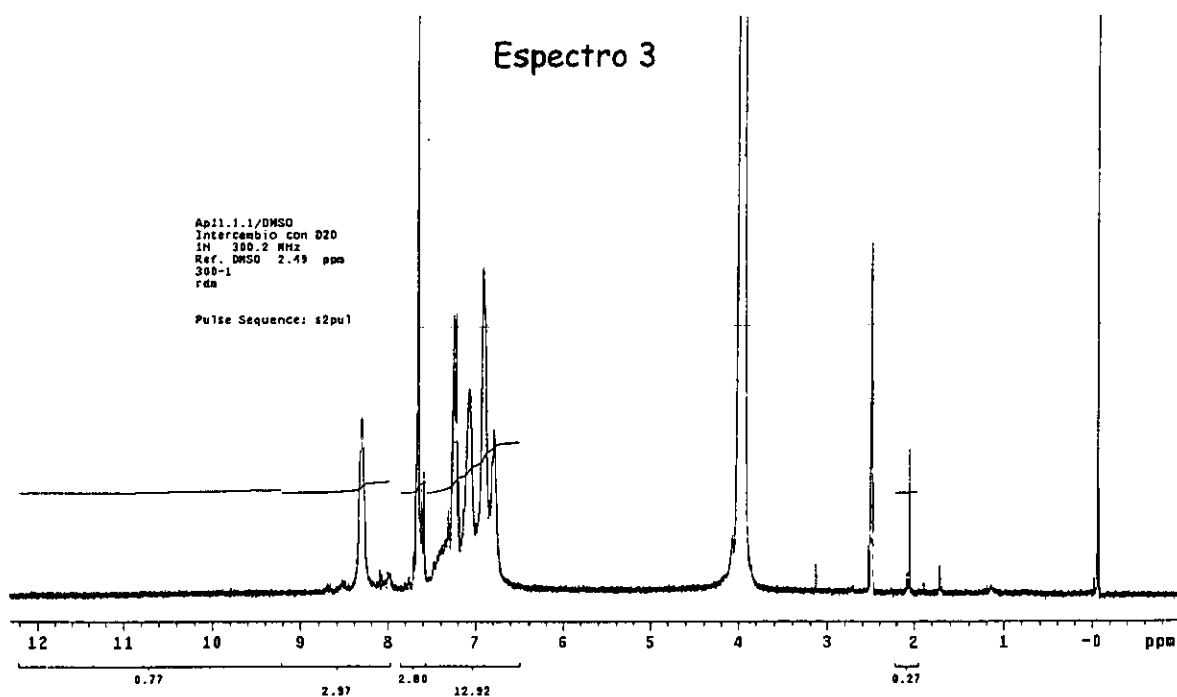
APÉNDICE 1

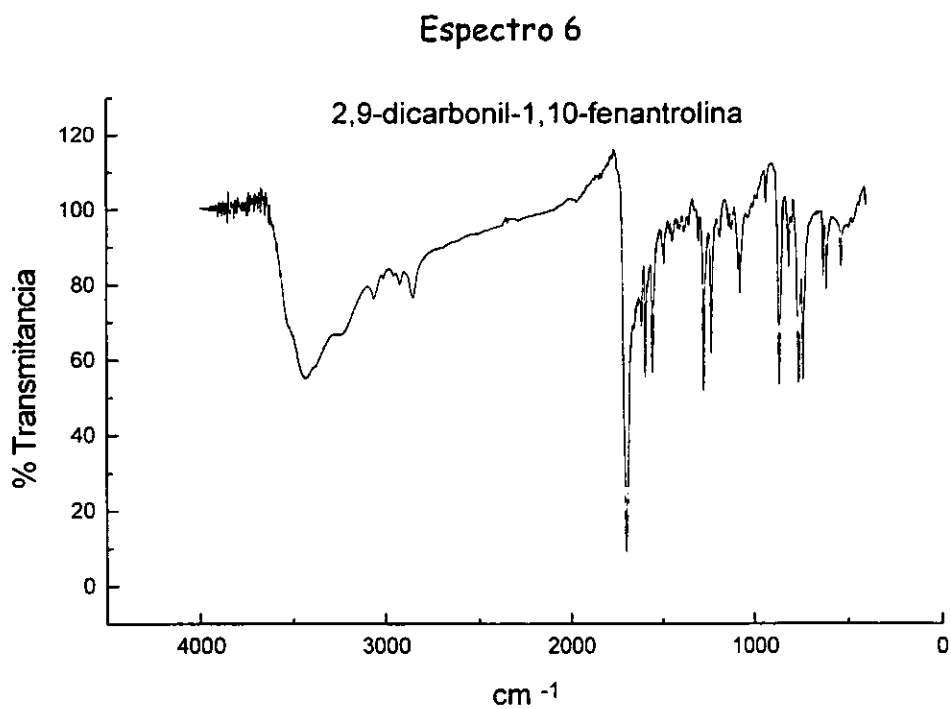
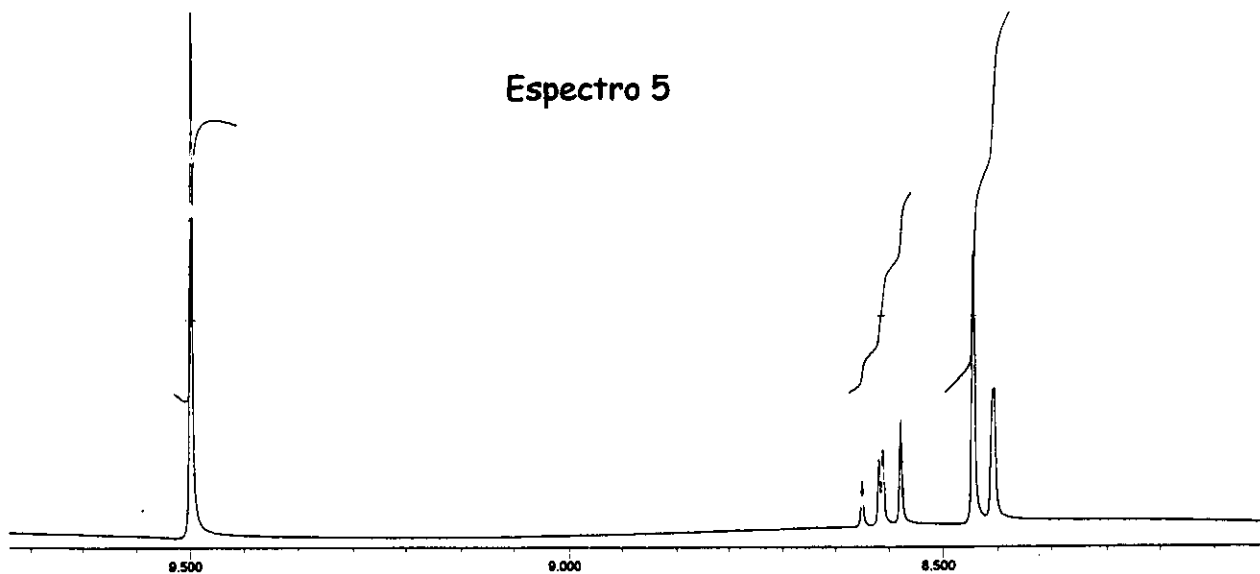
Espectro 1



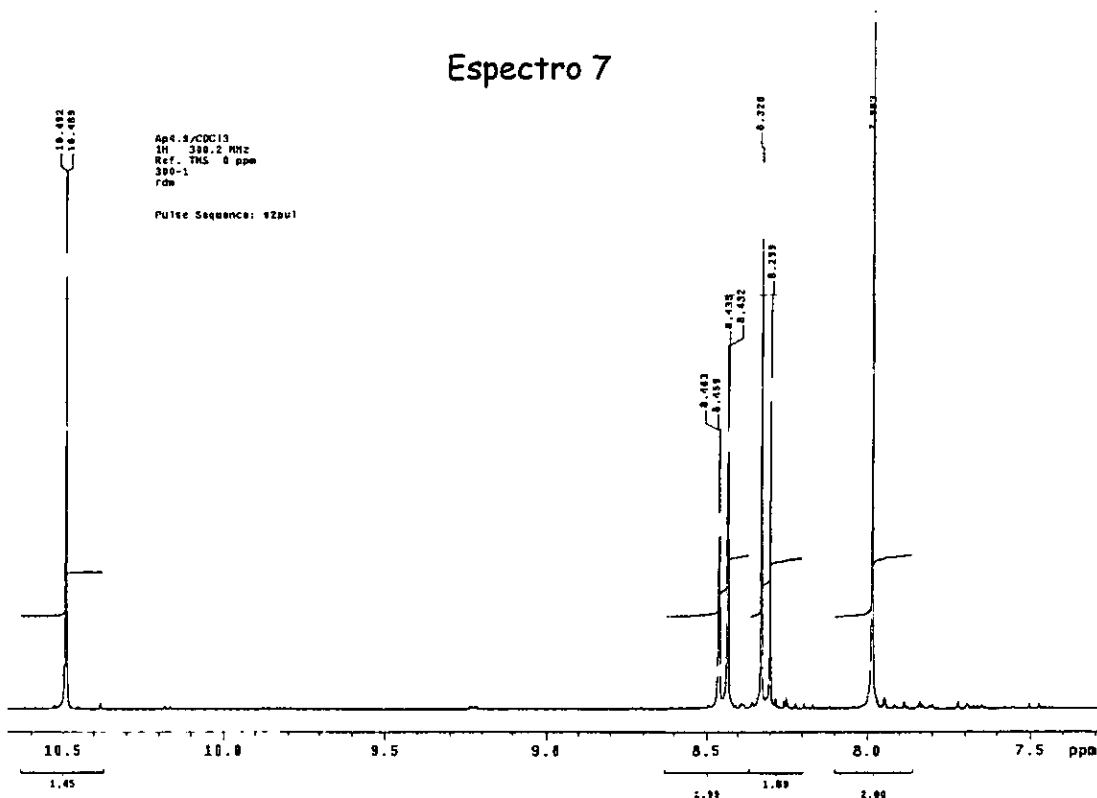
Espectro 2





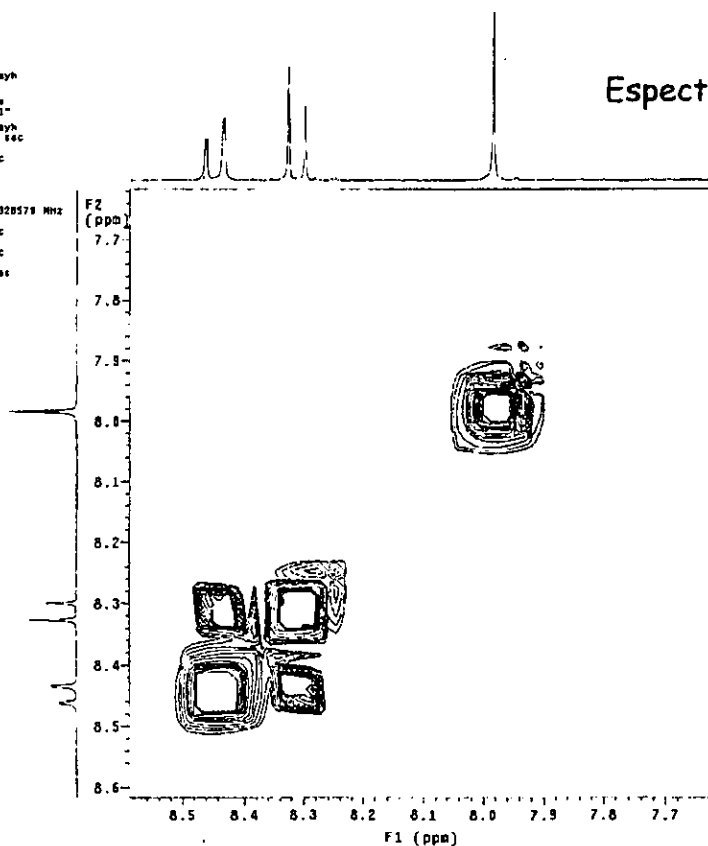


Espectro 7

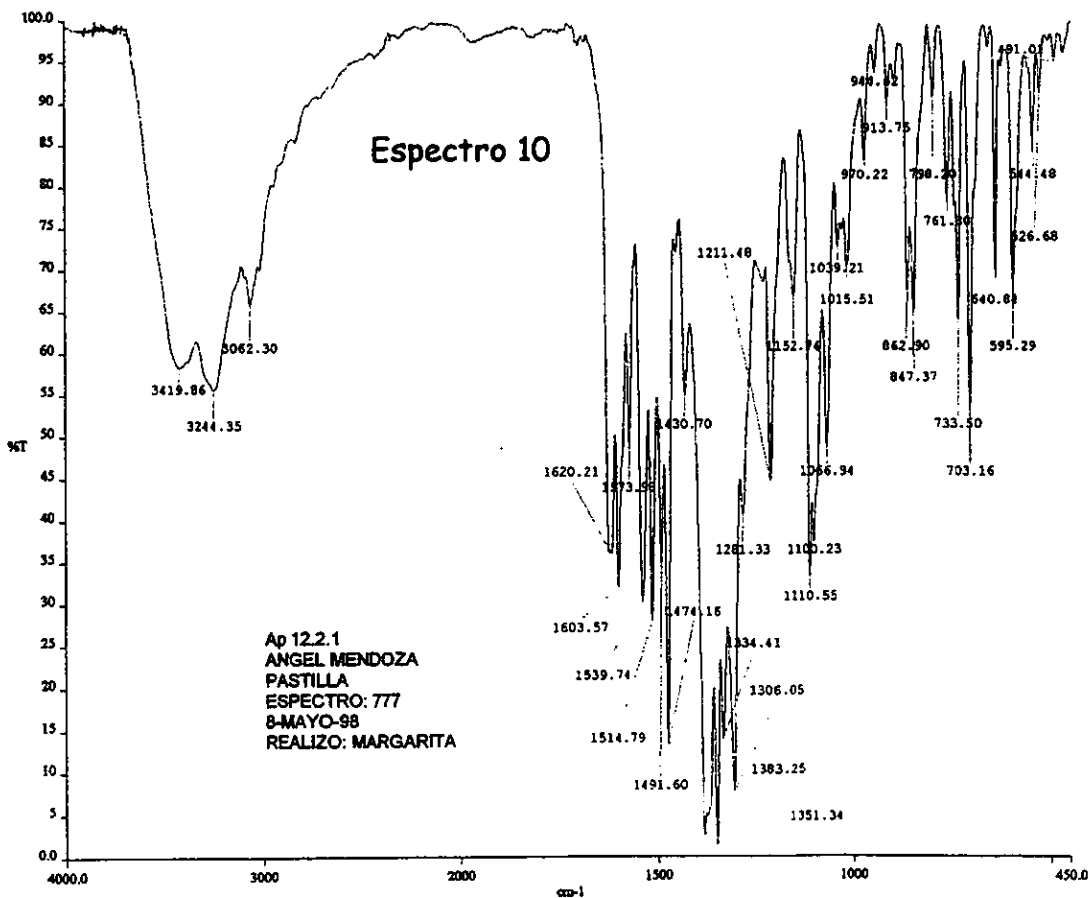
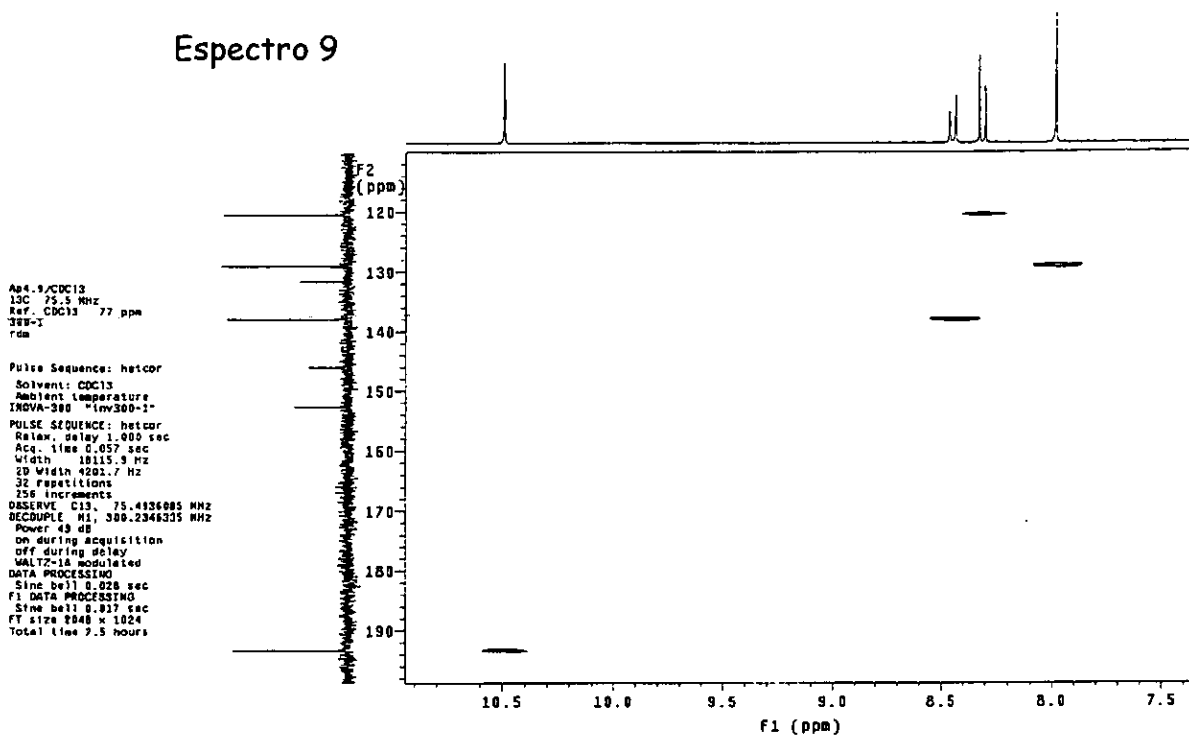


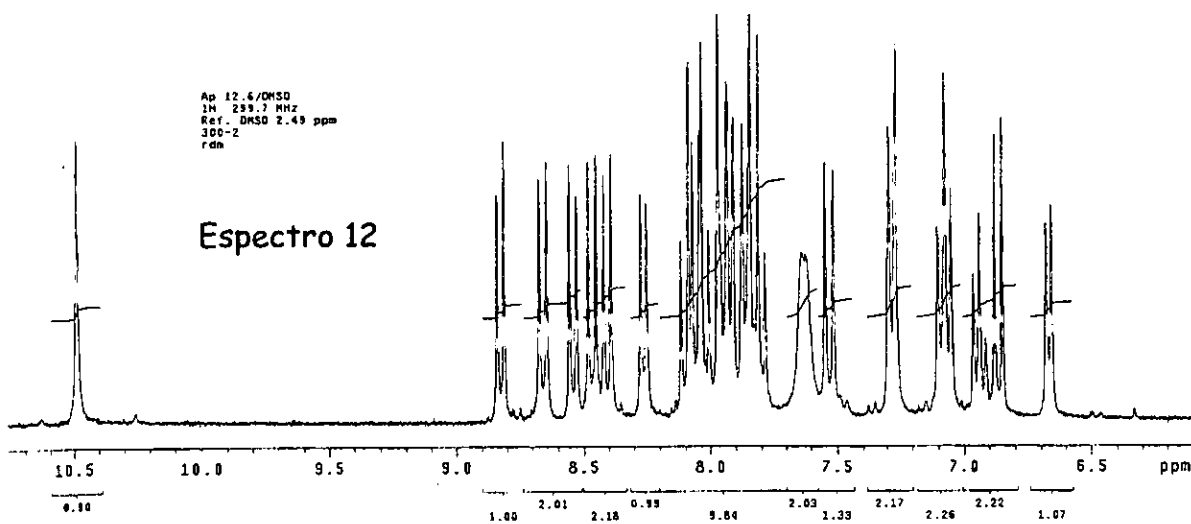
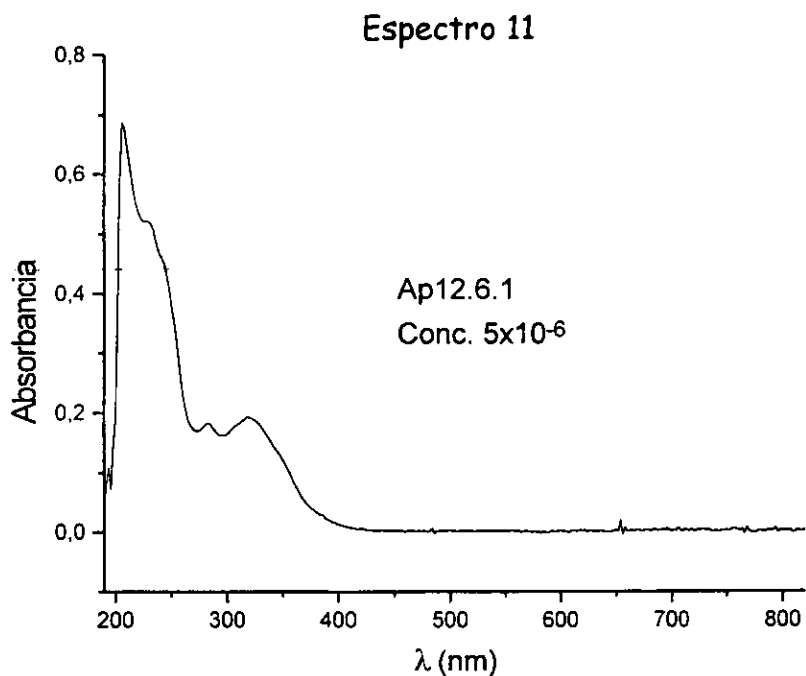
Espectro 8

Pulse Sequence: relayh
 Solvent: CDC13
 Ambient Temperature
 INOVA-500 "inv300-1"
 PULSE SEQUENCE: relayh
 Relax. delay 1.000 sec
 CDSV 30-00
 ACS. time 0.200 sec
 Width 4201.7 Hz
 ZD Width 4201.7 Hz
 4 resolutions
 128 increments
 OBSERVE H1 300.2328578 MHz
 DATA PROCESSING
 Sine bell 0.122 sec
 F1 DATA PROCESSING
 Sine bell 0.017 sec
 FT size 2048 x 2048
 Total time 10 minutes

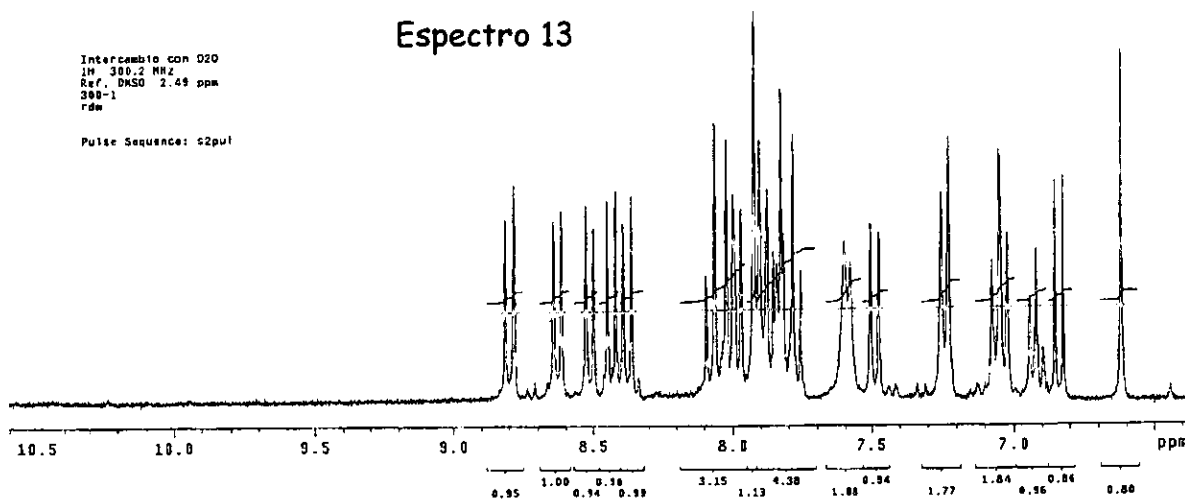


Espectro 9

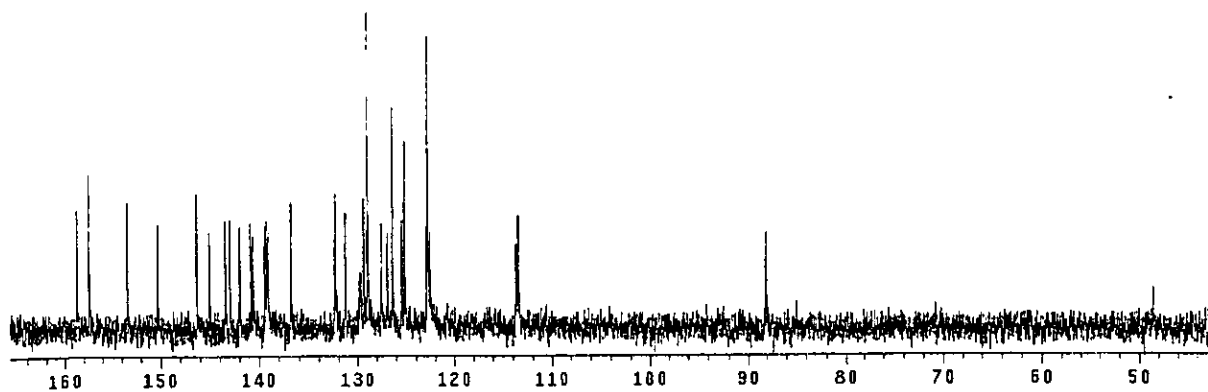




Espectro 13



Espectro 14



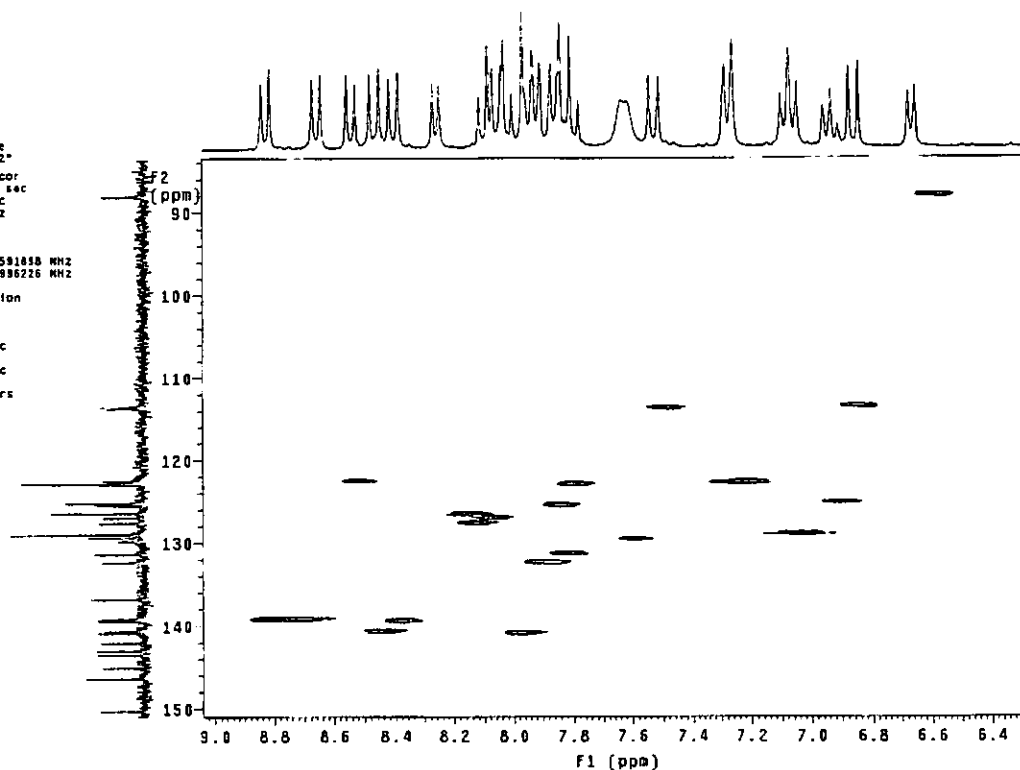
Espetro 15

L3C 75.3 MHz
 Ref. DMSO 39.5 ppm
 300-2
 rda

Solvent: DMSO
 Ambient temperature
 TROVA-300 "inv000-2"

PULSE SEQUENCE: hetcor
 Relax. delay 1.000 sec
 Acq. time 0.062 sec
 Width 16501.7 Hz
 2D Width 4435.4 Hz
 488 repetitions
 256 increments

OBSERVE C13, 75.3581658 MHz
 DECOUPLE H1, 299.6986226 MHz
 Power 42 db
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Sine bell 0.031 sec
 F1 DATA PROCESSING
 Sine bell 0.028 sec
 FT size 2048 w 1024
 Total time 37.8 hours

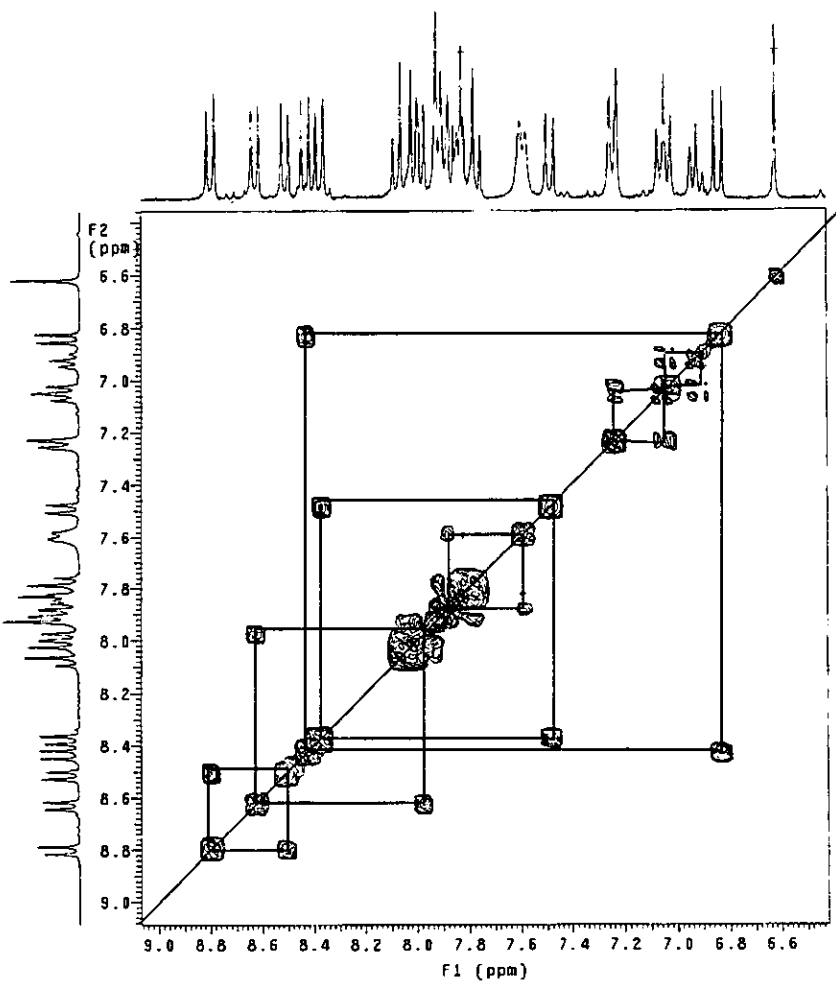


Espectro 16

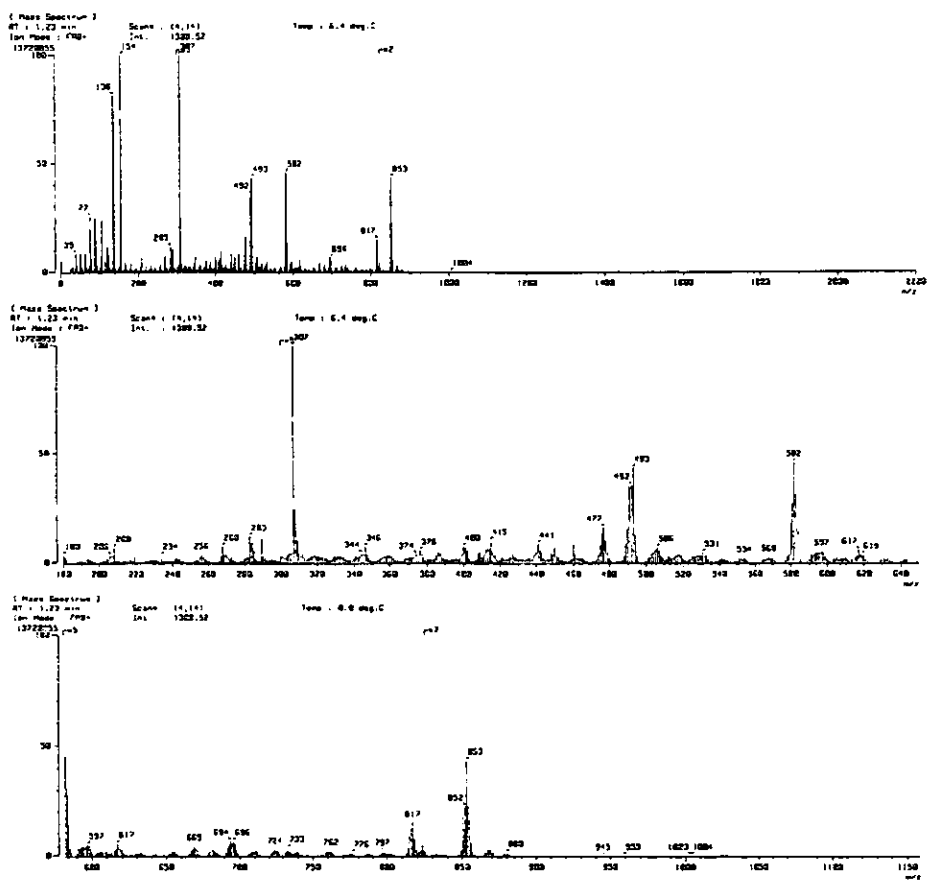
Intercambio con D2O
 1H 300.2 MHz
 Ref. DMSO 2.49 ppm
 300-1
 rdm

Pulse Sequence: relayh
 Solvent: DMSO
 Ambient temperature
 INOVA-300 "inv300-1"

PULSE SEQUENCE: relayh
 Relax. delay 1.000 sec
 COSY 90-90
 Acq. time 0.153 sec
 Width 3348.0 Hz
 ZD Width 3348.0 Hz
 8 repetitions
 128 increments
 OBSERVE F1: 300.2342665 MHz
 DATA PROCESSING
 Sine bell 0.076 sec
 F1 DATA PROCESSING
 Sine bell 0.038 sec
 FT size 1024 x 1024
 Total time 20 minutes

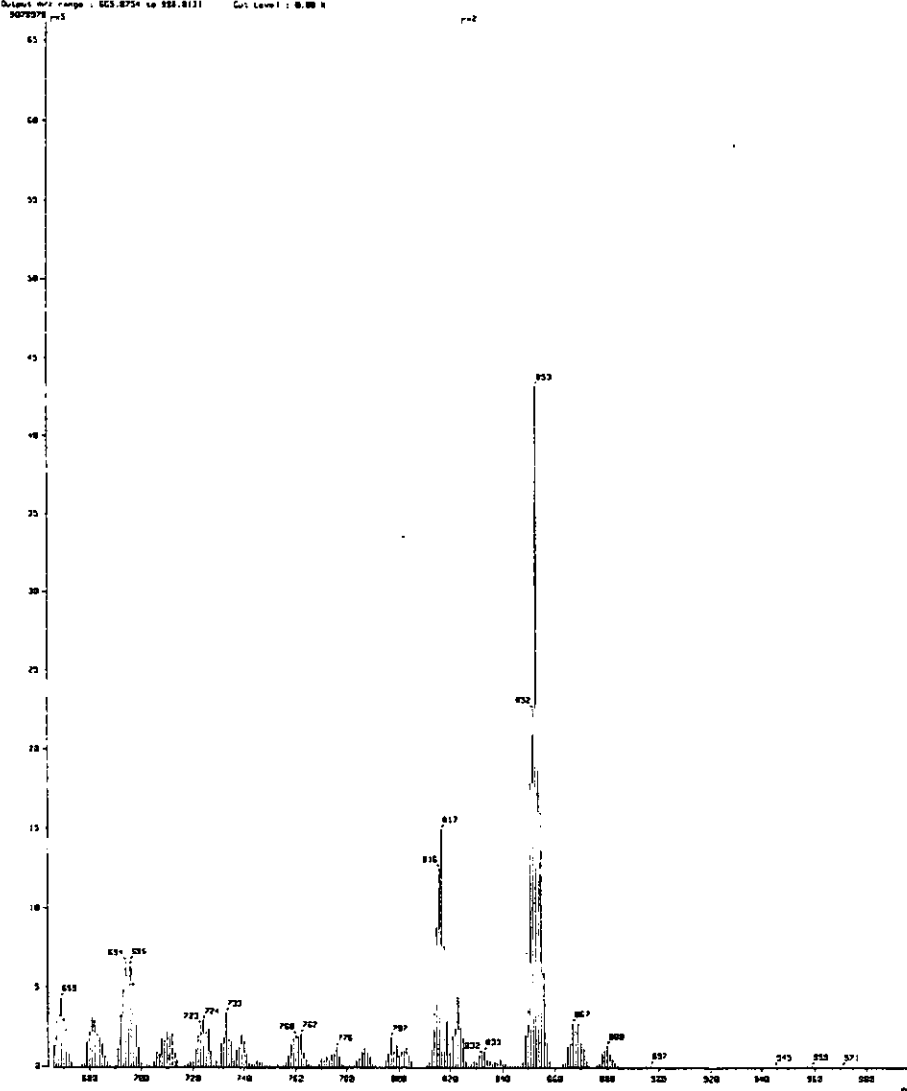


Espectro 17



Espectro 18

Sample: 107822; Rigoni; Dmiringa; benzilico
Site: Laboratorio de SerVICIOS de Análisis a la Investigación IUNAM, F. Q. UNAM
Inlet: Direct
ScanRate Type: Normal; Ion: (M+); Scan: 15.193
RT: 1.23 min; Temp: 6.4 eeg.C
SP: 100.0000; Int.: 1220.52
Output: 100.0000; GC: 8754 to 888.8131; GC Level: 0.00 N



APÉNDICE 2

Resultado del Cálculo para la molécula N₆

HyperChem log start -- Thu Sep 24 11:34:35 1998.
 Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = C:\HYPER\N6.HIN.
 AM1
 PolakRibiere optimizer
 Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 50
 Accelerate convergence = NO
 Optimization algorithm = Polak-Ribiere
 Criterion of RMS gradient = 0.1000 kcal/(A mol) Maximum cycles = 1050
 RHF Calculation:

Singlet state calculation
 Number of electrons = 216
 Number of Double Occupied Levels = 108
 Charge on the System = 0
 Total Orbitals = 208

NET CHARGES AND COORDINATES

Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	0.050577	0.67338	3.39746	1.03705	12.01100
2	6	0.049804	1.95604	2.66584	1.04271	12.01100
3	6	-0.090354	0.68076	4.76198	1.44483	12.01100
4	6	-0.110093	1.89306	5.42031	1.82002	12.01100
5	6	-0.110750	3.07035	4.74650	1.83101	12.01100
6	6	-0.089139	3.12252	3.36569	1.46407	12.01100
7	7	-0.089307	1.99701	1.35096	0.66303	14.00700
8	6	-0.088383	4.34740	2.65810	1.51967	12.01100
9	6	-0.156316	4.38996	1.32741	1.18012	12.01100
10	6	0.109593	3.17083	0.69582	0.75145	12.01100
11	7	-0.089505	-0.47816	2.75885	0.66221	14.00700
12	6	-0.087553	-0.55085	5.45875	1.48158	12.01100
13	6	-0.158363	-1.71693	4.81516	1.14427	12.01100
14	6	0.111622	-1.64017	3.43689	0.73895	12.01100
15	7	-0.129543	-2.92963	2.81142	0.45172	14.00700
16	6	-0.035098	-3.54047	3.38734	-0.73717	12.01100
17	6	-0.123467	-2.96222	3.24801	-2.01281	12.01100
18	6	-0.128882	-3.58668	3.81117	-3.12307	12.01100
19	6	-0.121193	-4.78437	4.51101	-2.97940	12.01100
20	6	-0.136522	-5.35926	4.65216	-1.71733	12.01100
21	6	-0.107607	-4.74735	4.09648	-0.59545	12.01100

22	7	0.026165	-3.01103	1.48698	0.68105	14.00700
23	6	-0.129033	-3.93388	0.73428	0.15055	12.01100
24	6	0.032362	-3.96242	-0.71869	0.45410	12.01100
25	7	-0.057768	-2.79792	-1.37793	0.43097	14.00700
26	6	-0.162759	-5.21250	-1.35827	0.70153	12.01100
27	6	-0.090580	-5.22110	-2.71986	0.93012	12.01100
28	6	-0.079532	-4.00484	-3.44585	0.91987	12.01100
29	6	0.033076	-2.80586	-2.72353	0.66638	12.01100
30	6	0.033042	-1.52885	-3.44990	0.66560	12.01100
31	6	-0.109453	-3.95558	-4.85671	1.15576	12.01100
32	6	-0.109421	-2.77384	-5.52876	1.15511	12.01100
33	6	-0.079484	-1.53631	-4.84982	0.91826	12.01100
34	7	-0.058006	-0.37662	-2.75523	0.42932	14.00700
35	6	0.032059	0.78517	-3.41938	0.44966	12.01100
36	6	-0.162453	0.87512	-4.82068	0.69645	12.01100
37	6	-0.090624	-0.29062	-5.52400	0.92662	12.01100
38	7	-0.127429	3.29491	-0.72998	0.44803	14.00700
39	6	-0.036629	4.07315	-0.93771	-0.76495	12.01100
40	6	-0.123488	3.61201	-0.51676	-2.02649	12.01100
41	6	-0.129071	4.38864	-0.74310	-3.16012	12.01100
42	6	-0.121187	5.62111	-1.38721	-3.05367	12.01100
43	6	-0.136794	6.08166	-1.80389	-1.80577	12.01100
44	6	-0.106799	5.31807	-1.58439	-0.66083	12.01100
45	7	0.023280	2.20079	-1.47967	0.68466	14.00700
46	6	-0.127208	2.01711	-2.65030	0.14129	12.01100
47	1	0.135644	1.83892	6.48268	2.10351	1.00800
48	1	0.135705	4.00971	5.24013	2.12434	1.00800
49	1	0.140697	5.25774	3.18416	1.84559	1.00800
50	1	0.154550	5.32436	0.75068	1.23025	1.00800
51	1	0.140659	-0.56190	6.51497	1.79184	1.00800
52	1	0.154572	-2.68824	5.32869	1.17966	1.00800
53	1	0.157919	-2.01666	2.69458	-2.13478	1.00800
54	1	0.137707	-3.13023	3.69915	-4.11814	1.00800
55	1	0.134663	-5.27512	4.94989	-3.86037	1.00800
56	1	0.135415	-6.30385	5.20460	-1.60146	1.00800
57	1	0.146492	-5.20974	4.21455	0.39691	1.00800
58	1	0.132943	-4.70839	1.05760	-0.57398	1.00800
59	1	0.144966	-6.13670	-0.76622	0.71078	1.00800
60	1	0.138121	-6.16394	-3.25347	1.12259	1.00800
61	1	0.134748	-4.90628	-5.38114	1.33929	1.00800
62	1	0.134745	-2.73840	-6.61393	1.33842	1.00800
63	1	0.145172	1.85642	-5.31247	0.70349	1.00800
64	1	0.138126	-0.26703	-6.60720	1.11865	1.00800
65	1	0.158821	2.63806	-0.00843	-2.11869	1.00800
66	1	0.137645	4.02350	-0.41194	-4.14400	1.00800

67	1	0.134486	6.22842	-1.56669	-3.95291	1.00800
68	1	0.135228	7.05409	-2.31145	-1.71927	1.00800
69	1	0.146127	5.69157	-1.91705	0.32015	1.00800
70	1	0.133061	2.67973	-3.14128	-0.59972	1.00800

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total
Point-Chg.	0.622	1.200	-1.696	2.169
sp Hybrid	-0.335	-0.518	-1.065	1.231
pd Hybrid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sum	0.286	0.683	-2.761	2.859

Resultado del Cálculo para la molécula N₆H₂O

HyperChem log start -- Tue Nov 17 21:58:53 1998.

Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = A:\N6.HIN.

AMI

PolakRibiere optimizer

Convergence limit = 0.0500000 Iteration limit = 500

Accelerate convergence = NO

Optimization algorithm = Polak-Ribiere

Criterion of RMS gradient = 0.2000 kcal/(A mol) Maximum cycles = 1050

RHF Calculation:

NET CHARGES AND COORDINATES

Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	0.049251	0.67979	3.39497	1.02959	12.01100
2	6	0.052170	1.95323	2.65072	1.03882	12.01100
3	6	-0.088370	0.68396	4.73825	1.50130	12.01100
4	6	-0.111773	1.89138	5.36015	1.94772	12.01100
5	6	-0.108587	3.05797	4.66718	1.97942	12.01100
6	6	-0.089935	3.10812	3.30272	1.55495	12.01100
7	7	-0.108062	1.99189	1.36366	0.57820	14.00700
8	6	-0.088120	4.31028	2.56012	1.64251	12.01100
9	6	-0.152474	4.34179	1.24664	1.23815	12.01100
10	6	0.088761	3.14024	0.67036	0.69711	12.01100
11	7	-0.095092	-0.46395	2.77699	0.60430	14.00700
12	6	-0.087021	-0.54639	5.43733	1.53799	12.01100

13	6	-0.156824	-1.70860	4.81067	1.15393	12.01100
14	6	0.109483	-1.62758	3.44922	0.69774	12.01100
15	7	-0.126060	-2.90777	2.81708	0.38336	14.00700
16	6	-0.037345	-3.51067	3.40735	-0.80218	12.01100
17	6	-0.124837	-2.93714	3.27053	-2.07989	12.01100
18	6	-0.128919	-3.55448	3.85396	-3.18400	12.01100
19	6	-0.120796	-4.74005	4.57213	-3.03183	12.01100
20	6	-0.136476	-5.31087	4.71061	-1.76755	12.01100
21	6	-0.105782	-4.70641	4.13440	-0.65217	12.01100
22	7	0.021426	-2.97173	1.48905	0.59682	14.00700
23	6	-0.127627	-3.82988	0.71232	0.00099	12.01100
24	6	0.033268	-3.87817	-0.73232	0.34034	12.01100
25	7	-0.060716	-2.72936	-1.41729	0.38091	14.00700
26	6	-0.163748	-5.15337	-1.32717	0.57437	12.01100
27	6	-0.089945	-5.20512	-2.67340	0.86834	12.01100
28	6	-0.079634	-4.00679	-3.42621	0.93283	12.01100
29	6	0.034391	-2.77948	-2.75170	0.67876	12.01100
30	6	0.036240	-1.52728	-3.51704	0.76088	12.01100
31	6	-0.110016	-4.01479	-4.82085	1.25302	12.01100
32	6	-0.109345	-2.85607	-5.52517	1.34000	12.01100
33	6	-0.077205	-1.59202	-4.89490	1.10817	12.01100
34	7	-0.072238	-0.33856	-2.88367	0.51652	14.00700
35	6	0.001810	0.79255	-3.57441	0.65687	12.01100
36	6	-0.152774	0.82287	-4.95898	1.00328	12.01100
37	6	-0.092381	-0.37342	-5.61026	1.21618	12.01100
38	7	-0.085934	3.24836	-0.74329	0.30609	14.00700
39	6	-0.065341	4.01370	-0.81059	-0.94204	12.01100
40	6	-0.127196	3.49535	-0.41018	-2.18615	12.01100
41	6	-0.122066	4.28271	-0.50476	-3.33173	12.01100
42	6	-0.123390	5.58647	-0.99299	-3.25400	12.01100
43	6	-0.134195	6.10559	-1.39161	-2.02295	12.01100
44	6	-0.117706	5.32984	-1.30598	-0.86929	12.01100
45	6	0.156326	2.15665	-2.89732	0.45689	12.01100
69	8	-0.351917	2.70037	-3.54292	-0.69923	15.99900
70	7	-0.211667	2.05159	-1.42914	0.35521	14.00700
48	1	0.139910	5.21267	3.04580	2.04479	1.00800
49	1	0.153321	5.25705	0.64309	1.31457	1.00800
50	1	0.140807	-0.56121	6.48067	1.88902	1.00800
51	1	0.154408	-2.67908	5.32449	1.19276	1.00800
52	1	0.156701	-2.00003	2.70488	-2.20858	1.00800
53	1	0.137788	-3.10126	3.74412	-4.18070	1.00800
54	1	0.134897	-5.22353	5.02904	-3.90753	1.00800
55	1	0.135639	-6.24595	5.27768	-1.64534	1.00800
56	1	0.146660	-5.16568	4.25091	0.34178	1.00800
57	1	0.133748	-4.54954	1.01215	-0.78755	1.00800

58	1	0.145481	-6.06046	-0.71104	0.52414	1.00800
59	1	0.138640	-6.16598	-3.17396	1.05885	1.00800
60	1	0.135322	-4.98862	-5.30385	1.43020	1.00800
61	1	0.135692	-2.85973	-6.59677	1.59260	1.00800
62	1	0.149691	1.78826	-5.47800	1.06905	1.00800
63	1	0.139117	-0.39803	-6.67987	1.47243	1.00800
64	1	0.152530	2.46830	-0.01679	-2.25815	1.00800
65	1	0.137031	3.87098	-0.18840	-4.30202	1.00800
66	1	0.134448	6.20509	-1.06192	-4.16045	1.00800
67	1	0.134355	7.13501	-1.77544	-1.95782	1.00800
68	1	0.142188	5.75291	-1.61846	0.09846	1.00800
46	1	0.135440	1.84205	6.41127	2.27171	1.00800
47	1	0.135590	3.99037	5.13323	2.33302	1.00800
71	1	0.110168	2.79365	-3.14203	1.35972	1.00800
72	1	0.211233	3.63213	-3.29618	-0.76406	1.00800
73	1	0.187585	1.42225	-1.17401	-0.39713	1.00800

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total
Point-Chg.	0.389	1.182	-0.132	1.251
sp Hybrid	-0.312	0.187	-1.298	1.348
pd Hybrid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sum	0.077	1.369	-1.430	1.981

HyperChem log stop -- Wed Nov 18 10:40:11 1998.