

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS

EFECTO DE ALGUNOS CONTRAIONES EN LAS PROPIEDADES  
ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO  
*trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]X

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. MARCOS FLORES ALAMO



TUTOR: DRA. MARTHA E. SOSA TORRES

MÉXICO D.F:

2004

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.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## JURADO:

Presidente: Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez  
Primer Vocal: Dra. Ángeles Paz Sandoval  
Segundo Vocal: Dr. Cecilio Álvarez Toledano  
Tercer Vocal: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez  
Secretario: Dr. Herbert Höpfl Bachner  
Primer Suplente: Dra. Ma. Graciela Yasmi Reyes y Ortega  
Segundo Suplente: Dr. Rubén Alfredo Toscano

Lugar donde se desarrolló el tema:

Lab 212  
Departamento de Química Inorgánica  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

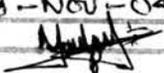
Asesor del Tema

Dra. Martha E. Sosa Torres

Sustentante

Q. Marcos Flores Alamo

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Marcos Flores Alamo  
FECHA: 18 - Nov - 04  
FIRMA: 

México D. F., Noviembre de 2004

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

A la Facultad de Química (UNAM) y a la División de Estudios de Posgrado (UNAM).

Al CONACYT (MÉXICO) y a la DGEP-UNAM por las becas otorgadas para el desarrollo de este trabajo.

A la DGEP-PAEP (UNAM), por el apoyo económico brindado a través del proyecto 208316.

A la Dra Noráh Barba B. (FQ-UNAM) por las facilidades para usar el espectrofotómetro Cary 5E uv-vis-NIR.

A la Dra Angeles Paz (CINVESTAV) por sus valiosas sugerencias en el desarrollo de este trabajo.

A los Dres. José Manuel Hernández, Héctor Murrieta, Enrique Camarillo (IF-UNAM) por el apoyo incondicional para el desarrollo de este trabajo.

A todos los miembros del Jurado; en particular a la Dra. Ma. Graciela Yasmi Reyes por sus valiosas correcciones en la Tesis.

Especialmente a mi amada esposa Ana Laura Maldonado Hermenegildo por su paciencia, apoyo y comprensión.

Esta tesis es dedicada con mucho  
amor a

Ana Laura Maldonado

Laura Susana Flores

Dalia Flores

## ABSTRACT

This is the first reported example of a photochromic property presented by the change of a counterion in a coordination compound: the dark green *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**, compared to the red-purple *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl, **2**. The dark green colour of **1**, changes to a deep purple colour when the irradiating light is changed from a fluorescent to an incandescent light. When the latter is turned off, the dark green colour reappears instantaneously, this is a reversible process. Effective magnetic moments,  $\mu_{\text{eff}}$ , of 5.51 and 3.86 BM at 300 K in the solid state were found for **1** and **2** and their molar magnetic susceptibilities,  $\chi_{\text{Mdc}}$ , against temperature (2-300 K) follow a Curie Weiss behaviour. The epr spectra of these polycrystalline samples shows an isotropic very broad peak centred at  $g = 1.995$  for **1**; an axial spectrum,  $g_{\parallel} = 4.261 > g_{\perp} = 1.991$  for **2**. Even though **2** and **3** are chemically identical, they show very different epr spectra, **3** shows a rhombic spectrum:  $g = 4.309, 3.107$  and  $1.223$ . The crystal and molecular structures of **3** (**2** · 4H<sub>2</sub>O · 0.5 HCl) and crystalline *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl **2** were determined. In **1**, the supramolecular array includes intermolecular interactions in which the chromium atoms interact through the zinc atom of the tetrachlorozincate counterion via hydrogen bonding with the extraordinary consequence of showing the already described physical properties. The low symmetry in **1** is demonstrated by the displacement of the emission bands (727, 738, 752 nm) (Stokes displacement) to smaller energy with respect to the absorption bands (703, 689, 677 nm). The lifetime of electrons in the excited state is 60  $\mu\text{s}$  in **1** and 30  $\mu\text{s}$  in **2**. This proposal has been supported by the theoretical calculation, in which it is clearly observed that the HOMO orbital of **1** is an extended molecular orbital among Cr(III)···Zn(II)···Cr(III) thus giving evidence for the strong Cr(III)-Cr(III) interaction through the ZnCl<sub>4</sub> moiety. The *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O, **5** reproduces the photochromism; the crystalline array of **5** involves hydrogen bonding of the form: N-H···N≡C 2.29(7) and 2.33(6) Å where the distance of 6,999 Å is for Cr(1)···Cr(3). The network array of the complexes *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> and [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and the intermolecular interactions in the crystalline state of **5** are factors which determine the deployment of the electronic levels of Cr(1) and Cr(3) particularly the excited state <sup>2</sup>E<sub>g</sub> of the Cr(3), which is located below the <sup>2</sup>E<sub>g</sub> level of Cr(1); these facts are demonstrated by the energy transfer process of Cr(1)→Cr(3). In the reaction of conversion from compound **2** and using different routes from synthesis we found that the compounds: *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, **9**; *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, **8** and *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, **6** are the structure of the counterion of the intermediary species in the mechanism of formation of *trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**.

## RESUMEN

En este trabajo se presenta como en un compuesto de coordinación se incrementa el fotocromismo por el hecho de cambiar su contraión: El *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1** es verde oscuro, contrastando con el *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2** que es rojo-púrpura. El color de **1**, cambia a púrpura cuando se irradia con una lámpara de luz incandescente. Al cambiar a una lámpara fluorescente el color verde oscuro reaparece instantáneamente, lo que sugiere que este es un proceso reversible. Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (rpe) muestran que **1** y **2** cambian muy poco a 140 K, mientras que a 300 K se observa un pico isotrópico en  $g = 1.995$  en **1** y a pesar de que los compuestos **2** y *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl **3** son químicamente idénticos sus espectros de rpe son muy diferentes: **3** tiene una espectro con un arreglo simétrico de tipo rómbico con  $g = 4.309, 3.107$  y  $1.223$  mientras **2** tiene una simetría axial con  $g_{\parallel} = 4.261 > g_{\perp} = 1.991$ . De la susceptibilidad magnética vs temperatura se encontraron valores de  $\theta = -2.78$  K en **1** y  $-0.40$  K en **2** que evidencian un fuerte acomplamiento antiferromagnético en **1** comparado con **2**. Del análisis de las estructuras cristalinas se encontraron interacciones de la forma H(4)···Cl(1) = 2.54 Å y H(1)···Cl(1) = 2.73 Å en **1**, mientras que **2** sólo tiene la interacción H(1)···Cl(1) = 2.70 Å. Se propone que las interacciones catión-anión están relacionadas con la disminución de la repulsión interelectrónica y aumento del efecto nefelauxético, provocando la modificación de los niveles electrónicos del Cr<sup>3+</sup> y favoreciendo una geometría octaédrica distorsionada en **1**. La baja simetría en **1** es evidenciada por el desplazamiento de las bandas de emisión (727, 738, 752 nm) (desplazamiento Stokes) a menor energía con respecto a las bandas de absorción (703, 689, 677 nm). El tiempo de vida media en el estado excitado es 60  $\mu$ s en **1** y 30  $\mu$ s en **2**. Las interacciones intermoleculares en el arreglo cristalino de **2** son soportadas por el cálculo teórico *AB-initio*, en el cual se observó que el HOMO está altamente deslocalizado en los átomos Cr(III)···Zn(II)···Cr(III). El *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>14</sub>H<sub>2</sub>O, **5** reproduce el fotocromismo; el arreglo cristalino de **5** involucra puentes de hidrógeno de la forma: N-H···N≡C 2.29(7) y 2.33(6) Å donde la distancia Cr(1)···Cr(3) es 6.999 Å. El arreglo espacial de los complejos *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> y las interacciones intermoleculares en **5** son factores que determinan el desdoblamiento de los niveles electrónicos de Cr(1) y Cr(3) particularmente el estado excitado <sup>2</sup>E<sub>g</sub> de Cr(3), el cual se localiza por debajo del nivel <sup>2</sup>E<sub>g</sub> de Cr(1); estos hechos son evidenciados por el proceso de transferencia de energía Cr(1)→Cr(3). En la reacción de conversión a partir del compuesto **2** y usando diferentes rutas de síntesis se encontró que los compuestos: *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, **9**, *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, **8** y *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, **6** tiene la estructura del contraión de las especies intermediarias en el mecanismo de formación de *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**.

# INDICE

	Páginas
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>I ANTECEDENTES</b>	
I-1 Espectroscopia Electrónica de Absorción.....	2
I-2 Espectroscopia Electrónica de Emisión.....	5
I-3 Complejos con Ligantes Macrocíclicos tetra-aza .....	9
I-4 Mecanismo de Formación del <i>trans</i> -[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .....	14
I-5 Susceptibilidad Magnética.....	15
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	17
<b>HIPÓTESIS</b> .....	17
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	
Objetivos Particulares.....	18
<b>II RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
II-1 Compuestos <i>trans</i> -[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ]Cl, <b>2</b> y ( <b>2</b> ·4H <sub>2</sub> O·0.5HCl) <b>3</b> .....	20
II-1-1 Espectroscopia de Infrarrojo.....	21
II-1-2 Espectroscopia Electrónica de Absorción.....	21
II-1-3 Espectroscopia Electrónica de Emisión.....	22
II-1-4 Análisis de Rayos X de los Compuestos <b>2</b> y <b>3</b> .....	25
II-1-5 Resonancia Paramagnética Electrónica.....	28
II-1-6 Susceptibilidad Magnética.....	29
II-2 Efecto del tetraclorozincato en el Compuesto Fotocrómico	
<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>1</b> .....	31
II-2-1 Análisis Estructural de los compuestos	
<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>1</b> y <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ]Cl, <b>2</b> .....	31
II-2-2 Propiedades Magnéticas de los Compuestos	
<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>1</b> y <b>2</b> .....	33
II-2-3 Espectroscopia Electrónica de Absorción.....	34
II-2-4 Espectroscopia Electrónica de Emisión.....	38
II-2-5 Cálculo Teórico <i>AB-initio</i> .....	40

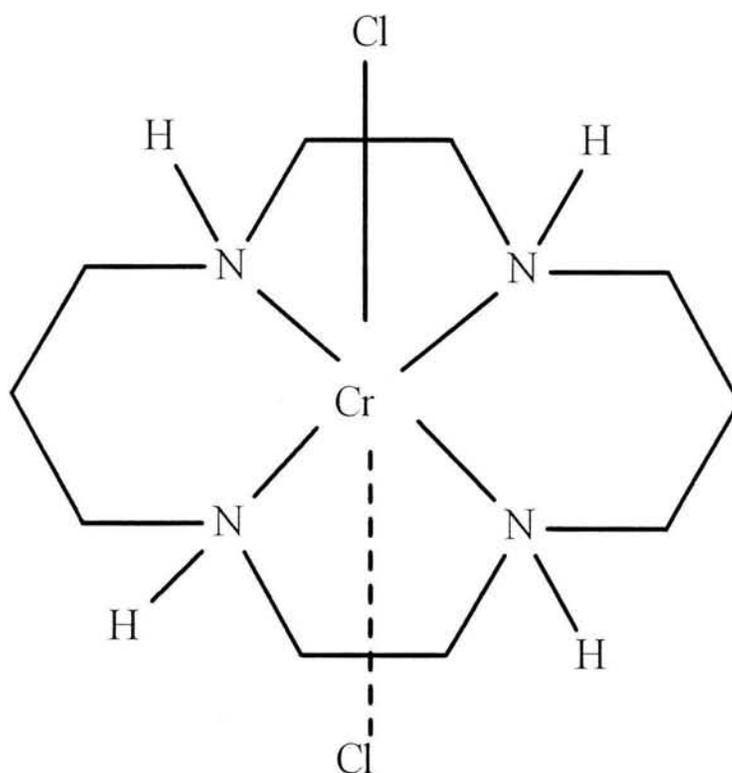
II-3-1	Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]·14H <sub>2</sub> O, <b>5</b>	42
II-3-2	Espectroscopia de Infrarrojo	43
II-3-3	Análisis de Rayos X de <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]·14H <sub>2</sub> O, <b>5</b>	44
II-3-4	Espectroscopia Electrónica de Absorción	46
II-3-5	Espectroscopia Electrónica de Emisión	47
II-3-6	Tiempos de Vida Media	48
II-4	Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)]H <sub>2</sub> O, <b>6</b> , especie intermedia, en la formación de <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>I</b>	51
II-4-1	Reacción de Conversión, Mecanismo de Formación de <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>I</b>	51
II-4-2	Análisis de Rayos X de <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)]H <sub>2</sub> O, <b>6</b>	53
II-4-3	Espectroscopia Electrónica de Absorción	56
II-4-4	Espectroscopia Electrónica de Emisión	57
II-5	Complejos del tipo <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ]X, con X = diferentes contraiones	57
II-5-1	Análisis Elemental	58
II-5-2	Espectroscopia de Infrarrojo	59
II-5-3	Espectroscopia Electrónica de Absorción	60
II-5-4	Propiedades Magnéticas	62
II-5-5	Difracción de Rayos X	64
II-5-5-1	<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I, <b>7</b>	64
II-5-5-2	<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O, <b>8</b>	66
II-5-5-3	<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Hg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ], <b>9</b>	70
II-5-5-4	<i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·2H <sub>2</sub> O, <b>10</b>	73
<b>CONCLUSIONES</b>		75

### III PARTE EXPERIMENTAL

#### III-1 Técnicas Empleadas

III-1-1	Análisis Cuantitativo	77
III-1-2	Absorción en el Infrarrojo	77
III-1-3	Espectroscopia Electrónica	77
III-1-4	Emisión en Estado Sólido	78
III-1-5	Difracción de Rayos-X de Monocristal	78
III-1-6	Mediciones Magnéticas	79

III-1-7 Estudio Teórico <i>AB-initio</i> .....	79
III-1-8 Reacciones en Atmósfera Inerte.....	79
III-2 Síntesis.....	80
III-2-1 Cloruro de Cromo Anhidro $\text{CrCl}_3$ .....	80
III-2-2 Hexacianocromato(III) de Potasio $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ .....	81
III-2-3 Amalgama de Zinc.....	81
III-2-4 Secado de Metanol y Etanol .....	82
III-2-5 Secado del Cloruro de Zinc(II) .....	82
III-2-6 Síntesis del Cloruro de <i>trans</i> -ciclamdíclorocromo(III), <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ]Cl, <b>2</b> .....	82
III-2-7 Síntesis del tetraclorozincato de <i>trans</i> -ciclamdíclorocromo(III), <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>1</b> .....	84
III-2-8 Reacción de Conversión <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ]Cl, <b>2</b> → <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>1</b> ; Ruta alterna para la síntesis del <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> , <b>1</b> .....	85
III-3 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]·14H <sub>2</sub> O, <b>5</b> .....	86
III-4 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)]H <sub>2</sub> O, <b>6</b> .....	87
III-5 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ][I, <b>7</b> .....	88
III-6 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O, <b>8</b> .....	89
III-7 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Hg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ], <b>9</b> .....	91
III-8 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·2H <sub>2</sub> O, <b>10</b> .....	92
III-9 Síntesis del Compuesto <i>trans</i> -RSSR-[Cr( <i>ciclám</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ]·4H <sub>2</sub> O, <b>12</b> .....	94
<b>APÉNDICE A:</b> Figuras y tablas .....	95
<b>APÉNDICE B:</b> Rayos X .....	98



complejo catiónico: *trans*ciclamdiclorocromo(III)



*ciclam* = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido un creciente interés por estabilizar nuevos compuestos fotoactivos con especiales propiedades ópticas y magnéticas. La importancia de estos compuestos radica en que pueden servir como guía en el diseño de dispositivos moleculares. El interés está también enfocado a aspectos estructurales, estereoquímicos y cinéticos de los complejos octaédricos de cromo(III).<sup>1,2,3,4,5</sup>

A pesar de que los compuestos de  $\text{Cr}^{3+}$  han sido ampliamente estudiados, poco se ha hecho por analizar el papel que tiene el contraión en las propiedades físicas y químicas del complejo. Siempre se ha considerado que el anión no tiene un efecto sobre el centro metálico de  $\text{Cr}^{3+}$ ; en este trabajo se presenta el complejo *trans*-*RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$ , **1** el cual es fotocromico comparativamente con el *trans*-*RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , **2**, con un arreglo estructural similar en ambos casos. Recientemente se ha reportado el estudio del complejo  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ <sup>6</sup> estabilizado con diferentes contraiones monovalentes, las diferencias se encuentran en las distancias de enlace Cr-NO y las distancias de puente de hidrógeno se relacionan con el color del complejo. También se han informado las estructuras moleculares de los complejos **1** (verde-oscuro) y del *trans*-*RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ ,<sup>5,8</sup> **4** (rojo) en este caso se observan similitudes en sus estructuras moleculares, pero estos compuestos difieren dramáticamente en sus propiedades ópticas y magnéticas. El compuesto **2** se ha considerado análogo al compuesto **4**.

Para entender el origen de las diferencias ópticas y magnéticas en los complejos **1** y **2**, y en la búsqueda de otro sistema que ayude a entender el papel del tetraclorozincato en el complejo **1** y avanzar en el entendimiento del fotocromismo del compuesto **1**, se presenta en este trabajo: a) la optimización de la síntesis del complejo **2**; b) los análisis estructural, magnético y electrónico de los complejos **1**, **2** y *trans*-*RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 0.5\text{HCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **3**; c) el estudio teórico por funcionales de la densidad de todos los electrones en un nivel de densidad de espín local tipo *Ab-initio*, para los compuestos **1** y **4**; d) la síntesis, caracterización, el análisis estructural y electrónico del compuesto *trans*-*RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , **5**; e) la reacción de conversión de **2**→**1** y la estructura del contraión de las especies intermediaria en la formación de **1**; f) la síntesis y caracterización del compuesto *trans*-*RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , **6**; g) la síntesis, caracterización, análisis estructural y electrónico de los compuestos: *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{I}$ , **7**, *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , **8**, *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ , **9** y *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **10**.

1 C. Kütal, A. Adamson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1990.

2 D. A. Freisen, S. H. Lee, J. Lilie, W. L. Waltz, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1975.

3 P. E. Hoggard, A. Kirk, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4475.

4 C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, M. T. Indelli, M. A. Rampi, F. Scandola, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 267.

5 C. A. Bignozzi, O. Bartolini, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi, F. Scandola, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 172.

6 H. Akashi, T. Yamauchi, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 325.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES.

### I-1 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

Los 120 microestados que representan la configuración de cromo(III)  $d^3$  son clasificados en dobletes y cuartetos, están representados por los términos espectroscópicos en orden creciente de energía:  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2G$ ,  ${}^2H$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^2D$ , y  ${}^2P$ .

La teoría de orbitales moleculares explica adecuadamente las propiedades, ópticas y magnéticas de los compuestos de coordinación,<sup>7,8</sup> sin embargo, al considerar todas las especies interactuantes, la construcción del orbital molecular es cada vez más complejo, por lo que se recurre a otras teorías más sencillas para explicar las propiedades de los compuestos.

A partir de un diagrama de correlación semi-cuantitativo (diagrama de Tanabe-Sugano)<sup>9</sup> se puede hacer el análisis del desdoblamiento de los niveles energéticos. El ión metálico con configuración  $d^3$  inmerso en un campo cristalino octaédrico (Oh), tiene los términos espectroscópicos que se desdoblan en subniveles, tal es el caso del  ${}^4F$  que se desdobla en  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4T_{1g}$  (Figura I-1). Los tres estados doblete  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^2T_{2g}$  son derivados de la ruptura de la degeneración del término  ${}^2G$ . Es importante notar que los niveles  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  son independientes de la fuerza del campo octaédrico, además de que la energía del nivel  ${}^2E_g$  depende únicamente de la repulsión interelectrónica,<sup>10</sup> mientras que la energía  ${}^4T_{2g}$  es proporcional al parámetro  $10Dq$  ( $\Delta E$  de la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ).

El espectro electrónico de absorción típicamente consiste de dos bandas anchas que corresponden a las transiciones permitidas por espín y prohibidas por simetría (Laporte),  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ( ${}^4F$ ) y  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ( ${}^4F$ ) y en algunas ocasiones se observa la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ( ${}^4P$ ), pero en la mayoría de los casos esta transición se encuentra oscurecida por las bandas de transferencia de carga. El coeficiente de absorción molar ( $\epsilon_{\max}$ ) para las transiciones permitidas por espín y

7 K. Nassau, *Scientific American* 51 (1980) 54.

8 E.J. Huheey, A.E. Keiter, L.R. Keiter *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, editorial Harper Collins (1993)

9 Y. Tanabe, S. Sugano, *J.Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 753.

10 K. DeArmond, L.S. Forster, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 1403.





## I-2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN

A partir del proceso de absorción se tienen las respectivas emisiones en  $\text{Cr}^{3+}$ , éstas se dividen en radiativas y no radiativas. En las emisiones no radiativas la energía liberada es dispersada a través de la red lo que en ocasiones se describe como acoplamiento con la red. Estas transiciones electrónicas en complejos octaédricos se efectúan de los estados excitados de mayor energía al estado excitado de menor energía y están descritas de la forma  ${}^4\text{T} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ . Mientras que las emisiones radiativas en complejos octaédricos la banda observada en el límite de baja temperatura corresponde a la fosforescencia  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  y en pocos casos a la fluorescencia  ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ , dependiendo de la magnitud del  $10\text{Dq}$  ( $E/B$  en el diagrama de Tanabe-Sugano). Caso particular de las emisiones radiativas es la emisión dual de  $\text{Cr}(\text{urea})_6^{3+}$  (Figura I-3), la cual es consecuencia de la fluorescencia inducida térmicamente que desaparece a temperaturas suficientemente bajas.<sup>23,24</sup>

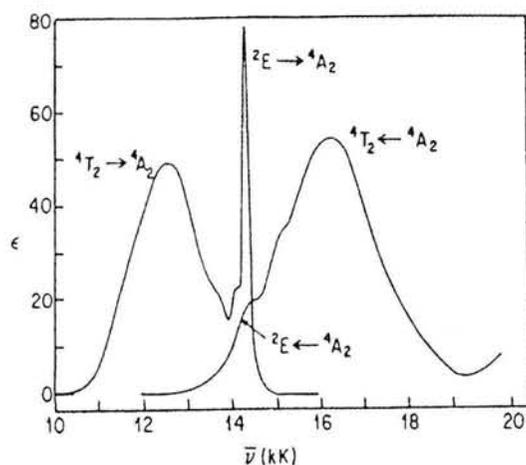


Figura I-3 Espectros de absorción y de emisión (78 K) de  $\text{Cr}(\text{urea})_6^{3+}$  en metanol/etilenglicol/agua (2:2:3 (v/v)).<sup>25</sup>

Regularmente el espectro de fosforescencia del  $\text{Cr}^{3+}$   ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  es altamente estructurado, mientras que la fluorescencia de  $\text{Cr}^{3+}$  en cristales a 77 K carece de estructura.<sup>26</sup>

Schläfer<sup>27</sup> sugiere que los niveles de energía  ${}^4\text{T}_{2g}$  y el  ${}^2\text{E}_g$  son equi-energéticos en complejos de la forma  $[\text{CrX}_6]$  y cuando la diferencia de energía entre el máximo de la banda de absorción

23 E. Köglin, W. Krasser, *Z. Naturforsch.* 28a (1973) 1131.

24 G. Rojas, D. Magde, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 399.

25 G.B. Porter, H.L. Schäfer, *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt) 37 (1963) 109.

26 H.L. Schäfer, H. Gausmann, H.U. Zander, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1528.

27 H.L. Schäfer, H. Gausmann, H.U. Zander, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1528.

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$  y el máximo de la banda de emisión  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  es aproximadamente  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , la energía  ${}^4T_{2g}({}^4F)$  puede estimarse de la ecuación empírica:

$$E_{(4T_{2g})} = 1.11(\nu_{0.05}) - 0.88$$

donde  $\nu_{0.05}$  está en  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  y denota la posición de la absorción  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ .

En complejos  $[\text{CrN}_6]$ , el  ${}^2E_g$  no varía con respecto al nivel  ${}^4T_{2g}$ , por lo que predomina la fosforescencia en la emisión, por otro lado cuando se tiene la coordinación de halógenuros al cromo, el 10Dq es bastante pequeño y la emisión principal es la fluorescencia, tal es el caso de los complejos  $\text{CrCl}_6^{3-}$  y  $\text{CrF}_6^{3-}$  a 87 K,<sup>28</sup> la fluorescencia de  $\text{CrF}_6^{3-}$  desaparece a 4 K.<sup>23</sup>

En las transiciones electrónicas de  $\text{Cr}^{3+}$  existe una banda de absorción que tiene respuesta en la emisión en la misma longitud o número de onda, esta transición es de naturaleza dipolar magnética<sup>29</sup> y se denomina cero-fonón (0-0'). Para un compuesto de  $\text{Cr}^{3+}$  octaédrico la línea 0-0' corresponde a las transiciones  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  (absorción) y  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  (emisión). Cuando los complejos octaédricos  $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$  y  $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$  son ligeramente no centrosimétricos, las bandas 0-0' son más intensas comparadas con las transiciones de origen vibracional.<sup>30,31</sup> Las intensidades relativas de las bandas 0-0' y las bandas vibrónicas (vibracionales) dependen de la distorsión de la estructura de complejo  $[\text{CrX}_6]$  en la centrosimetría (Tabla I-1). En muchas ocasiones al existir distorsión octaédrica, el estado  ${}^2E_g$ , se desdobra en  ${}^2A_g$  y  ${}^2B_g$ , las señales observadas en el espectro electrónico se denominan líneas R1 y R2.<sup>32</sup>

Tabla I-1 Complejos del tipo  $[\text{CrN}_6]$  a 77 K.<sup>33,34,35,36</sup>

COMPUESTO	Disolvente	$\Delta E \times 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$\tau^{-1} \times 10^{-4}, \text{s}^{-1}$
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	15.2	1.47
	$\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	15.2	1.37
	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	15.2	1.33
$\text{Cr}(\text{ND}_3)_6^{3+}$	$\text{DMSO}/\text{EtOH}$	15.2	0.019
$\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	14.9	0.90

28 E. Köglin, W. Krasser, *Z. Naturforsch.* 28a (1973) 1131.

29 H.U. Güdel, *Adv. Chem. Ser.* 307 (1986) 1.

30 C.D. Flint, A.P. Mathews, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974) 1301.

31 C.D. Flint, P. Greenough, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974) 815.

32 C.D. Flint, *Coord. Chem. Rev.* 14 (1974) 47.

33 P. Comba, A. Mau, A. M. Sangerson, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 394.

34 A.F. Fucaloro, L.S. Forster, J.V. Rund, S.H. Lin *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1796

35 H. Kupka, *Mol. Phys.* 37 (1979) 1613.

	DMSO/H <sub>2</sub> O	14.9	0.79
Cr(D-en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.9	0.024
Cr(tn) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	DMSO/EtOH	15.0	0.75
Cr(D-tn) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	DMSO/H <sub>2</sub> O	15.0	0.021 <sup>a</sup>
Cr(diamsar) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	CH <sub>3</sub> CN	14.6	0.95
Cr(D-diamsar) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	CH <sub>3</sub> CN		0.25
Cr(en) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	DMSO/EtOH	15.0	1.06
Cr(meam) <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )	DMSO/EtOH	15.1	0.80
Cr(dien) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	DMSO/EtOH	14.7	1.03
<i>cis</i> - Cr( <i>ciclam</i> )(en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	DMSO/H <sub>2</sub> O	14.7	0.74
<i>trans</i> - Cr( <i>ciclam</i> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.9	0.50
<i>cis</i> - Cr( <i>ciclam</i> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.9	0.89
<i>trans</i> - Cr(D- <i>ciclam</i> )(ND <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	DMSO	14.8	0.027
<i>cis</i> - Cr(D- <i>ciclam</i> )(ND <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	DMSO	14.8	0.063
Cr(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	12.4	0.024
	K <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>		0.00080
Cr(urea) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.2	>500
Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.7	<6.0
	DMSO/H <sub>2</sub> O	14.7	6.25

<sup>a</sup>35K; tn = 1,3-diaminopropano; diamsar = 1,8-diamino-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo-[6.6.6]eicosano; meam = metilamina; dien = bis(2-aminoetil)amina; en = etilendiamina

Se ha observado que la emisión  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  en disolución muestra una considerable estructura en la forma de las bandas de emisión,<sup>36</sup> de hecho en todos los casos de complejos de Cr<sup>3+</sup> se observa una banda intensa que corresponde a la transición 0-0', la cual es consistente con el carácter intraconfiguracional (transición vibrónica) de esta transición y con el consecuente desplazamiento del mínimo potencial a lo largo de todas las coordenadas configuracionales. La intensidad de la banda 0-0' (cero-fonón) está relacionada con la simetría del complejo; para complejos no-centrosimétricos, por ejemplo el *cis*-[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, la banda de mayor intensidad es

36 L.S. Forster, J.V. Rund, A.F. Fucaloro, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5012.

la 0-0' (cero-fonón); mientras que para complejos centrosimétricos como: el  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  y el *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , la banda cero-fonón no es la más intensa,<sup>36</sup> debido a que las transiciones vibrónicas involucran modos de flexión Cr-N-H.<sup>37,38</sup>

Al resolver los espectros de emisión de cristales de los compuestos: *trans*- $[\text{Cr}(\text{py})_4\text{F}_2]^-$ , *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ , y  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$  se encontró que la transición 0-0' es de mayor intensidad con respecto a los espectros de emisión de estos compuestos en vidrios.<sup>39</sup> A partir de cálculos de campo cristalino del espectro de absorción con luz polarizada del compuesto *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ , Flint<sup>40</sup> asignó la emisión de más baja energía a  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ . Algunas emisiones y la energía a la que aparecen son enlistadas en las tablas I-1 y I-2, estas energías corresponden a las posiciones de la banda cero-fonón de la emisión  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ .

En el complejo  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ , la emisión es ancha y altamente estructurada debido a interacciones intermoleculares,<sup>41</sup> este tipo de anchura es observado en complejos con ligantes que deslocalizan los electrones en orbitales d lo suficiente como para inducir desdoblamiento; un fenómeno similar ha sido encontrado en cristales del compuesto  $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$ . También se han identificado efectos de la red sobre el desdoblamiento del nivel energético  ${}^2E_g$  de  $20 \text{ cm}^{-1}$  en sólidos iónicos como el  $\text{Cr}^{3+}:\text{NaMgAl}(\text{ox})_3$ , mientras que en cristales el  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  tiene un desdoblamiento de  $115 \text{ cm}^{-1}$ .

Como se ha mencionado con anterioridad,<sup>10</sup> de acuerdo a la teoría de campo ligante la energía del nivel  ${}^2E_g$  depende únicamente de la repulsión interelectrónica y resulta independiente del  $10Dq$ , de ahí que para muchos complejos de  $\text{Cr}^{3+}$  se hayan observado las emisiones  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  en la región de 660-700 nm. En los casos en que se ha observado una disminución en la energía del  ${}^2E_g$  se ha atribuido a la reducción en la repulsión interelectrónica entre los electrones d y viceversa, este comportamiento se llama *efecto nefelauxético* (expansión de la nube electrónica). En compuestos con un débil efecto nefelauxético las emisiones ocurren cerca de los 800 nm, tal es el caso de los compuestos:  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$  y en  $[\text{Cr}(\text{oxina})_3]$ .

Los compuestos *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]^+$  y *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  tienen valores de  $\Delta E$  de  $14500$  y  $13200 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, estos valores evidencian la disminución de la repulsión

37 C.D. Flint, P. Greenough, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 68 (1972) 897.

38 L.S. Forster, O. Monsted, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 513.

39 C.D. Flint, A.P. Mathews, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974) 1307.

40 A.M. Ghaith, L.S. Forster, J.V. Rund, *Inorg. Chem.* 26, (1987) 2493.

41 P.X. Armendarez, L.S. Forster, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 273.

interelectrónica en el  $trans$ - $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^+$ , regularmente a medida que disminuye la repulsión interelectrónica las señales de emisión presentan un desplazamiento hacia la región de baja energía, lo que también se conoce como corrimiento al rojo o desplazamiento Stokes.<sup>42</sup>

Tabla I-2 Complejos de  $Cr^{3+}$  con heteroligantes a bajas temperaturas.

Complejo	Disolvente	$\Delta E \times 10^{-3}, cm^{-1}$	$\tau^{-1} \times 10^{-4}, s^{-1}$
$Cr(NH_3)_5(NCS)^{2+}$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.5	1.43
$Cr(ND_3)_5(NCS)^{2+}$	DMSO/H <sub>2</sub> O	14.5	0.031
$trans$ - $Cr(NH_3)_4(NCS)_2^+$	H <sub>2</sub> O/EtOH	13.9	0.71
$trans$ - $Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$	H <sub>2</sub> O/EtOH	13.2	0.29
$trans$ - $Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$	DMSO/H <sub>2</sub> O	13.2	0.045
$trans$ - $Cr(en)_2(H_2O)_2^{3+}$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.9	1.37
$cis$ - $Cr(en)_2(H_2O)_2^{3+}$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.9	1.61
$trans$ - $Cr(ciclam)(H_2O)_2^{3+}$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.8	0.79
$cis$ - $Cr(ciclam)(H_2O)_2^{3+}$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.4	1.35
$trans$ - $Cr(ciclam)Cl_2^+$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.3	1.15
$cis$ - $Cr(ciclam)Cl_2^+$	H <sub>2</sub> O/EtOH	14.2	2.10
$trans$ - $Cr(ciclam)(CN)_2^+$	DMSO/H <sub>2</sub> O	13.9	0.20

La deslocalización electrónica sobre los ligantes con orbitales aceptores  $\pi$  no es la única manera de incrementar el efecto nefelauxético. En complejos con amina coordinada la emisión se desplaza progresivamente hacia el rojo en la secuencia  $NH_3 < en < ciclam$ ,<sup>38</sup> este cambio parece estar relacionado al número de enlaces NH, en los átomos de nitrógeno directamente coordinados. Ilustrativamente a este fenómeno está el desplazamiento de la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  de 688 nm en  $trans$ - $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$  a 701 nm en  $trans$ - $[Cr(ciclam)_2Cl_2]^+$ .

### I-3 COMPLEJOS CON LIGANTES MACROCÍCLICOS TETRA-AZA

Una gran cantidad de macrociclos sintéticos y naturales han sido estudiados. Muchos de estos estudios se han enfocado para entender las propiedades poco usuales frecuentemente asociadas a los complejos con ligantes macrocíclicos. En particular, la investigación se ha dirigido a aspectos

<sup>42</sup> M.D. Lumb, *Luminescence Spectroscopy*, editorial Academic Press (1978)

espectrales, electroquímicos, estructurales, cinéticos y termodinámicos de los complejos con ligantes macrocíclicos. Se ha puesto mucha atención en encontrar nuevas rutas de síntesis, ya que se ha visto que este tipo de complejos están involucrados en un gran número de procesos biológicos fundamentales, tales como: la fotosíntesis; el transporte de oxígeno en mamíferos y otros procesos respiratorios; estos hechos han provisto de motivación para la investigación en la química de los macrociclos en general.<sup>43</sup>

Los ligantes polidentados con mayor fuerza que el efecto quelato se denominan ligantes macrocíclicos por ejemplo ligantes tipo tetra-aza donde el átomo donador se encuentra formando un anillo de coordinación de cinco a siete miembros, 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 de 12 a 17 miembros con cuatro átomos donadores (átomos de nitrógeno), 15 a 21 miembros con tres a cinco átomos donadores y 18 a 25 miembros para seis átomos donadores (Figura I-4).<sup>44</sup>

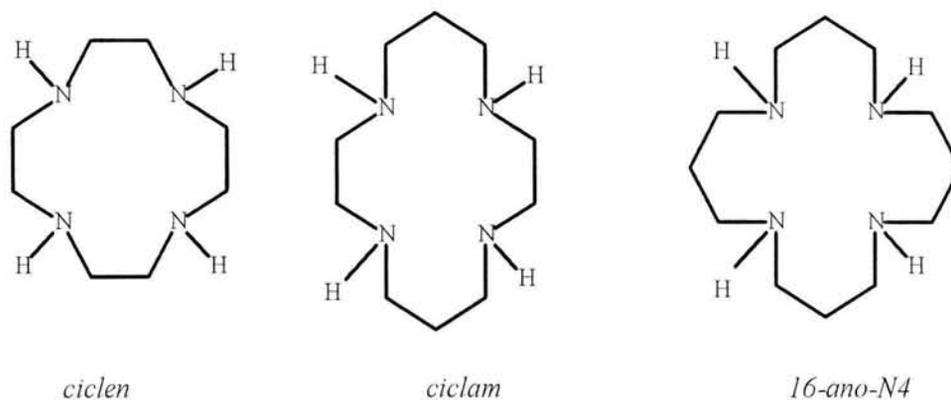


Figura I-4.- Algunos ligantes macrocíclicos del tipo tetra-aza.<sup>44</sup>

Los compuestos de coordinación del ligante macrocíclico tetradentado *ciclam*, con metales de transición, dan una variedad de isómeros estereoquímicos posibles,<sup>45</sup> además de los isómeros geométricos esperados *cis* y *trans*.

43 M.E.Sosa-Torres, Et al, *Investigación sobre la química de coordinación de compuestos macrocíclicos* presentado en la Academia Mexicana de Química Inorgánica (1994).

44 L.F. Lindoy *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* Cambridge University Press 1-5 (1990).

45 D.A. House, V. McVee, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4237.

El *ciclam* puede encontrarse en configuración plana o doblada, dando origen a complejos octaédricos *trans*<sup>46</sup> y *cis*<sup>47</sup> respectivamente. 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.<sup>48</sup>

En el *ciclam* cada átomo nitrógeno cuando se coordina se convierte en un centro asimétrico que produce distintas combinaciones enantioméricas (Figura I-5). La configuración más estable para el *ciclam* en los isómeros *trans* es la que se representa de la forma *RSSR* o *SRRS* (Figura I-5b) con dos átomos de hidrógeno dirigidos hacia arriba del plano del macrociclo y los otros dos dirigidos hacia abajo.

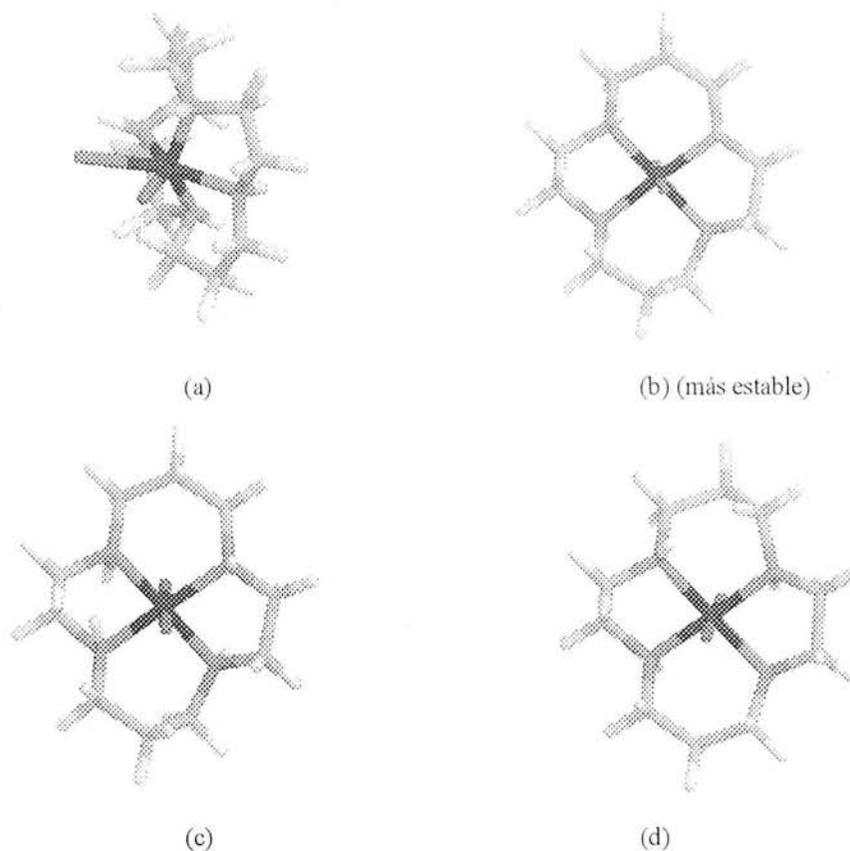


Figura I-5. Arreglos estructurales con las configuraciones absolutas para los isómeros (a) *cis* RRRR, (b) *trans* RSSR, (c) *trans* RRRR y (d) *trans* RSSS del complejo  $[M(\textit{ciclam})Cl_2]^{2+}$

46 B. Bosnich, C.K. Poon, M.L. Tobe, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1102.

47 C. K. Poon, M.L. Tobe, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 1549.

48 D.D. Walker, H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2828.

Dicha configuración la presentan los compuestos de coordinación del *ciclam* con Ni (II),<sup>49</sup> Co (II),<sup>50</sup> Co(III),<sup>66</sup> Ru (III).<sup>48</sup>

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 macrocíclico. Sólomente en el caso de la forma geométrica y configuracional de la figura I-5b, el isómero *trans-RSSR* está menos tensionado, por lo que para que ocurra una isomerización del *cis (RRRR)* al *trans (RSSR)* requiere el desplazamiento de un extremo (Cr-Cl), efectuándose simultáneamente la inversión de la configuración absoluta de por lo menos un átomo de nitrógeno. Esto puede alcanzarse con una desprotonación del nitrógeno y por una protonación la inversión nuevamente se da, este proceso se vuelve más rápido a medida que se incrementa el pH de la solución.<sup>57</sup>

Para los isómeros *cis*, la configuración más estable es la *RRRR* o *SSSS* (Figura I-5a), la cual ha sido reportada para  $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ ,<sup>51</sup>  $[\text{Co}(\text{en})(\text{ciclam})]^{3+}$ ,<sup>52</sup>  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ <sup>45</sup> y  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .<sup>53</sup> Como ya se mencionó anteriormente el isómero *trans* más estable tiene la configuración absoluta *RSSR*, pero otro isómero *trans* ha sido sintetizado y es el *RRRR*, *SSSS* (Figura I-5c) de *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ ,<sup>54</sup> 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.<sup>51</sup>

Debido a la existencia de los isómeros geométricos *cis* y *trans* en este tipo de complejos, deben existir métodos eficientes de caracterización. El método de comparación de los espectros de absorción de los isómeros *cis* y *trans* de complejos de cobalto con *ciclam* y *en* (*en* = etilendiamina), es confiable sólo cuando los espectros de ambos isómeros geométricos son distintos.

Un método que da con certeza el tipo de configuración es la difracción de rayos X, el problema es que usualmente no se tiene un cristal de tamaño apropiado para el análisis, otro método es la resonancia magnética nuclear (RMN) pero no es posible debido a que los complejos de  $\text{Cr}^{3+}$  son sustancias paramagnéticas, por lo que el método alternativo es la espectroscopía de infrarrojo.

49 B. Bonish, M.L. Tobe, G.A. Webb, *Inorg. Chem.* 4 1109 (1965).

50 J.F. Endicott, J. Lilie, J.M. Kuzaj, D.P. Rillema, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 429.

51 O. Bang, A. Engberg, *Proc. Symp. Coord. Chem.*, 3rd, 1 (1970) 63.

52 T.F. Lai, C.K. Poon, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1562.

53 E. Forsellini, T. Parasassi, G. Bombieri, M.L. Tobe, M.E. Sosa-Torres, *Acta Cryst.* C42 (1986) 563.

54 C.J. Cooksey, M.L. Tobe, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1558.

Comparando los espectros de infrarrojo de los isómeros *cis* y *trans* de complejos de Co(III) con *en* y *ciclam* se encontraron variaciones en la región de 800-910  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones ( $\delta$ ) de N-H y C-H.<sup>55</sup>

Los isómeros *trans* con configuración *RSSR* presentan un doblete cercano a 900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) y un singulete en aproximadamente 800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ) (Figura I-6a) mientras que los isómeros *cis* con configuración *RRRR*, presentan por lo menos cinco bandas en la región de 800-910  $\text{cm}^{-1}$  (Figura I-6b), el incremento en el número de bandas de vibración en el isómero *cis* es debido a que el *ciclam* se encuentra en una conformación doblada,<sup>47</sup> por lo que no son equivalentes las vibraciones  $\delta_{\text{N-H}}$  y mucho menos las vibraciones  $\delta_{\text{C-H}}$ .

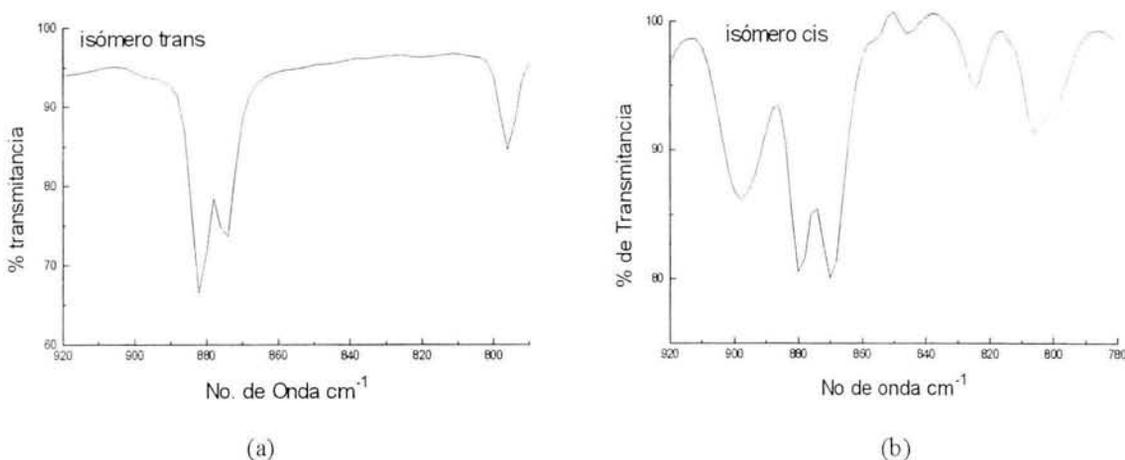


Figura I-6 Espectro de infrarrojo en la región de 800 a 900  $\text{cm}^{-1}$  para los isómeros *cis* y *trans* de un complejo  $[\text{Co}(\text{ciclam})\text{X}_2]^+$ .

En la región del infrarrojo lejano los espectros de isómeros *cis* y *trans* son similares excepto por las bandas que se asignan a la vibración (Co-X). Los compuestos *trans* muestran una sola banda en 338  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los *cis* tienen dos o tres bandas en 338, 320 y 300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>56</sup> Para el caso de  $\text{Cr}^{3+}$  se han aislado dos isómeros un *cis* (*RRRR* o *SSSS*) y otro *trans* *RSSR*,<sup>57</sup> además existe el caso de otro isómero *trans* cuya diferencia del anterior radica en el contraión.<sup>58</sup> En la primera reacción

55 C.K. Poon, *Inorg Chim. Acta* 5 (1971) 322.

56 C.K. Poon, K.C. Pun, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 568.

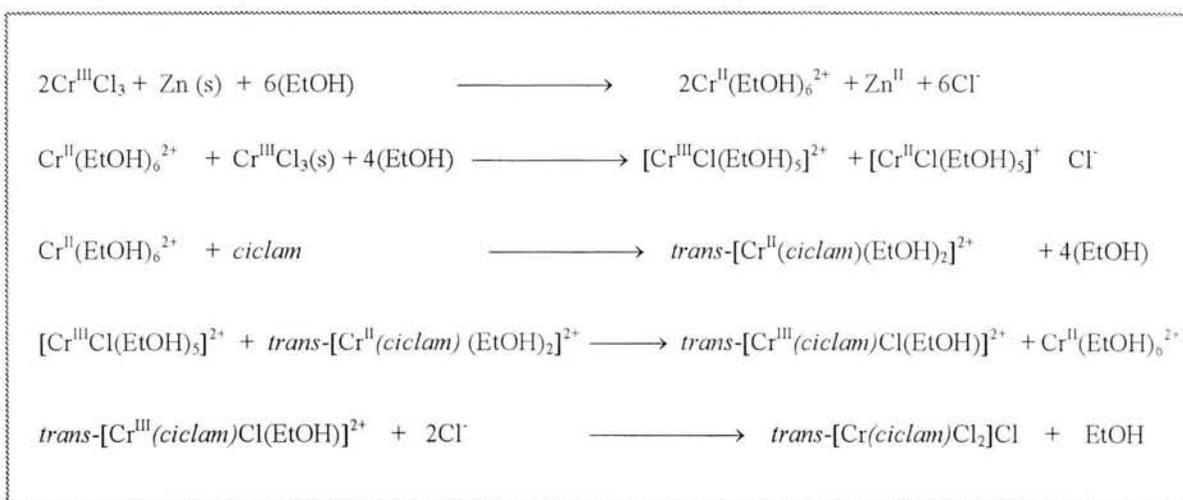
57 M. E. Sosa-Torres, M.L. Tobe, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* (1986) 427.

58 L.M. Flores-Velez, J. Sosa-Rivadeneira, M.E. Sosa-Torres, M. Rosales-Hoz, R.A. Toscano, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* 3243 (1991).

de cloruro de cromo(III) y el ligante *ciclam*, Ferguson y Tobe<sup>59</sup> prepararon el isómero *cis*-*RRRR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **II** de color púrpura y ocasionalmente encontraron el isómero *trans* como un subproducto que fue descrito como un compuesto de color gris-rosáceo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]X, con X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Posteriormente Poon y Pun<sup>56</sup> reportaron la isomerización del *cis*-*RRRR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>] al *trans* *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>] controlando el pH y la fuerza iónica. Por una metodología diferente Sosa y Tobe.<sup>57</sup> prepararon el *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, **4** durante la obtención del último isómero *trans*, Sosa y Tobe observaron la presencia de trazas de un polvo verde-oscuro y en síntesis posteriores Sosa-Torres *et al*<sup>58</sup> encontraron que correspondía al isómero *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**.

#### I-4 MECANISMO DE FORMACIÓN DEL COMPLEJO *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

El mecanismo de formación involucra una reacción de sustitución catalítica redox (Esquema I-1). En la primera etapa de esta reacción se forma el complejo Cr<sup>II</sup>(EtOH)<sub>6</sub><sup>2+</sup> a partir de la reducción de Cr<sup>3+</sup> y la oxidación del zinc en etanol. La formación de Cr(II) y la presencia del efecto Jahn Teller en Cr<sup>II</sup>(EtOH)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (configuración de capa de valencia *d*<sup>4</sup>), son factores favorables para que el *ciclam* se acomode en el plano xy en el momento que los cuatro nitrógenos del macrociclo se coordinan al Cr(II) al desplazar cuatro moléculas de EtOH.



Esquema I-1 Mecanismo de formación de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

59 J. Ferguson, M.L. Tobe, *Inorg. Chim. Acta* 4:1 (1970) 109.

El complejo formando es el  $trans-[Cr(ciclam)(EtOH)_2]^{2+}$  con número de coordinación 6, en otra etapa se coordina un Cl<sup>-</sup> y rápidamente se elimina una molécula de EtOH, a la vez que el Cr(II) se oxida a Cr<sup>3+</sup> formando el complejo  $trans-[Cr^{III}(ciclam)Cl(EtOH)_2]^{2+}$ . La última molécula de EtOH en el complejo  $trans-[Cr^{III}(ciclam)Cl(EtOH)_2]^{2+}$  es desplazada por otro átomo de Cl<sup>-</sup> estabilizando el complejo catiónico  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]^+$ , el cual en estado sólido se aísla como  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]Cl$ .

### I-5 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética se considera en general como el punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida por un campo magnético externo. Los dos tipos de comportamiento magnético más comunes son: diamagnetismo y paramagnetismo, aunque en ocasiones, dependiendo de la sustancia pueden incluirse o no las categorías del ferromagnetismo y antiferromagnetismo. El comportamiento magnético de los metales de transición en general se rige por la configuración electrónica de los iones metálicos.<sup>60</sup> Existen varios métodos en el laboratorio para la determinación de susceptibilidades magnéticas.<sup>61</sup> Tres de los más comunes son; a) el método de Gouy, b) el método de Evans y c) el método de Faraday.<sup>62</sup>

La expresión matemática que se utiliza para calcular la susceptibilidad magnética está descrita por la ecuación 1:

$$\chi_M = N^2 \mu_{ef}^2 / 3RT$$

donde N es el número de Avogadro, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y  $\mu_{ef}$  es el momento magnético efectivo (propiedad microscópica de la materia) y es expresado en magnetones de Bohr (M.B.), resolviendo la ecuación 1 se llega a ecuación 2:

$$\mu_{ef} = 2.84 (\chi_M T)^{1/2}$$

Cuando el momento magnético ( $\mu_{ef}$ ) depende de la temperatura puede obtenerse información muy importante. En 1895 Pierre Curie estableció que la susceptibilidad paramagnética es inversamente proporcional a la temperatura, ecuación 3:

$$\chi_M = C/T$$

60 J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.* 6 (1964) 37.

61 M. Gerloch *Magnetism and Ligand-Field Analysis*, Cambridge University. NY (1983).

62 R. Joyner, J. Matthey *Chemical Equipment Division York Way Herts, SC785H. England.*



El complejo formando es el *trans*-[Cr(*ciclam*)(EtOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> con número de coordinación 6, en otra etapa se coordina un Cl<sup>-</sup> y rápidamente se elimina una molécula de EtOH, a la vez que el Cr(II) se oxida a Cr<sup>3+</sup> formando el complejo *trans*-[Cr<sup>III</sup>(*ciclam*)Cl(EtOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. La última molécula de EtOH en el complejo *trans*-[Cr<sup>III</sup>(*ciclam*)Cl(EtOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> es desplazada por otro átomo de Cl<sup>-</sup> estabilizando el complejo catiónico *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, el cual en estado sólido se aísla como *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl.

## I-5 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética se considera en general como el punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida por un campo magnético externo. Los dos tipos de comportamiento magnético más comunes son: diamagnetismo y paramagnetismo, aunque en ocasiones, dependiendo de la sustancia pueden incluirse o no las categorías del ferromagnetismo y antiferromagnetismo. El comportamiento magnético de los metales de transición en general se rige por la configuración electrónica de los iones metálicos.<sup>60</sup> Existen varios métodos en el laboratorio para la determinación de susceptibilidades magnéticas.<sup>61</sup> Tres de los más comunes son; a) el método de Gouy, b) el método de Evans y c) el método de Faraday.<sup>62</sup>

La expresión matemática que se utiliza para calcular la susceptibilidad magnética está descrita por la ecuación 1:

$$\chi_M = N^2 \mu_{ef}^2 / 3RT$$

donde N es el número de Avogadro, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y  $\mu_{ef}$  es el momento magnético efectivo (propiedad microscópica de la materia) y es expresado en magnetones de Bohr (M.B.), resolviendo la ecuación 1 se llega a ecuación 2:

$$\mu_{ef} = 2.84 (\chi_M T)^{1/2}$$

Cuando el momento magnético ( $\mu_{ef}$ ) depende de la temperatura puede obtenerse información muy importante. En 1895 Pierre Curie estableció que la susceptibilidad paramagnética es inversamente proporcional a la temperatura, ecuación 3:

$$\chi_M = C/T$$

60 J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.* 6 (1964) 37.

61 M. Gerloch *Magnetism and Ligand-Field Analysis*, Cambridge University, NY (1983).

62 R. Joyner, J. Matthey *Chemical Equipment Division* York Way Herts, SC785H. England.

donde  $C$  es la constante de Curie, a la ecuación 3 se le conoce como la ley de Curie (Figura I-7), la cual se cumple adecuadamente para sustancias paramagnéticas.<sup>61,63</sup>

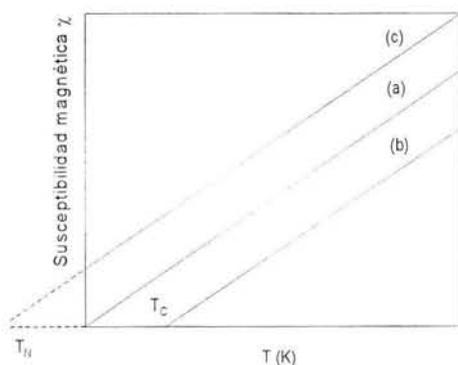


Figura I-7 Diagrama del  $\chi^{-1}$  vs temperatura para comportamientos magnéticos de: a) la ley de Curie; b) La ley de Curie-Weiss para una sustancia ferromagnética con  $T_c$  = temperatura de Curie, y c) La ley de Curie-Weiss para una sustancia antiferromagnética con  $T_N$  = temperatura de Neel.

En sustancias paramagnéticas (Figura I-8a) los espines desapareados de átomos vecinos pueden acoplarse entre sí provocando un cambio en el magnetismo, por lo que estas sustancias son regularmente tratadas con una modificación de la ecuación (3), a esta expresión matemática se le conoce como la ley de Curie-Weiss (ecuación 4).<sup>63</sup>

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

donde  $\Theta$  es una constante con unidades de temperatura (Figura I-7b-c). Si la orientación de los dipolos magnéticos de espín entre átomos tiende a alinearse paralelamente, la sustancia es ferromagnética (Figura I-7b), es decir  $\Theta > 0$  (Figura I-8b).<sup>63</sup>

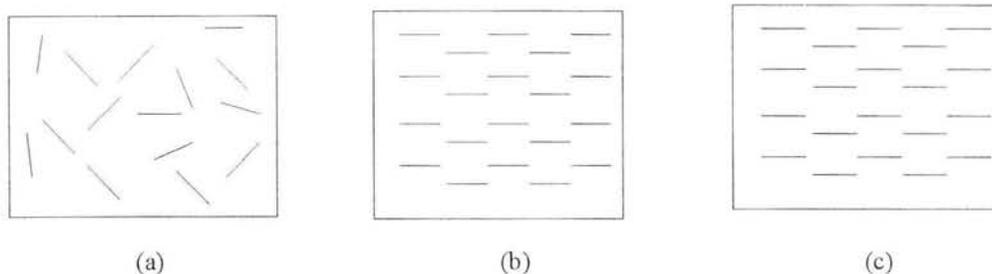


Figura I-8 Representación de los arreglos del dipolo magnético en sustancias: a) paramagnéticos, b) ferromagnéticos y c) antiferromagnéticos

Por otra parte si la tendencia es adquirir un arreglo antiparalelo en el acoplamiento de los espines la sustancia es antiferromagnética (Figura I-7c), ésto está representado cuando  $\Theta < 0$  (Figura I-8c).

---

## JUSTIFICACIÓN

Recientemente se ha encontrado que algunos compuestos de coordinación con fotoactividad (fotocrómicos) presentan especiales propiedades ópticas y magnéticas y se utilizan en el diseño de dispositivos moleculares. El interés está también enfocado a aspectos estructurales, estereoquímicos y cinéticos de los complejos octaédricos de cromo(III).

Se ha observado que el *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1** es fotocrómico, para entender cual es el papel que desempeña el contraión ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el fotocromismo del *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1** y buscar otro compuesto que reproduzca el fenómeno, se requiere hacer un análisis estructural, óptico y magnético del complejo *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> con diferentes contraiones.

## HIPÓTESIS

Las interacciones intermoleculares, particularmente los puentes de hidrógeno entre moléculas tienen especial importancia para la vida en nuestro planeta; asimismo la estabilidad de algunos compuestos de coordinación y sus propiedades físicas están determinadas por las interacciones catión⋯anion en el estado sólido.

A la luz de una lámpara fluorescente, el color del *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**, es verde oscuro, mientras que el *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2** es gris-rosáceo. Los cristales de **1** cambian a color púrpura al irradiarse con la luz de una lámpara incandescente, cuando la luz se retira, el color verde oscuro reaparece instantáneamente. Del arreglo estructural en el sistema cristalino que presenta el compuesto **1**, los puentes de hidrógeno en la interacción catión⋯anion pueden ser un factor determinante de las propiedades ópticas, magnéticas y del fotocromismo de este compuesto.

Al llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas, magnéticas y el arreglo estructural del catión *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, con diferentes contraiones se pretende entender el papel que desempeña el tetraclorozincato en el fotocromismo del compuesto **1**.

---

## OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto que tiene el contraión tetraclorozincato en el fotocromismo del complejo *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**.

## OBJETIVOS PARTICULARES

Entender el mecanismo de formación del compuesto **1** y buscar cuál es el papel que desempeña el contraión ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el fotocromismo de este complejo comparativamente con el compuesto **2**.

Buscar otros compuestos que reproduzcan el fotocromismo observado en **1**.

Caracterizar los compuestos obtenidos por análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia electrónica de absorción.

Realizar el estudio de las propiedades ópticas y propiedades magnéticas de los complejos obtenidos.

## CAPÍTULO II

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión del trabajo se presentan en cinco secciones. En la sección **II-1**, se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los compuestos *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2** y *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl·0.5HCl·4H<sub>2</sub>O, **3**; en la sección **II-2**, se hace un análisis estructural, óptico y magnético para evaluar el efecto del tetraclorozincato en el compuesto fotocromico *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**, además se presentan los resultados del estudio teórico *AB-initio* de los compuestos **1** y *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, **4**; en la sección **II-3**, se discuten los resultados de la síntesis, análisis estructural y espectroscopia electrónica de absorción y de emisión del compuesto fotocromico *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O, **5**, en la sección **II-4**, se discute la síntesis del compuesto *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]H<sub>2</sub>O, **6**, el cual es una especie intermediaria en la formación de **1**, a partir de **2**; en la sección **II-5**, se discuten los resultados de la síntesis, caracterización, análisis estructural y electrónico de los compuestos: *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]I, **7**, *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, **8**, *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, **9** y *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]·2H<sub>2</sub>O, **10**.

### II-1 COMPUESTOS *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2** y (**2**, 4H<sub>2</sub>O·0.5HCl), **3**

A partir de las modificaciones realizadas a la técnica informada en la literatura,<sup>57</sup> el rendimiento se incrementó de 15 a 60%, además al incrementar del tiempo de reacción de a) 1 a 12 h y de b) 1 a 72 h, se estabilizó el complejo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, en dos diferentes arreglos cristalinos.

Los resultados muestran que cuando la reacción del cloruro de cromo(III) anhidro con el *ciclam* en presencia la amalgama de zinc en etanol y a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, produce el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, con pequeñas cantidades del compuesto *cis*-RRRR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **II**. Si el reflujo se incrementa a 12 h se forma únicamente el compuesto *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl, **3**. Si se prolonga aún más el tiempo de reflujo (72 h) se forma el compuesto *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2** y aparecen trazas del compuesto *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **I**. Entonces, bajo estas condiciones se sugiere que el producto cinético es el compuesto **II** y el orden de estabilidad termodinámica de los isómeros queda de la forma: **I** > **2** > **3** > **II**.

En general cada compuesto puede obtenerse en reacciones separadas y cuando se tiene la mezcla de estos isómeros éstos pueden separarse por sus distintas solubilidades (Tabla II-1). Finalmente, cuando el disolvente usado en la reacción es el metanol, el isómero *cis* es el único producto.

Tabla II-1 Algunas propiedades físicas de los complejos **I-4** y **II**.

Compuesto	Apariencia física	Solubilidad a 25°C
<b>I</b>	Agujas verde-oscuro	H <sub>2</sub> O, DMSO
<b>2</b>	Polvo gris-rosáceo y cristales hexagonales rojo-púrpura	H <sub>2</sub> O, DMSO
<b>3</b>	Polvo gris-rosáceo y prismas rectangulares rojo-púrpura	CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O, DMSO
<b>4</b>	Polvo gris-rosáceo y cristales rojo-púrpura	H <sub>2</sub> O, DMSO
<b>II</b>	Agujas púrpura	H <sub>2</sub> O, DMSO

Se utilizó la espectroscopia de infrarrojo para caracterizar el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, son pocas las diferencias entre los compuestos **2** y **3**, los resultados se muestran a continuación.

### II-1-1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Para la asignación de las vibraciones N-H y C-H en los compuestos **2** y **3** se realizó la comparación con las vibraciones características del ligante *cyclam* (Apéndice A: figuras II-1, II-2) y las vibraciones reportadas por Poon y Pun.<sup>56</sup>

Las bandas de absorción en el infrarrojo localizadas en  $3160\text{ cm}^{-1}$  para **2** y  $3134\text{ cm}^{-1}$  para **3** son asignadas al modo de alargamiento vibracional  $\nu_{\text{N-H}}$  y están desplazadas a menores frecuencias de las vibraciones  $\nu_{\text{N-H}}$  del *cyclam* ( $3268$  y  $3184\text{ cm}^{-1}$ ), estos modos de vibración N-H se corroboran con las vibraciones de elongación  $\delta_{\text{N-H}}$  localizadas en:  $882$  y  $875\text{ cm}^{-1}$  para ambos compuestos;  $894$  y  $882\text{ cm}^{-1}$  para el *cyclam*. La frecuencia en la que aparecen las vibraciones C-H de los metilenos son similares en los compuestos **2** y **3**. La banda ancha de vibración localizada en  $3450$  en el compuesto **3** es asignada a la vibración  $\nu_{\text{O-H}}$  del agua de cristalización presente en este compuesto.

En el espectro de infrarrojo lejano (Apéndice A: figura II-3) se encuentran varias bandas tanto en el *cyclam* como en los compuestos **2** y **3**, sin embargo las bandas de vibración Cr-Cl para los isómeros *trans* tienen una banda localizada en  $338\text{ cm}^{-1}$ , este valor está de acuerdo con el reportado por Poon y Pun.<sup>56</sup> En la sección II-5 se presentan los resultados del análisis de infrarrojo de todos los compuestos estabilizados en este trabajo.

### II-1-2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

Al obtener la reflectancia difusa (Uv-Vis) de los compuestos **2** y **3** en estado sólido no se encontraron diferencias en los espectros electrónicos, sin embargo resulta importante analizar la forma y posición de las bandas de absorción del compuesto **2**, los resultados se presentan a continuación.

En el espectro de absorción se observan tres bandas con un ancho de  $100\text{ nm}$  en promedio con máximos de absorción en  $567\text{ nm}$  ( $\nu_1$ ),  $410\text{ nm}$  ( $\nu_2$ ) y  $260\text{ nm}$  ( $\nu_3$ ) (Apéndice A: figura II-4b), éstas absorciones son asignadas a las transiciones electrónicas que van del estado fundamental  ${}^4A_{2g}$  a los estados excitados en orden creciente de energía:  ${}^4T_{2g}(F)$ ,  ${}^4T_{1g}(F)$  y  ${}^4T_{2g}(P)$ , considerando un campo cristalino octaédrico.<sup>8</sup> Es importante mencionar que la banda  ${}^4T_{2g}(P)$  de alta energía regularmente no se considera en la discusión ya que se localiza en la región del espectro electrónico donde es común hallar procesos de transferencia de carga. Por otro lado, en la banda  ${}^4T_{1g}(F)$  se observa un hombro a la izquierda (aprox.  $400\text{ nm}$ ) que evidencia una distorsión octaédrica y por ende una ruptura de la degeneración de los niveles electrónicos de  $\text{Cr}^{3+}$ .

En la región de baja energía del espectro electrónico se observan alrededor de tres señales de muy baja intensidad (aprox. en 700 nm), un análisis detallado muestra (Figura II-5a) que se trata de un grupo de 10 señales localizadas en el intervalo de 650 a 730 nm. En la reflectancia a baja temperatura (Figura II-5b) se define mejor la estructura de estas bandas de absorción. En un intento por asignar estas absorciones se propone que las dos señales de absorción de más baja energía corresponden a las líneas R1 y R2 de la transición ( $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ ) prohibida por espín y prohibida por Laporté (prohibida por simetría: gerade $\rightarrow$ gerade). Cabe hacer notar que en este tipo de compuestos ( $Cr^{3+}$ ) se tiene el problema experimental para distinguir a los componentes de origen electrónico de las bandas vibrónicas (vibracionales), ya que estas últimas también aparecen como unas líneas estrechas en el espectro de absorción.

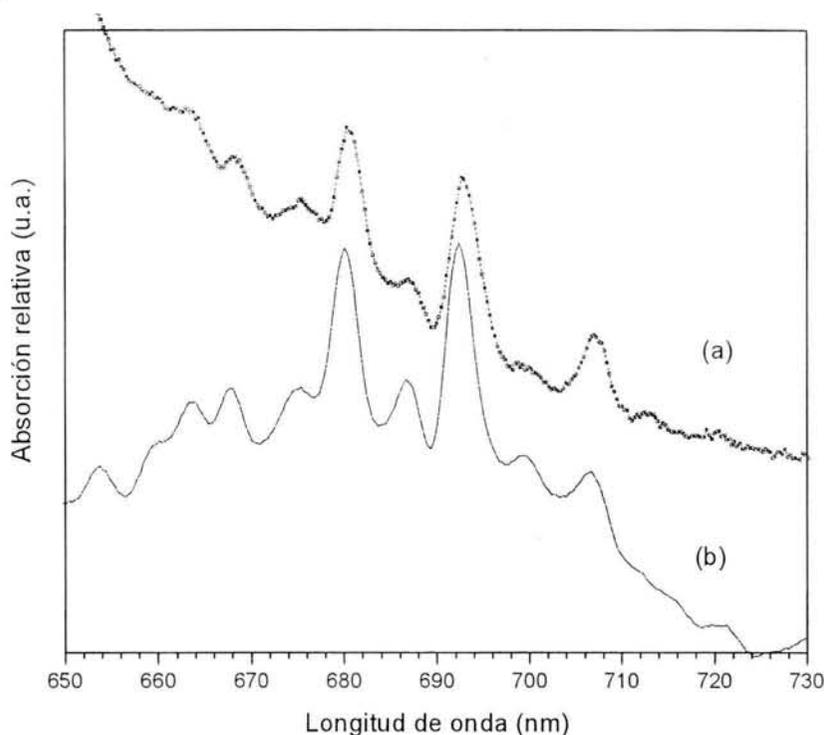


Figura II-5 Espectro de reflectancia difusa del compuesto **2** en pastilla de KBr a) 300 K y b) 173 K, en la región de 650-730 nm.

### II-1-3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN

El espectro de emisión de **2** se determinó a 17 K (Figura II-6). Las señales aparecen en la región de 660 a 730 nm, con una resolución de 0.1 nm. Las posiciones de los picos de emisión son reproducibles al usar diferentes longitudes de excitación (láser de  $Ar^+$ , y láser de Yag-Nd), lo que descarta la presencia de impurezas emisoras en el compuesto **2**.

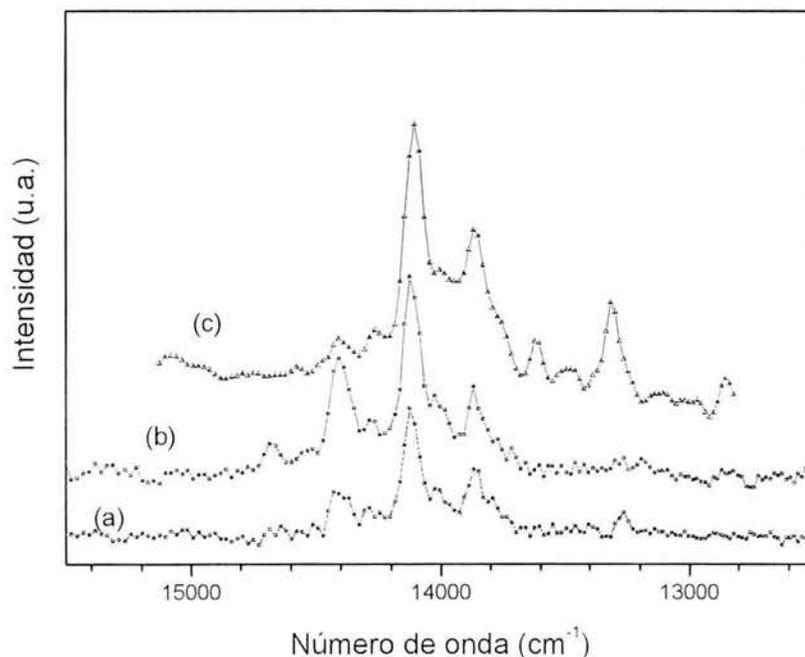


Figura II-6 Espectro de emisión de **2** en pastilla de KBr a 17 K, con longitudes de excitación de a) Ar<sup>+</sup> 487.9 nm, b) Ar<sup>+</sup> 514.5 nm y c) Yag-Nd 532 nm.

En el espectro de emisión se observan 7 bandas de emisión que son reproducibles en forma e intensidad. En la literatura se reportan de 11 a 13 bandas de emisión para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)(CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> disuelto en una matriz isoestructural de Rh(III),<sup>64</sup> las bandas tienen intensidades relativas y son reproducibles independientemente de la longitud de excitación. Por otro lado, cuando se trata de complejos centrosimétricos como el compuesto **2** la emisión <sup>2</sup>E<sub>g</sub> esta acompañada de las emisiones de origen vibracional y la intensidad de la banda cero-fonón (0-0' = <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>) es muy débil a diferencia de los complejos no-centrosimétricos (compuestos con baja simetría), los cuales se caracterizan por tener la banda 0-0' muy intensa.<sup>31,32,64</sup>

Las principales bandas de emisión del compuesto **2** tienen máximos en 13869, 14025, 14124, 14285, 14409, 14513 y 14684 cm<sup>-1</sup>(Figura II-7b), todas las bandas de emisión tienen su correspondencia con las bandas de absorción (Figura II-5b). En la literatura se reportan dos valores diferentes de la emisión que representa la fosforecencia <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>, en 13970 y en 14270 cm<sup>-1</sup>.<sup>38,65</sup>

64 B. R. Lessard, J.M. Heeg, T. Buranda, W.M. perkovic, L-C- Schwarz, Y. Rudong, J.F. Endicott, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3091.

65 C.Kutal, A.W. Adamson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1990.

En este trabajo, se considera que la banda observada a baja energía ( $721/13865 \text{ nm/cm}^{-1}$ ) en el espectro Uv-Vis del compuesto **2** (Figura II-7a) corresponde a la primera transición electrónica y muy probablemente es una absorción doblemente prohibida. De acuerdo con este análisis resulta que la banda de emisión de más alta energía en el espectro electrónico representa la primer emisión radiativa de baja intensidad con respecto a las bandas de emisión que le siguen debido a que el compuesto **2** es centrosimétrico, entonces la banda de  $13869 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la emisión cero-fonón de la fosforescencia  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  y el resto de bandas de emisión que aparecen a mayor energía de la banda  $0-0'$  son bandas de origen vibrónico que presentan un prominente desplazamiento anti-Stokes.<sup>64</sup>

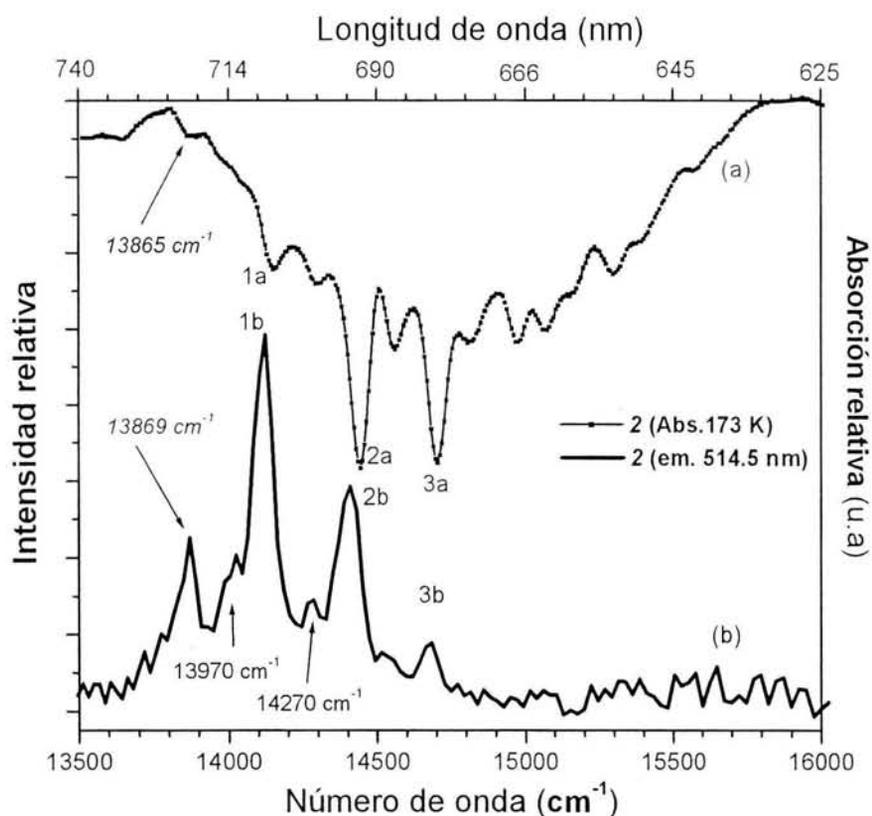


Figura II-7 Espectro electrónico de a) absorción a 173 K y de b) emisión a 17 K del compuesto **2**

Para confirmar la propuesta de las bandas vibracionales con desplazamiento anti-stokes se requiere de efectuar un análisis de espectroscopia electrónica de emisión resonante y selectiva, para seleccionar cada uno de los máximos de absorción de las bandas estrechas, excitar ahí y observar la



la conformación de silla, torcida en los anillos de cinco miembros, mientras que los anillos de seis miembros tienen una conformación de silla regular.

Tabla II-2 Longitudes de enlace (Å) y ángulos enlace (°) selectos para **2** y **3**.

<b>2</b>		<b>3</b>	
Cr-N(1)	2.061(2)	Cr-N(1)	2.061(3)
Cr-Cl(1)	2.3295(6)	Cr-N(4)	2.065(3)
N(1)-C(1)	1.487(3)	Cr-Cl(1)	2.3292(9)
N(1)-C(2)	1.485(3)	N(1)-C(2)	1.488(5)
N(1B) <sup>II</sup> -Cr-N(1)	85.1(1)	N(1)-Cr-N(4)	85.3(2)
N(1C) <sup>III</sup> -Cr-N(1)	94.9(1)	N(1)-Cr-Cl(1)	92.0(8)
N(1)-Cr-Cl(1)	91.7(1)	N(4)-Cr-Cl(1)	88.7(1)
N(1A) <sup>I</sup> -Cr-Cl(1)	88.3(2)	N(1)-Cr-N(4) <sup>II</sup>	94.7(1)
N(1)-Cr-N(1) <sup>III</sup>	180.0	N(1)-Cr-Cl(1) <sup>IV</sup>	88.0(1)
Cl(1)-Cr-Cl(1) <sup>II</sup>	180.0	N(4)-Cr-Cl(1) <sup>IV</sup>	91.3(2)
		N(1) <sup>I,II</sup> -Cr-N(1)	180.0

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

<sup>I</sup> -x+1, -y, -z+1;

<sup>II</sup> -x+1, -y, z;

<sup>III</sup> x, y, -z;

<sup>IV</sup> -x+1, -y, -z.

En el empaquetamiento cristalino del compuesto **3**, los complejos catiónicos están acomodados en la dirección cristalográfica *a* enlazados a través de puentes de hidrógeno N-H...Cl, los canales están ocupados por los iones cloruro, las moléculas de agua y el ácido clorhídrico, todas estas especies están interaccionando estableciendo redes de puente de hidrógeno (Apéndice B: Figura II-9b); las formas de interacción intermolecular propuestas de acuerdo con las distancias internucleares, son de la forma: Cr-N-H...Cl (catión-anión), Cr-N-H...Cl-Cr (catión-catión), HO-H...Cl (agua-anión) y HCl...HOH (Tabla II-3) Todas las interacciones intermoleculares establecidas en el compuesto **3**, son las responsables del arreglo cristalino supramolecular de tipo monoclinico (P2<sub>1</sub>/n), mientras que en el compuesto **2** tiene únicamente la interacción intermolecular Cr-N-H...Cl (catión-anión) (Apéndice B: Figura II-9a), lo que favorece para que este compuesto tenga un arreglo cristalino supramolecular de tipo tetragonal (P4<sub>2</sub>/m).

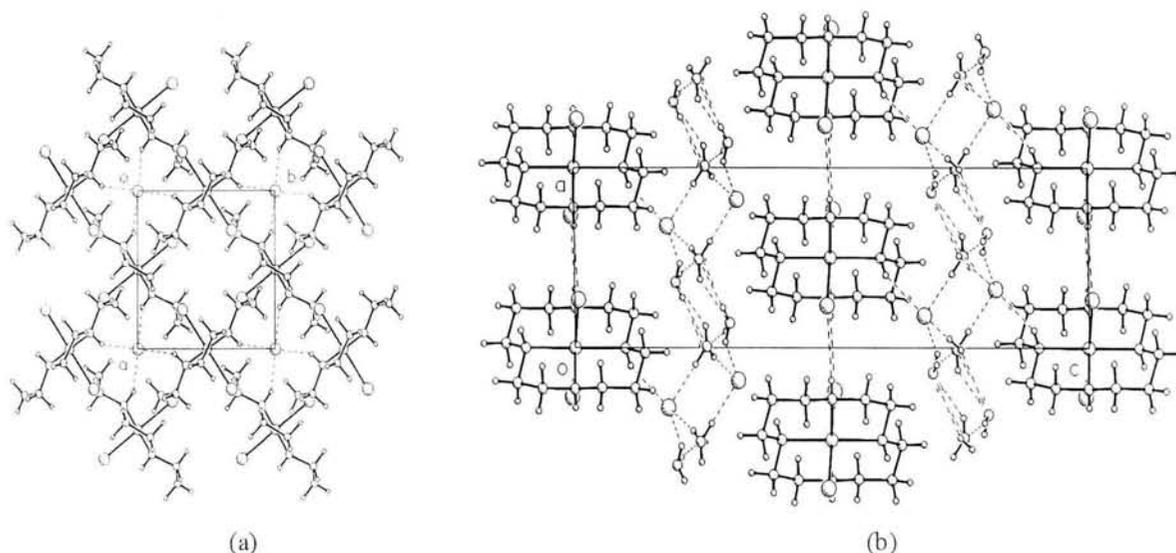


Figura II-9 Vista de la celda unitaria de los compuestos a) **2** en la dirección cristalográfica  $c$ ; b) **3** en la dirección cristalográfica  $a$ .

Tabla II-3 Interacciones de puente de hidrógeno selectas para los compuestos **2** y **3**.

D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	$\angle(DHA)$ (°)	D-H...A
<b>Compuesto 2</b>				
0.83(3)	2.70(3)	3.3398(16)	135(2)	N-H...Cl
<b>Compuesto 3</b>				
0.81(5)	2.49(5)	3.241(3)	155(5)	N4-H4...Cl2
0.84(4)	2.24(5)	3.080(6)	172(8)	O1-H11...Cl2
0.82(4)	2.22(4)	3.035(8)	168(8)	O2-H22...O1#2
0.80(4)	2.07(6)	2.805(7)	153(9)	O2-H23...O1#4

D = átomo donador de nitrógeno, H = átomo de hidrógeno, A = donador = Cl

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1  $-x+1, -y, -z+1$ ; #2  $x+1, y, z$ ; #3  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; #4  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; #5  $x+1, y-1, z$

A pesar de que los compuestos **2** y **3** no son fotocromicos, el arreglo estructural que estos presentan es importante para entender las diferencias en la apariencia física, la solubilidad y la pérdida de cristalinidad de **3**. Otro rasgo importante en estos compuestos es el comportamiento magnético, de hecho antes de conocer sus estructuras cristalinas, se observó que la resonancia

paramagnética electrónica tenía claras diferencias en los compuestos **2** y **3**. Los resultados de este estudio se presentan a continuación.

### II-1-5 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Los estudios de resonancia paramagnética electrónica (rpe) en banda X ( $\nu = 9.34$  GHz) se llevaron a cabo sobre muestras policristalinas de los compuestos **1-4**, y **11**. Los espectros de rpe de los compuestos estudiados cambian muy poco a baja temperatura (140 K), mientras que a 300 K se observa un pico isotrópico centrado en  $g = 1.995$  en el compuesto **1**. A pesar de que los compuestos **2** y **3** son químicamente idénticos sus espectros de rpe son muy diferentes; el compuesto **3** tiene un espectro con un arreglo simétrico de tipo rómbico con valores de  $g = 4.309$ ,  $3.107$  y  $1.223$  (Figura II-10) mientras que el compuesto **2** tiene una simetría axial con,  $g_{\parallel} = 4.261 > g_{\perp} = 1.991$ . Los valores de los compuestos estudiados se encuentran en la tabla II-4.

Tabla II-4 Valores de  $g$  de los compuestos **1-4** y **11**.

Compuesto	Valores de $g$		
<b>1</b>		1.995	
<b>2</b>	4.261	1.990	
<b>3</b>	4.309	3.107	1.223
<b>4</b>		1.993	
<b>11</b>		3.210	1.032

Los valores de  $g$  de los compuestos **2** y **3** están de acuerdo con las diferencias en la solubilidad y los arreglos cristalinos.<sup>68</sup>

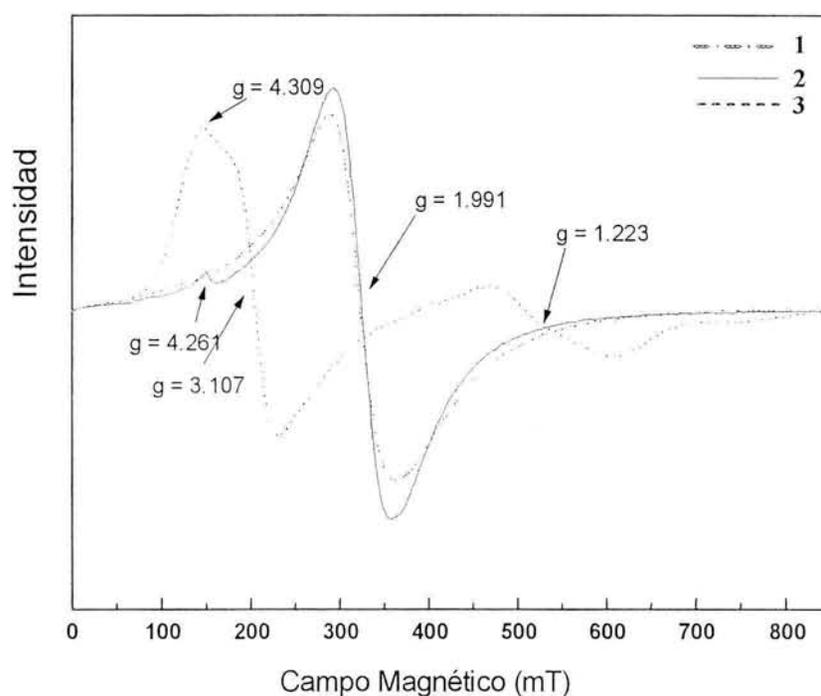


Figura II-10 Espectros de resonancia paramagnética electrónica (rpe) en banda X de los compuestos **1**, **2** y **3**.

Las diferencias en los espectros de rpe de todos los compuestos estudiados pueden explicarse en una primera aproximación por las fuertes interacciones intermoleculares en el estado sólido, sin embargo no es posible determinar los parámetros de desdoblamiento de campo cristalino D y E porque se trata de muestras policristalinas en las cuales no se puede tener una orientación cristalina preferencial, por lo que predomina el ambiente magnético.

Con la finalidad de corroborar las diferencias en el comportamiento magnético entre **2** y **3**, se realizó la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ), los resultados se presentan a continuación.

### II-1-6 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética para los compuestos **2** y **3** fue medida a) a temperatura ambiente y b) variando la temperatura: la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) fue corregida

utilizando las contribuciones diamagnéticas.<sup>67,84</sup> No se encontraron diferencias en la  $\chi_M$  entre los compuestos **2** y **3**.

Para determinar el momento magnético efectivo experimental ( $\mu_{ef}$ ) en el compuesto **2** se aplicó la ecuación.

$$\mu_{ef} = 2.828 (\chi_M T)^{1/2}$$

El resultado de  $\mu_{ef}$  fue de 3.90 M.B. a 298 K se ajustó para un  $Cr^{3+} d^3$ ; los resultados de la susceptibilidad magnética molar  $\chi_M$  vs temperatura (2-300 K) (Figura II-11a) fueron interpretados en términos de la ley Curie-Weiss considerando que no hay acoplamiento espín órbita en el compuesto **2**, es importante mencionar que para la susceptibilidad magnética se utiliza la ecuación llamada *solo de espín*:

$$\chi_{Mcd} = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{[3K(T \pm \theta)]}$$

El diagrama de  $\mu_{ef}$  vs T reproduce el valor de  $\mu_{ef}$  observado a temperatura ambiente. En la figura II-11b se muestra que el momento magnético de **2** disminuye a medida que baja la temperatura, indicando un acoplamiento antiferromagnético hasta aproximarse a la temperatura de 2 K.

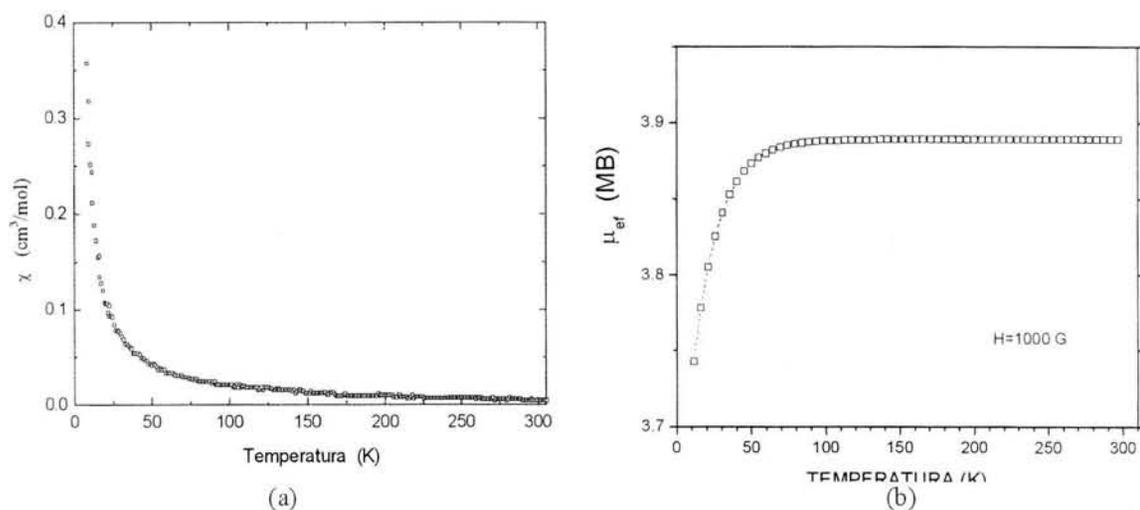


Figura II-11 a) Diagrama de  $\chi_M$  vs T y b) diagrama de  $\mu_{ef}$  vs T para el compuesto **2**.

67 R.S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, editorial Saunders Golden Sunburst (1977) 413.

De un diagrama del  $1/\chi_M$  vs T, se encontró un valor de  $\theta$  diferente de cero (-0.40 K) que indica la presencia de un débil acoplamiento antiferromagnético, tal como lo predice la ley de Curie-Weiss.<sup>63,67</sup>

## II-2 EFECTO DEL TETRACLOROZINCATO EN EL COMPUESTO FOTOCRÓMICO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, *1*<sup>68</sup>

A la luz de una lámpara fluorescente el color del compuesto *1* es verde oscuro, mientras que *2* es gris rosáceo. Los cristales del *1* cambian a púrpura al irradiarse con la luz de una lámpara incandescente y cuando la luz se retira, el color verde oscuro reaparece instantáneamente, por lo que se ha considerado que este proceso es reversible (Figura II-12).

Para entender cual es el papel del contraión en *1* a continuación se presenta un estudio estructural.

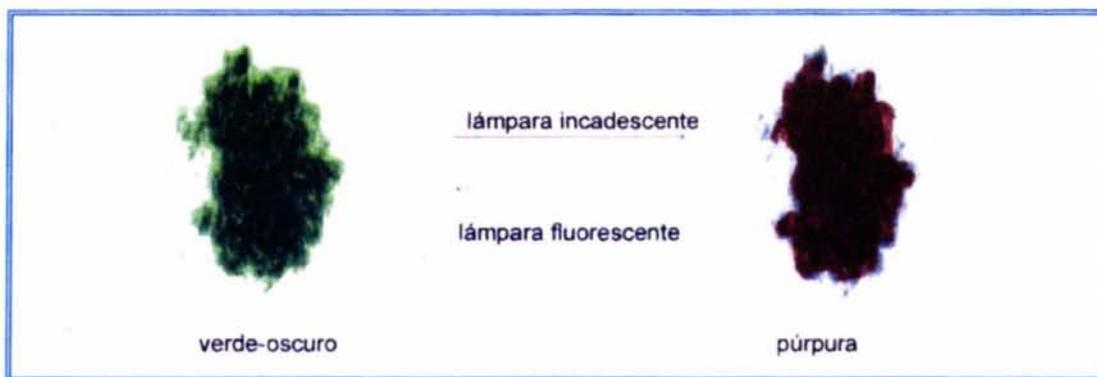


Figura II-12 Ilustración del cambio reversible del color mostrado por compuesto *1*.

### II-2-1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS *1* y *2*

El análisis estructural del arreglo cristalino y molecular de los compuestos *1* y *2*, muestra que ambos tienen la configuración *trans-RSSR*, las más representativas longitudes y ángulos de enlace que presentan a continuación. En el compuesto *1*, se tienen las distancias Cr—N(4) = 2.058(3), Cr—N(1) = 2.074(3) Å y Cr—Cl(1) = 2.3472(9) Å, para el compuesto *2* tiene las distancias Cr—N(1) = 2.061(1) Å y Cr—Cl(1) = 2.3295(6) Å. Los ángulos formados por los átomos N—Cr—N en el compuesto *1*, son N(4)—Cr—N(1) = 86.0(1), N(4A)—Cr—N(1A) = 94.0(1) (°) y para el compuesto *2* son N(4)—Cr—N(1) = 85.14(10) y N(4A)—Cr—N(1A) = 94.86(10) (°). Se tienen también interacciones

68 M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, A. Solano-Peralta, R. Escudero, R.A. Toscano, M. Castro, E. Camarillo, J.M. Hernández, H. Murrieta. *Inorg. Chim. Acta* XXX, (2004) *In press*.

intermoleculares de puente de hidrógeno entre los protones de las aminas y los átomos de cloro de los correspondientes contraiones, algunos valores característicos son los siguientes:  $H(4)\cdots Cl(1)$  2.54(4) y  $H(1)\cdots Cl(1)$  2.73(4) Å para el compuesto **1** (Apéndice B: tabla II-5) y  $H(1)\cdots Cl(1)$  2.70(3) Å para el compuesto **2** (Apéndice B: figura II-8a, tabla II-3).

Se encontraron pocas diferencias entre los valores de las distancias internucleares en el complejo catiónico  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]^+$ , del compuesto **1** comparado con el compuesto **2**. Los sistemas cristalinos de **1** y **2** no muestran diferencia, la diferencia esta entre los sistemas cristalinos de los compuestos **1** y **3** donde **1** se tiene un arreglo tetragonal (Figura II-13), mientras que **3** tiene un arreglo monoclinico (Apéndice B: figura II-9b).

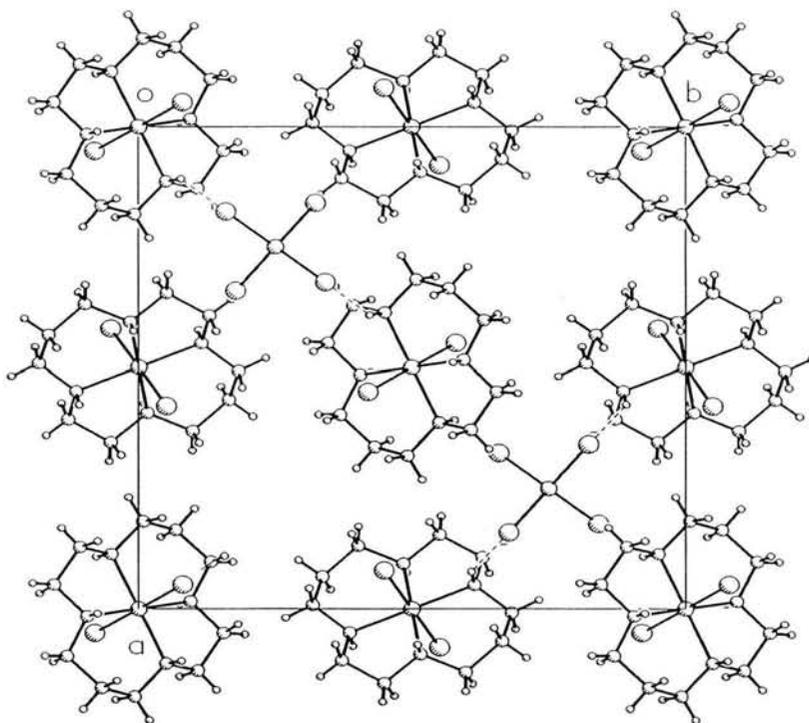


Figura II-13 Vista de la celda unitaria de **1** en la dirección cristalográfica *c*.

La variedad de interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno en **3**, se diferencian de las interacciones observadas en **1**, ya que este compuesto presenta únicamente la interacción intermolecular del complejo catiónico con el contraión tetraclorozincato en la red cristalina. EL contraión en **1** establece simultáneamente los puentes de hidrógeno de la forma:  $Cr-N-H\cdots Cl-Zn-Cl\cdots H-N-Cr$  con una distancia  $Cr\cdots Cr$  de 11.588 Å y el ángulo  $Cr\cdots Zn\cdots Cr$  de 147°.

A partir de estos resultados se propone que la forma de las interacciones intermoleculares, el arreglo supromolecular y la presencia de un metal ( $Zn^{2+}$ ) en el contraión del compuesto **1**, son factores que pueden estar involucrados en el fotocromismo observado. Para corroborar estas diferencias, se realizó un estudio magnético de los compuestos **1** y **2**.

## II-2-2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTOS **1** y **2**

Con el afán de avanzar en la explicación de las diferencias ópticas entre los compuestos **1** y **2** en el estado sólido y por entender cual es el papel del contraión en este tipo de complejos, se realizó un estudio de las propiedades magnéticas. Se midieron las susceptibilidades magnéticas ( $\chi_M$ ) de **1** y **2** en función de la temperatura (2-300 K) (Apéndice A: figura II-14).

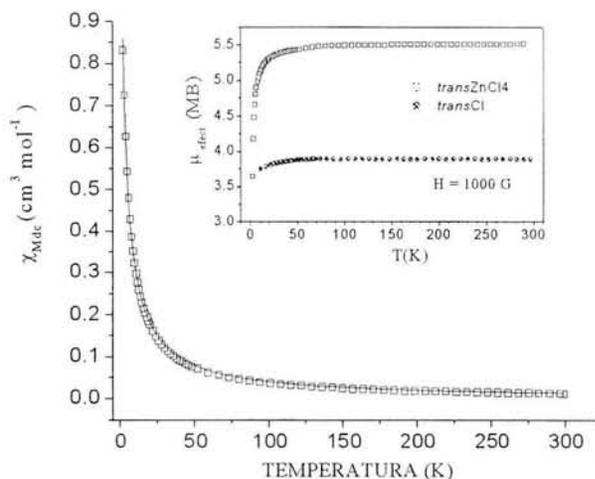


Figura II-14 Diagrama de  $\chi_M$  versus T para **1** y  $\mu_{\text{ef}}$  versus T para **1** y **2**.

La susceptibilidad magnética de los compuestos **1** y **2** tienen un comportamiento tipo Curie Weiss. De la susceptibilidad magnética se calculó el momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) 300 K para **1** y **2**, los valores de  $\mu_{\text{ef}}$  son 5.51 y 3.86 M.B respectivamente. Para explicar los diferentes valores de  $\mu_{\text{ef}}$  se busco un modelo matemático que permitiría explicar el comportamiento magnético, para ello se considero que se trata de  $Cr^{3+}$ , el cual de acuerdo con su estructura electrónica se localiza en el primer periodo de metales de transición en la tabla de comportamiento periódico, donde el acoplamiento espín-órbita (L-S) no influye considerablemente en el comportamiento magnético (excepto Co(II)), por lo que resulta que el momento magnético efectivo es una cantidad

microscópica de la materia y puede ser calculado a partir de la ecuación II-1 que involucra solo el efecto del espín magnético electrónico:

$$\mu_{ef} = [g_1^2 S_1(S_1+1) + g_2^2 S_2(S_2+1) + \dots + g_n^2 S_n(S_n+1)]^{1/2}$$

Con  $g = 2.0$  y  $S_n =$  espín magnético electrónico total. A partir del análisis anterior, se explica que el incrementado valor de  $\mu_{ef}$  del compuesto **1**, se debe a la presencia de dos centros paramagnéticos de  $Cr^{3+}$ . Del diagrama insertado dentro de la figura II-14 se observa que el momento magnético efectivo de **1**, disminuye a partir de los 50 K, siendo más notable a medida que baja la temperatura hasta aproximadamente 2 K, estos cambios evidencian un acoplamiento antiferromagnético ( $\theta = -2.78$  K), mientras que en el compuesto **2** también presenta un acoplamiento antiferromagnético ( $\theta = -0.40$  K), pero mucho más débil que el observado en **1**, el cual es fotocromico, es importante considerar que el antiferromagnetismo observado es una respuesta natural que se observa mejor a baja temperatura debido a que disminuye considerablemente el efecto térmico y predomina el arreglo magnético (distribución de Boltzman).

Del arreglo supramolecular del compuesto **1** se encuentra que se trata de un compuesto con estructura monómerica polinuclear (polinuclear = centros metálicos) por lo que en el comportamiento magnético se involucra la interacción *solo de espín* electrónico. El compuesto **2**, es un monómero mononuclear. Las diferencias halladas entre **1** y **2**, en la resonancia paramagnética electrónica (sección II-1) y las susceptibilidad magnética estan probablemente relacionadas con el fotocromismo en **1**. Pero aún no es claro el comportamiento óptico de **1**, por lo que a continuación se presentan los resultados de la espectroscopia electrónica.

### II-2-3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

A partir de los espectros electrónicos de los compuestos **1** y **2** se observa que el máximo de absorción de la banda ancha de más baja energía en **1** se localiza 10 nm por arriba de la misma banda del compuesto **2** (Apéndice A: figura II-4a-b). Por otro lado, aunque las reglas de selección prohíben la transición  $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ , un grupo de bandas débiles y estrechas aparecen en la pendiente negativa de la banda ancha de baja energía de cada compuesto. De acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano (Figura II-15a) el nivel de energía  $^2E_g$  no cambia con respecto a la fuerza del campo ligante mientras que los niveles  $^4T_g$  cambian significativamente.

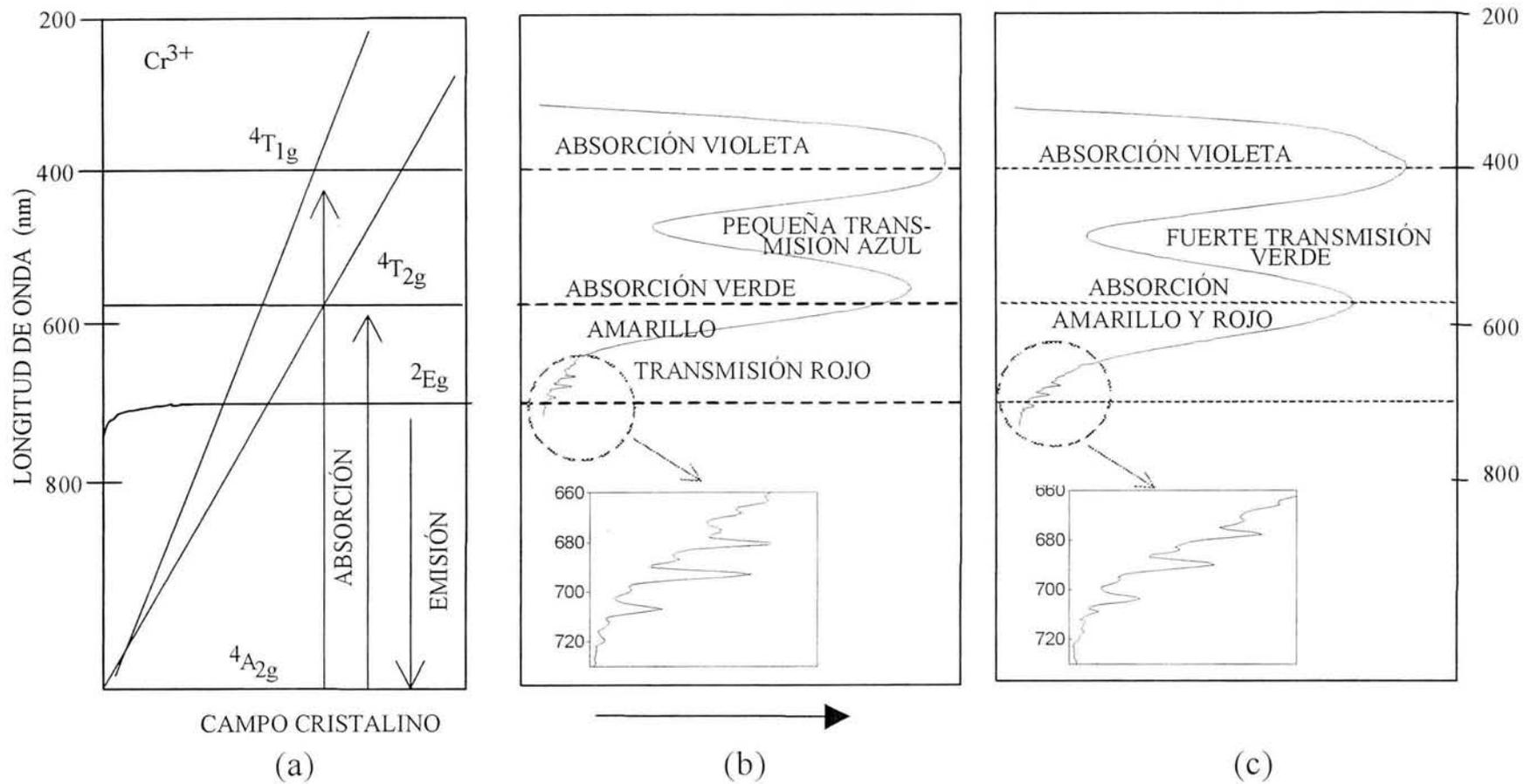


Figura II-15 (a) Diagrama de términos de  $\text{Cr}^{3+}$  en un campo cristalino octaédrico. Espectro de reflectancia difusa a 298 K: para (b) **2** y para (c) **1**.

En un intento por explicar los colores de los compuestos **1** y **2** se considera que cuando la luz blanca atraviesa la muestra de **2**, se absorbe la luz en 567 nm y 412 nm. En la curva gaussiana (Figura II-15b-c), se puede observar que hay absorciones de luz de los colores amarillo, verde y violeta del espectro electrónico.

La anchura de estas bandas provoca que haya un traslape entre ellas y se presente una pequeña transmisión de la luz azul, de hecho se observa que en la izquierda del espectro la curva de absorción no llega a la línea base. Hacia la región del rojo (700 nm) hay una fuerte transmisión del rojo, pues la curva de absorción llega a la línea base, este comportamiento confiere un color rojo, con un débil matiz púrpura al compuesto **2** (Figura II-15b).

Por otro lado, para el compuesto **1**, como un resultado de la disminución en el campo cristalino, el nivel  ${}^4T_{2g}$  es cambiado a 578 nm, acompañado de un ensanchamiento de esta banda de absorción, por lo que hay un incremento en la absorción de los colores amarillo y rojo. El nivel  ${}^4T_{1g}$  tiene un máximo en 409 nm; la absorción principal de esta banda esta en la región del violeta; debido a que se presentan cambios en la forma de las curvas de absorción, el resultado es una fuerte transmisión verde, confiriendo el color verde-oscuro a este compuesto (Figura II-15c).

Las transiciones prohibidas por espín para los compuestos **1** y **2**, aparecen en la región de 660 y 720 nm (diagrama insertado en la figura II-15b-c). En estos espectros se observan también diferencias entre ambos compuestos.

La reflectancia difusa a baja temperatura (Figura II-16a-b) muestra con mayor claridad las diferencias en la posición de las bandas de absorción en la región de 650 a 707 nm en los compuestos **1** y **2**. Se tienen alrededor de 10 bandas de absorción en cada compuesto. Para el compuesto **1** las bandas localizadas en 689/14513 y 677/14771  $\text{nm}/\text{cm}^{-1}$  tienen una separación de 250  $\text{cm}^{-1}$  y representan las señales más intensas, mientras que en el compuesto **2** las bandas de mayor intensidad (692/14450 y 680/14705  $\text{nm}/\text{cm}^{-1}$ ) se localizan 60  $\text{cm}^{-1}$  por arriba de las bandas de absorción del compuesto **1** y presentan un desdoblamiento similar al observado en **1**. Por la magnitud del desdoblamiento (250  $\text{cm}^{-1}$ ) se propone que al menos un par de estas señales son el resultado de la ruptura de la degeneración del nivel  ${}^2E_g$ ,<sup>20</sup> y representan las líneas R1 y R2 de  $\text{Cr}^{3+}$ .

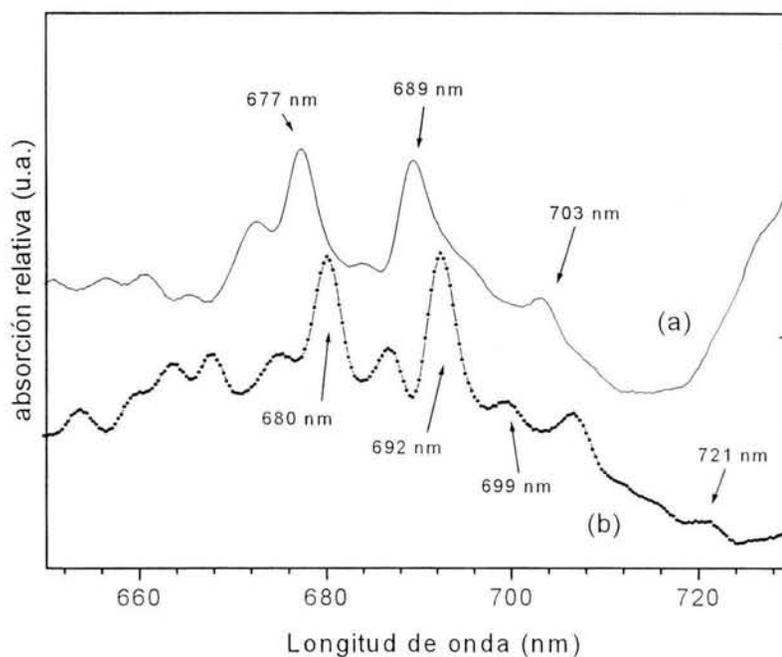


Figura II-16 Reflectancia difusa de (a) **1** y (b) **2** en pastilla de KBr a 173 K

Utilizando un diagrama de coordenada configuracional (Figura II-17) y de acuerdo con el análisis realizado para el compuesto **2** en la sección II-1 se deduce que la banda cero-fonón (0-0') de la absorción  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  es la banda de más baja energía, es decir las bandas de absorción de 703 y 721 nm corresponden a las bandas 0-0' en los compuestos **1** y **2** respectivamente.

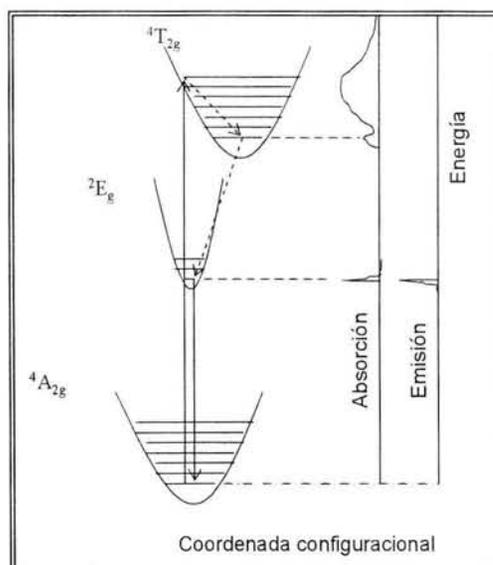


Figura II-17 Diagrama de coordenada configuracional de  $\text{Cr}^{3+}$ .

### II-2-4 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN

El compuesto **1** fue irradiado con diferentes longitudes de excitación a 17K ( $\text{Ar}^+ = 457.8, 488$  y  $514.5$  nm y Yag-Nd =  $355$  y  $532$  nm). La luminiscencia es reproducible bajo las condiciones de excitación mencionadas. Se encontró que el compuesto **1** responde de una manera diferente al láser de excitación comparado con el compuesto **2** (Figura II-18-1a-b), lo cual es consistente con el espectro de absorción.

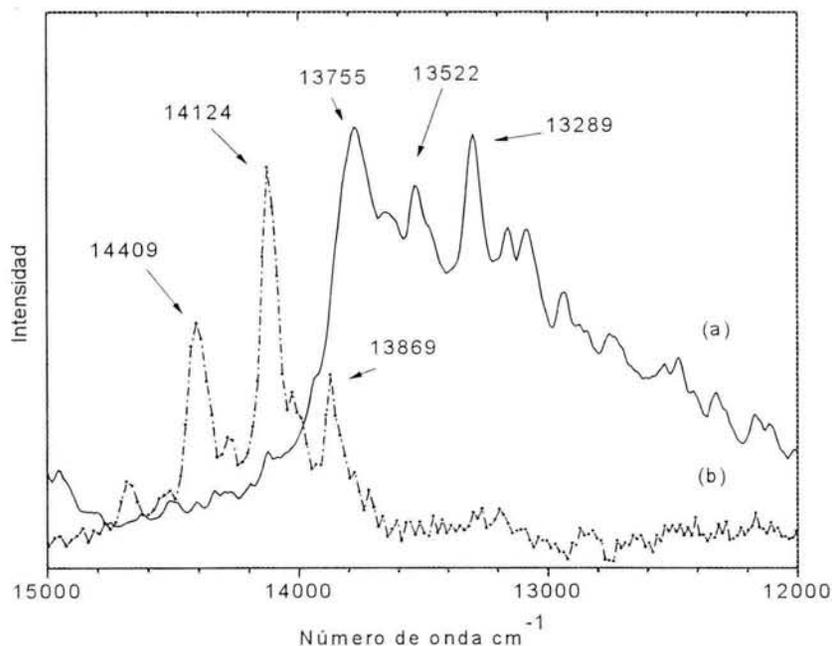


Figura II-18-1 Espectros de luminiscencia de los compuestos a) **1** y b) **2** a 17 K.

Como se observa en la figura II-18-2 las bandas de emisión ( $727/13755$ ,  $738/13522$ ,  $752/13289$  nm/ $\text{cm}^{-1}$ ) de **1** están desplazadas a menor energía con respecto a las bandas de absorción (figura II-16a:  $703, 689, 677$  nm), de acuerdo con estos resultados se observa que el compuesto **1** tiene un fuerte desplazamiento Stokes,<sup>42</sup> debido probable a una disminución en la simetría del complejo a causa de la interacción intermolecular  $\text{Cr}\cdots\text{Zn}\cdots\text{Cr}$ .

En un intento por asignar las bandas de emisión se encontró que las bandas de  $13755$  y  $13869$   $\text{cm}^{-1}$  representan la emisión  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  en los compuestos **1** y **2** respectivamente

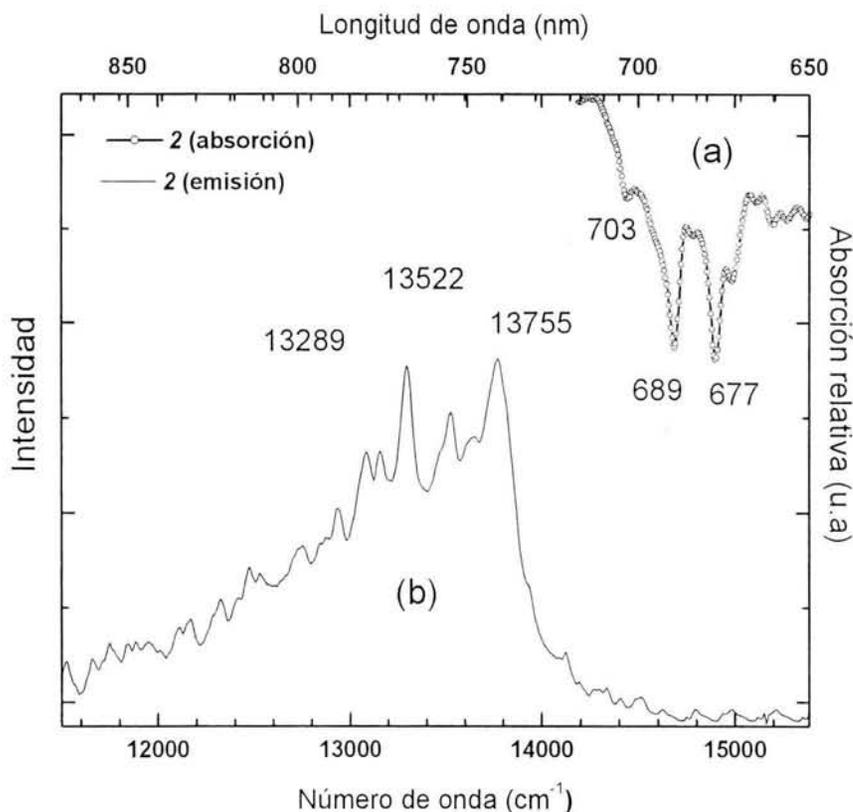


Figura II-18-2 Espectros de a) reflectancia a 173 K, b) emisión a 17 K del compuesto **1**.

Adicionalmente se determinaron los tiempos de vida en el estado excitado de **1** y **2**. Para **1** se encontró un tiempo de vida media de 60  $\mu\text{s}$ , este valor es el doble con respecto al valor de vida media del compuesto **2** (30  $\mu\text{s}$ ). Es importante mencionar que el valor incrementado de vida media en el estado excitado en el compuesto **1**, se refiere a que hay una mayor población de electrones en el nivel  ${}^2E_g$  debido a: a) muy buena eficiencia en los procesos de relajación del estado excitado de más alta energía  ${}^4T_{2g}$  al estado excitado de más baja energía  ${}^2E_g$  (Figura II-17), o bien b) los puentes de hidrógeno favorecen un proceso de transferencia de energía<sup>69</sup> de la forma  $\text{Cr} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cr}$ ; ambas propuestas son sustentadas por el arreglo supramolecular que involucra interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno, es decir una disminución en la repulsión interelectrónica e incremento en el efecto nefelauxético con la extraordinaria consecuencia en el acoplamiento antiferromagnético en el compuesto **1**. Para corroborar estas propuestas se hizo un cálculo teórico.

69 T. Otsuka, A. Sekine, N. Fujigasaki, Y. Ohashi Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3406.

### II-2-5 CÁLCULO TEÓRICO *AB-INITIO*

La separación HOMO-LUMO reproduce razonablemente el valor experimental de  $10Dq$  en los compuestos **1** y **4** (análogo al compuesto **2**). La separación HOMO-LUMO para el **4** es 238 kJ/mol (503 nm) (Figura II-21), este valor esta de acuerdo con el valor experimental de 211 kJ/mol, (567 nm), mientras para **1**, la separación HOMO-LUMO es 221 KJ/mol (542 nm) (Figura II-20), esta estimación teórica reproduce el valor experimental, el cual es de 207 KJ/mol, (578 nm). El orbital HOMO de **1** comprende a un orbital molecular altamente deslocalizado de la forma  $\text{Cr(III)}\cdots\text{Zn(II)}\cdots\text{Cr(III)}$ , esta deslocalización da evidencia de la fuerte interacción  $\text{Cr(III)-Cr(III)}$ , a través del  $\text{ZnCl}_4$  *via* enlace de hidrógeno (Figura II-19).

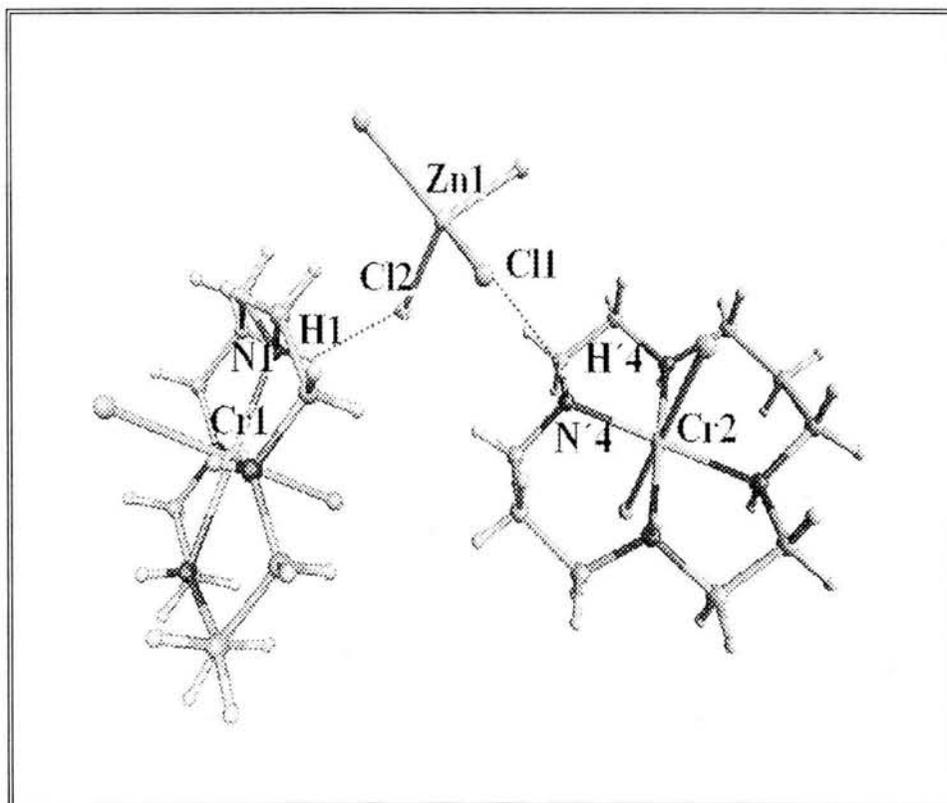


Figura II-19 Interacción intermolecular de puente de hidrógeno en el compuesto **1**.

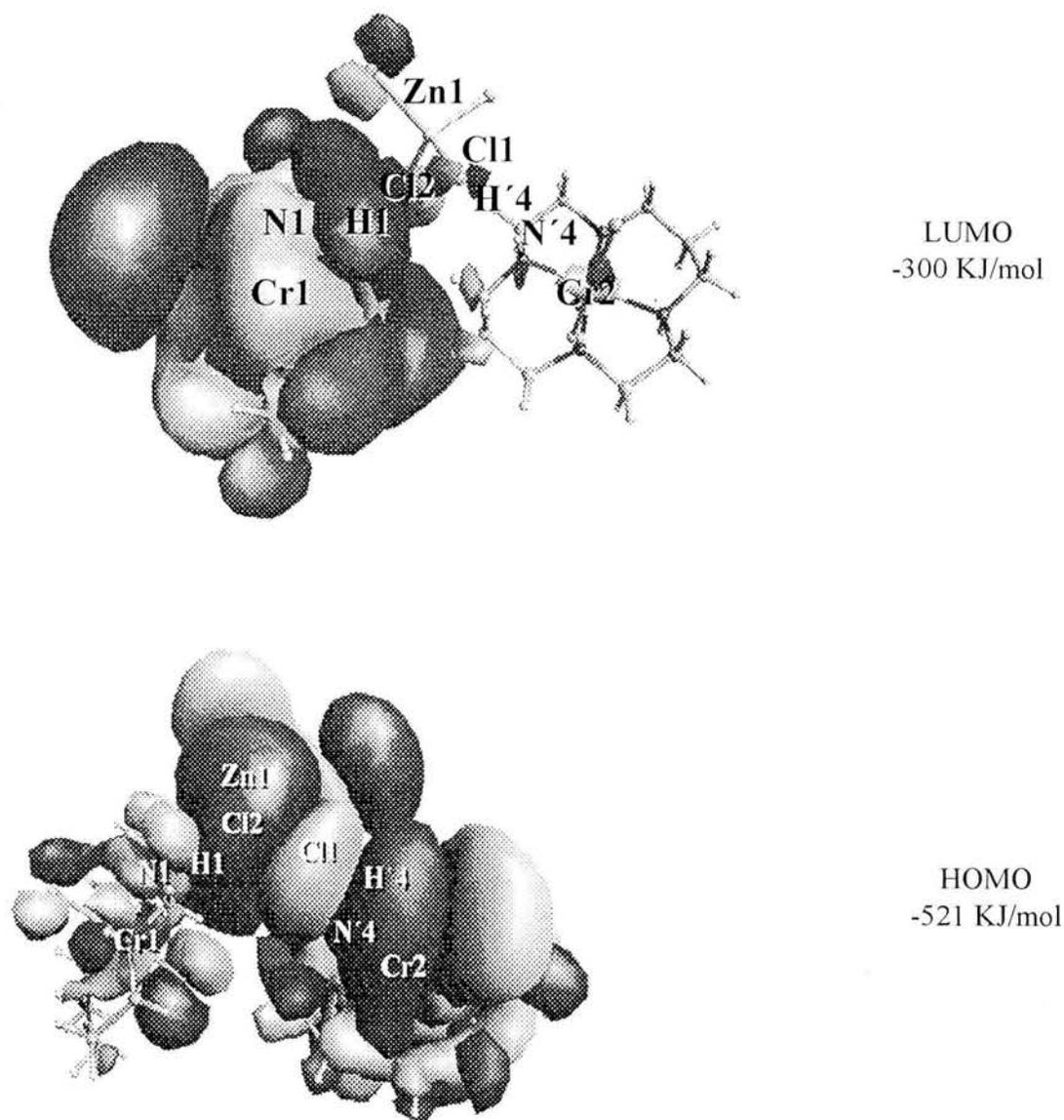


Figura II-20 Mapa de contorno del HOMO-LUMO el complejo *1*.

Los resultados en *1* están en contraste con *4*, el cual es análogo a *2* en el comportamiento óptico y magnético, donde el orbital molecular HOMO tiene un fuerte carácter d con contribuciones significantes de los átomos axiales de Cl a través de sus orbitales p, de hecho para este complejo el orbital HOMO, esta localizado a lo largo de los ejes Cl-Cr-Cl (Figura II-21).

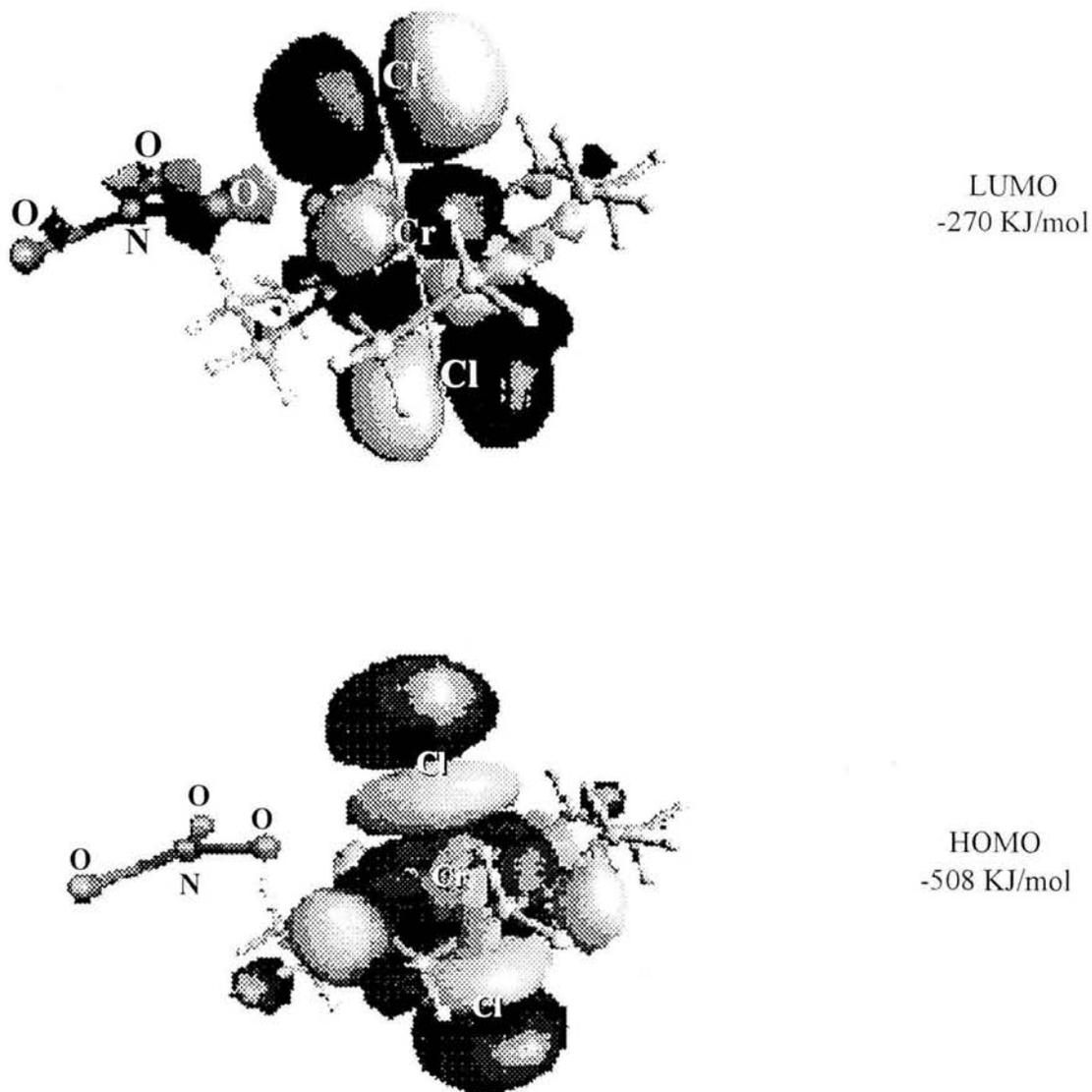


Figura II-21 Mapa de contorno del HOMO-LUMO el complejo **4**

Finalmente la fuerte interacción intermolecular provoca una disminución en la repulsión interelectrónica y una expansión de la nube electrónica que favorece el proceso de transferencia de energía  $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$  a través del contraión tetraclorozincato en el compuesto **1**.

### II-3 *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 14H<sub>2</sub>O, **5**

En la búsqueda de otro complejo que reprodujera el fotocromismo observado en el complejo **1** y entender los factores que afectan las propiedades ópticas y magnéticas de este complejo, se

sintetizó el compuesto *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O, **5**<sup>70</sup> se caracterizó por análisis elemental y algunas técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X de monocristal. También se llevó a cabo un estudio de luminiscencia a baja temperatura.

### II-3-1 SÍNTESIS

Es importante mencionar que para sintetizar este complejo, se preparó previamente el compuesto de K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] (parte experimental). La interacción del anión [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> y el catión *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> en solución en las condiciones experimentales de este trabajo, permitió llevar al estado sólido una nueva sal compleja *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O con un rendimiento del 70%. Este compuesto es poco soluble en disolventes polares por lo que se recrystalizó en agua caliente. Los cristales verde-oscuro se obtienen de una evaporación lenta del disolvente. Por difracción de rayos X de monocristal se determinó la estructura de **5**.

### II-3-2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El espectro de infrarrojo del *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] se registró a temperatura ambiente (Apéndice A: figura II-22).

La absorción cercana a 3400 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración ν<sub>O-H</sub>, la anchura de esta banda indica que hay puentes de hidrógeno en este complejo. Las bandas localizadas en 3250 y 3193 cm<sup>-1</sup> son debidas a los modos de alargamiento ν<sub>N-H</sub> de la amina del macrociclo, estas señales se corroboran con el doblete cercano a 900 cm<sup>-1</sup> que es asignado a la vibración de elongación de la amina secundaria δ<sub>N-H</sub>. La banda de absorción en 2830 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de alargamiento C-H de los metilenos, los cuales tienen una vibración δ<sub>CH<sub>2</sub></sub> en 810 cm<sup>-1</sup>.<sup>71</sup>

Las absorciones localizadas en 2125 y 2100 cm<sup>-1</sup> son asignadas a los modos de vibración del C≡N coordinado al Cr<sup>3+</sup>. A partir de los resultados de infrarrojo se corroboró la presencia de los grupos funcionales -NH, -CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y -CN<sup>-</sup>, en el complejo **5**. A continuación se presentan los resultados de la difracción de rayos X.

70 M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, R.A. Toscano, E. Camarillo, J.M. Hernández, H. Murrieta, *Inorg. Chem. Comm.* 7 (2004) 1087.

71 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3a ed. Ed. Jonh Wiley & Sons, N.Y. (1977)

## II-3-3 ANÁLISIS DE RAYOS X DEL COMPUESTO 5

La estructura molecular de **5** consiste de tres unidades cationicas de  $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ , y una unidad aniónica de  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , además de 14 moléculas de agua de cristalización. Una vista en perspectiva del compuesto **5** se muestra en la figura II-23.

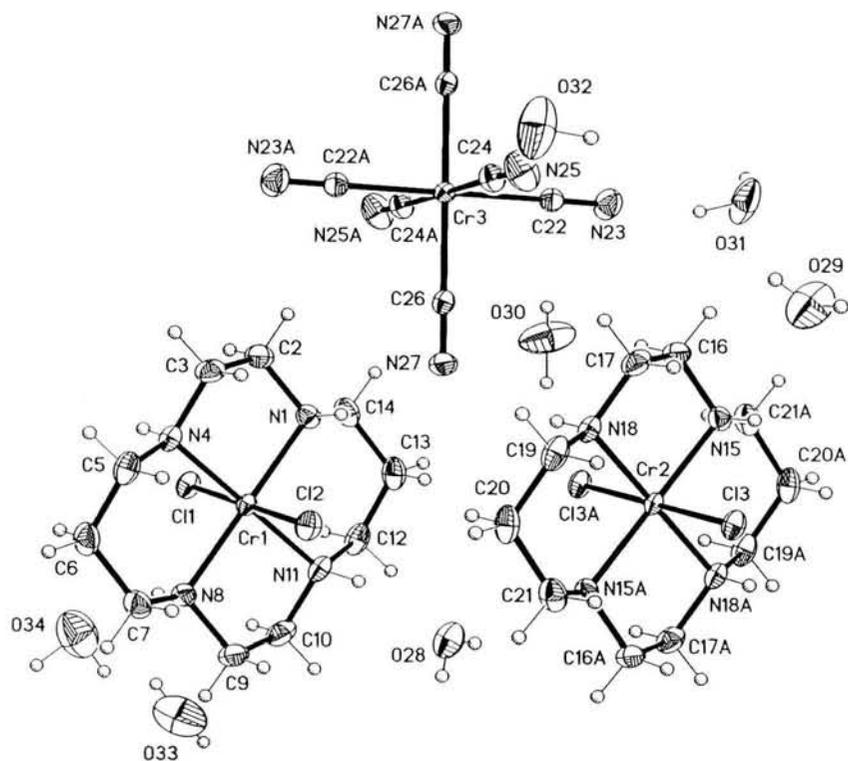


Figura II-23 Vista en perspectiva del  $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Un complejo cationico y las moléculas de agua relacionadas por simetría han sido omitidas por claridad

Los complejos cationicos tienen la configuración absoluta *RSSR* con longitudes de enlace similares (Cr-N; 2.058(3)-2.067(3) Å. Cr-Cl; 2.331(1)-2.340(1) Å) y ángulos de enlace (N-Cr-N < 90° en el anillo de cinco-miembros y N-Cr-N > 90° en el anillo de seis-miembros), (Apéndice B: tabla II-6), generando una bipirámide tetragonal ligeramente distorsionada en el complejo cationico  $trans\text{-RSSR}\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ .

Por otro lado en el complejo aniónico  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , los seis ligantes ciano coordinados al metal, conforman una simetría octaédrica perfecta con un máximo de desviación de 1°.

En el arreglo cristalino los cationes y aniones están arreglados en capas alternadas, interconectadas por enlaces de hidrógeno que puede representarse de la siguiente manera: N-H...N,

N-H...Cl, N-H...O, O-H...O y O-H...Cl (Figura II-24). En la mayoría de las interacciones intermoleculares están involucradas las moléculas de agua (Apéndice B: tabla II-7).

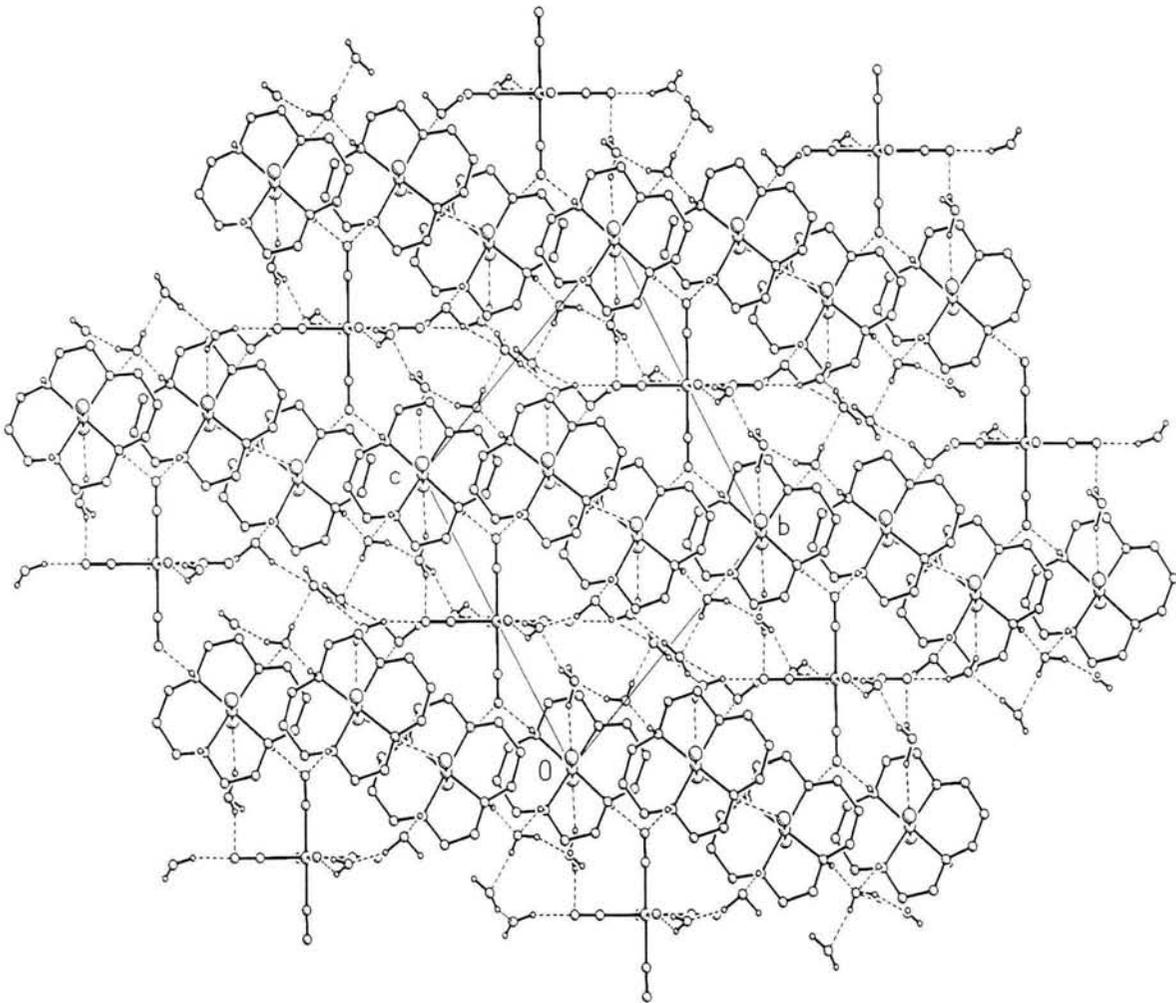


Figura II-24 Empaque cristalino del *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O, **5** en una vista por debajo del eje *a*.

Tabla II-7 Enlaces de hidrógeno selectos para el *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O, **5**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···N(27)	0.86(6)	2.29(7)	3.077(5)	153(6)
N(18)-H(18)···N(27)	0.79(6)	2.33(6)	3.019(5)	146(6)
N(18)-H(18)···Cl(3)	0.79(6)	2.69(6)	3.086(4)	113(5)
O(30)-H(30A)···N(23)	0.73(4)	2.65(5)	3.322(7)	154(7)
O(30)-H(30B)···Cl(3)	1.08(6)	2.26(6)	3.298(5)	161(5)

### II-3-4 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

El espectro de absorción de **5** presenta dos bandas anchas (Figura II-25). La banda de más baja energía tiene su máximo de absorción en 575 nm y corresponde a la transición prohibida por simetría (Laporte) y permitida por espín  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (comparada con la absorción de 567 nm en el complejo **2**) en una simetría octaédrica, mientras que en la región de alta energía hay tres bandas traslapadas cuyo máximo de absorción está en aproximadamente 410 nm y es asignado a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  del complejo catiónico *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

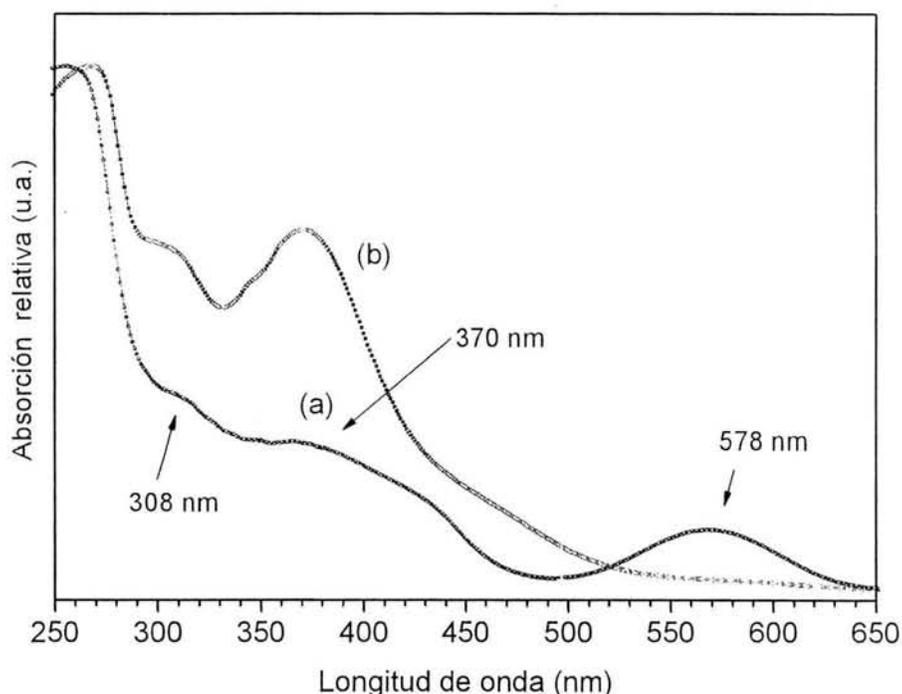


Figura II-25 Reflectancia difusa de (a) **5**, y (b)  $K_3[Cr(CN)_6]$  a temperatura ambiente.

Los máximos de absorción en 370 y 308 nm (Figura II-25a-b) corresponden a las transiciones d-d prohibidas por simetría (Laporte) y permitidas por espín  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  y  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  del complejo  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  respectivamente, estos máximos de absorción son comparados con el espectro de reflectancia difusa del compuesto  $K_3[Cr(CN)_6]$ , representado en la figura II-25b.

Por otro lado, aunque las reglas de selección prohíben la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  en el espectro absorción de **5**, aparecen dos grupos de señales en la región de baja energía. En el primer grupo aparecen unas bandas de absorción débiles y estrechas en el intervalo de 680-720 nm, mientras que en el segundo grupo las bandas de absorción son más débiles y más estrechas y se localizan en el

intervalo de 790-830 nm (Figura II-26a). El primer grupo es asignado al  $\text{Cr}^{3+}$  en el catión *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$  en comparación con las absorciones en esta región para el complejo *trans*-RSSR- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (sección II-1), mientras que el segundo grupo es asignado al  $\text{Cr}^{3+}$  en el complejo aniónico  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , y está asignación esta de acuerdo con las bandas de absorción del  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  que ya han sido reportadas (Figura II-26b).<sup>72</sup>

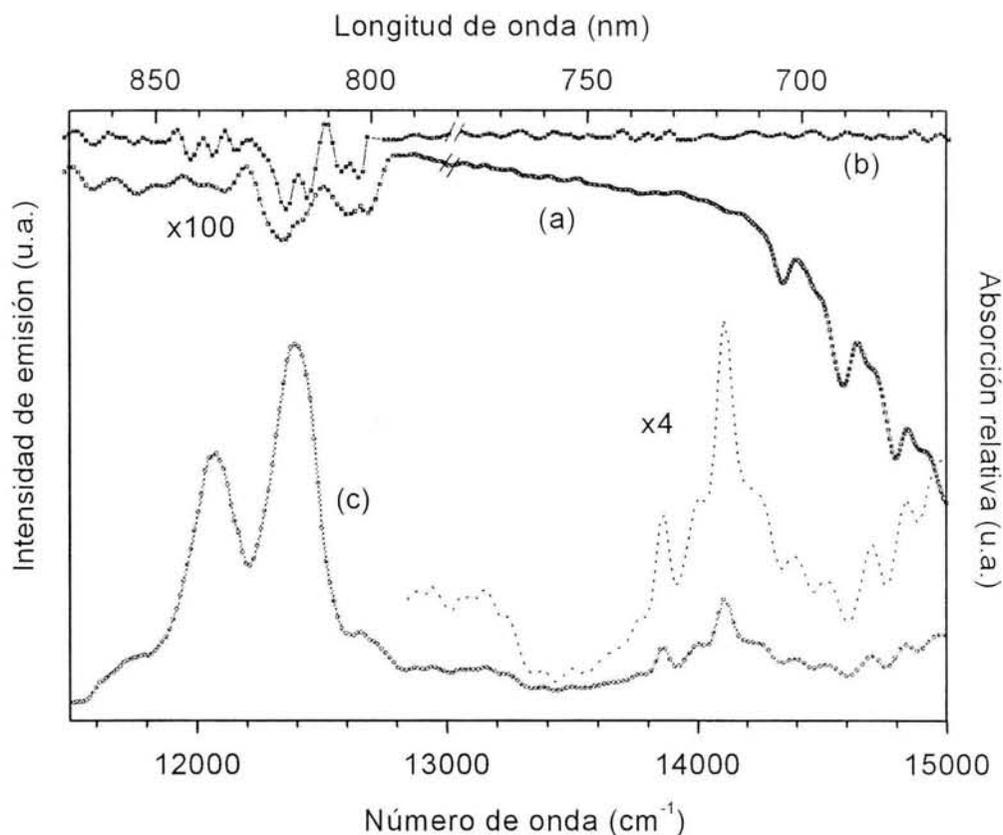


Figura II-26 Espectros de reflectancia difusa en la región de 650 a 850 nm de los complejos (a) **5**, y (b)  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  a 300 K y (c) espectro de emisión de **5** a 17 K.

### II-3-5 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN

La excitación de la muestra se realizó con un láser pulsado Yag-Nd y una longitud de excitación de 532 nm. La emisión de **5** consiste de varias líneas con diferente intensidad textura y forma. Estas líneas se pueden clasificar en dos grupos. El primer grupo que aparece a baja energía esta formado por dos bandas anchas e intensas en  $12077$  y  $12391 \text{ cm}^{-1}$  cada banda de emisión esta acompañada por un hombro, estas emisiones son asignadas a la fosforescencia  ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$  (R1 y R2)

72 T. Otsuka, N. Takahashi, N. Fujigasaki, A. Sekine, Y. Ohashi, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1340.

del  $\text{Cr}^{3+}$  en el  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , mientras que el segundo grupo las señales son más débiles y aparecen en 13870, 14000, 14104, 14245 y 14409  $\text{cm}^{-1}$  (Figura II-26c), un par de estas emisiones corresponden a la fosforescencia de las R1 y R2, es decir la transición  ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$ , del catión  $\text{trans}-[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$ .

### II-3-6 TIEMPOS DE VIDA MEDIA

De cada grupo de señales de emisión se seleccionaron los picos más intensos y en estos se determinó el tiempo de vida media ( $\tau_{1/2}$ ) cuyos valores son reproducibles en cada medición. A partir de los datos de decaimiento radiativo con respecto al tiempo (Figura II-27), se construyó un diagrama de logaritmo natural (Ln) vs tiempo (t) y del inverso de la pendiente se obtuvo el tiempo de vida media (Figura II-28).

Así, el tiempo de vida media para el  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  es de 100  $\mu\text{s}$ , mientras que para el complejo catiónico  $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$  se tiene un  $\tau_{1/2}$  de 17  $\mu\text{s}$  (Tabla II-8).

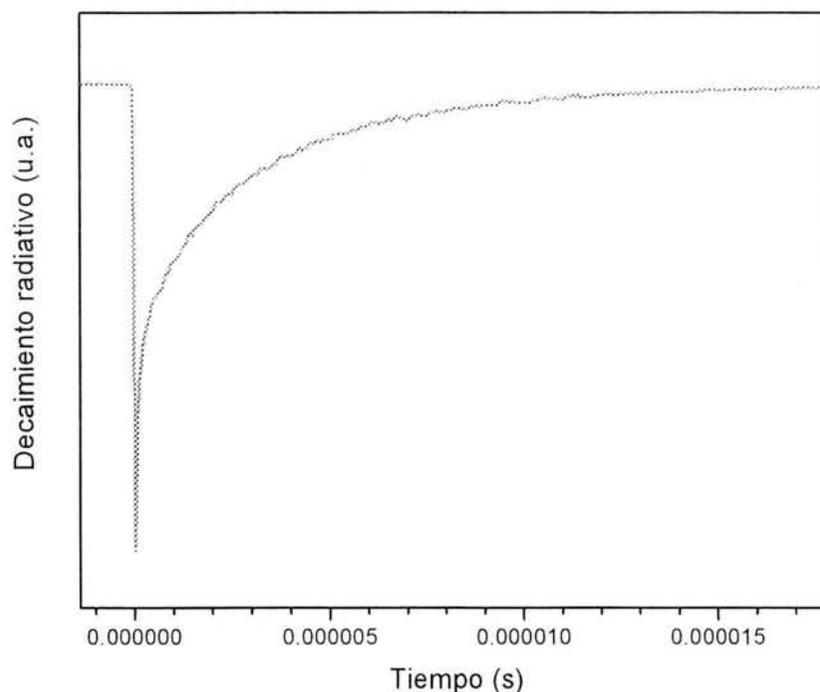


Figura II-27 Decaimiento radiativo de  $\mathcal{S}$  en el pico de emisión de 14104  $\text{cm}^{-1}$  a 17 K

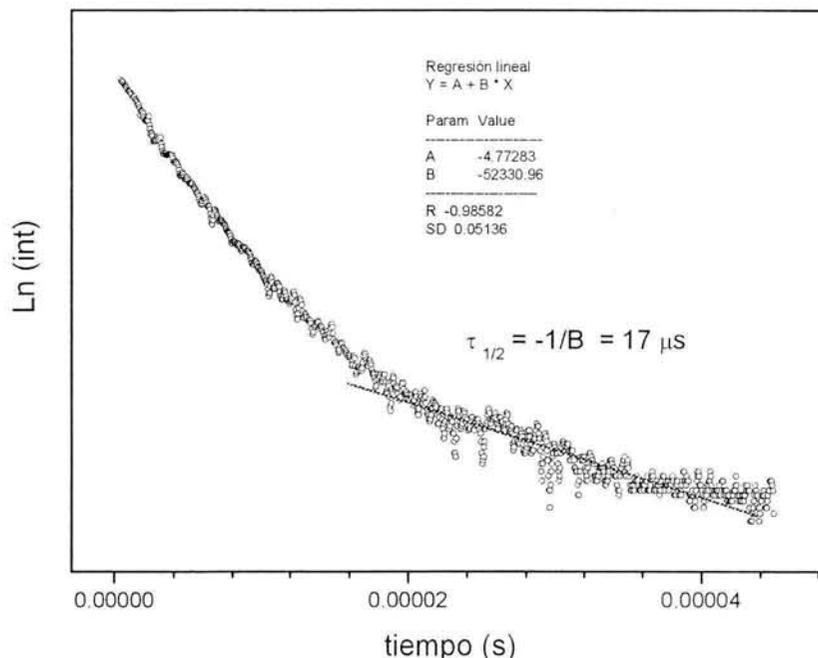


Figura II-28 Tiempo de vida media del compuesto **5** en el pico de emisión de  $14104 \text{ cm}^{-1}$  a 17 K.

Tabla II-8 Máximos de absorción y emisión y vidas medias en los complejos **2** y **5** en estado sólido.

<i>trans</i> -[Cr( <i>ciclam</i> )Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> en el compuesto	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (nm)	Emisión (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (μs)
<b>2</b>	567	13869	30
<b>5</b>	575	13870	17
<b>12</b>	569	13870	33

El valor de vida media en la emisión de Cr<sup>3+</sup> en *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl es el doble comparado con el complejo catiónico en *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O **5**. Es bien conocido, por otro lado que los complejos del tipo [CrX<sub>2</sub>(N<sub>4</sub>)]X no son muy sensibles al efecto del contraión (X) en sales simples.<sup>34,73,74</sup> Para asegurarse que las variaciones en los tiempos de vida media son debido a la presencia de anión hexacianocromato, se sintetizó y caracterizó el *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]·4H<sub>2</sub>O, **12** este compuesto fue excitado con una longitud de onda de 532

73 C.K. Ryu, R.B. Lessard, D. Lynch, J.F. Endicott, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1752.

74 M. Mvele, F. Wasgestian, *Inorg. Chim. Acta* 42A (1986) 775.

nm, y el espectro de emisión es prácticamente idéntico al correspondiente espectro del compuesto **5**. El tiempo de vida media de **12** a  $13870\text{ cm}^{-1}$  es de  $33\text{ }\mu\text{s}$ . Por lo tanto, se propone que los cambios en la rapidez de emisión en el complejo catiónico  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$  de **5**, da evidencia de la excelente eficiencia en el proceso de transferencia de energía (Figura II-29) a partir del donador  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$  hacia el aceptor  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , lo anterior es debido principalmente al efecto de apagamiento del  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

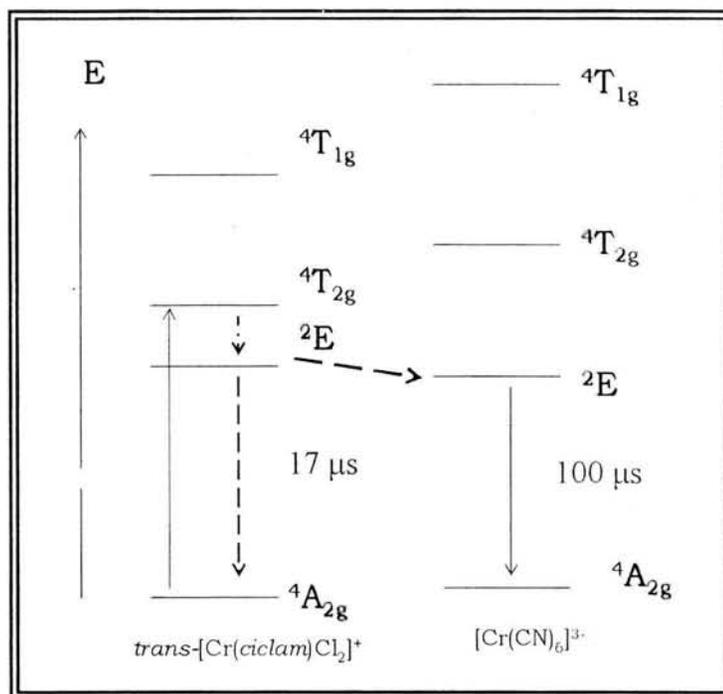


Figura II-29 Mecanismo de transferencia de energía de  $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$  al  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , en estado excitado.

Adicionalmente se ha encontrado que el anión  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  es extremadamente sensible a los efectos del ambiente, por lo que los valores de vida media reportados en la literatura para este anión regularmente se encuentran en el intervalo de 2 a  $150\text{ }\mu\text{s}$  en sales complejas del tipo:  $[\text{CrN}_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ , de hecho la emisión del anión en estos compuestos ha sido interpretada en términos de un proceso de transferencia de energía.

#### II-4 *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, **6** COMPUESTO INTERMEDIARIO, EN LA FORMACIÓN DE **1**

En la preparación del compuesto **1**, se observó que la síntesis no es directa, por lo que resulta importante entender el mecanismo de formación de este complejo. En este trabajo se desarrolló una nueva ruta de síntesis de **1**. Además se observó que dependiendo de las condiciones de reacción se estabiliza una especie intermediaria *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]H<sub>2</sub>O, **6**<sup>75</sup> durante la formación del **1**.

##### II-4-1 REACCIÓN DE CONVERSIÓN, MECANISMO DE FORMACIÓN DE **1**

La nueva ruta de síntesis de **1** consiste en la denominada *reacción de conversión* de **2** → **1**, las condiciones de reacción son las siguientes: a) atmósfera de nitrógeno, b) atmósfera de aire y c) diferentes cantidades estequiométricas de **2** y cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) (Figura II-30).

- Al efectuar la reacción en atmósfera de nitrógeno (Esquema II-1) utilizando la estequiometría de 2:1 de **2** y ZnCl<sub>2</sub>, se forma un polvo gris-rosáceo, el cual, es inestable, ya que este polvo al entrar en contacto con trazas de humedad (H<sub>2</sub>O), rápidamente se transforma en un polvo verde oscuro que corresponde al **1**.
- Cuando la atmósfera es de aire, y la estequiometría es la del inciso (a), se observa que la conversión es completa de **2** → **1**. El rendimiento es del 85 % en la formación de **1** (Esquema II-1).
- Si la reacción de conversión se lleva a cabo en diferentes cantidades estequiométricas (Esquema II-1), particularmente al usar la relación de 2:10 de **2** y ZnCl<sub>2</sub> independientemente de la atmósfera que se utilice el producto principal es el polvo gris-rosáceo, que corresponde al *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]H<sub>2</sub>O, **6** el cual es intermediario en la formación de **1**.

75 M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, H. Hopfl, *Polyhedron*, por enviarse (Noviembre 2004).

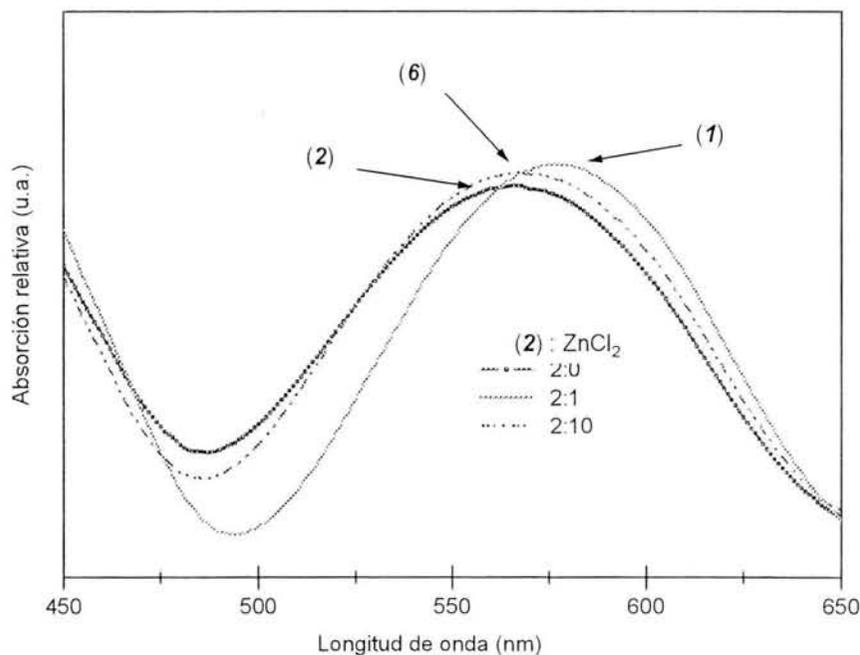
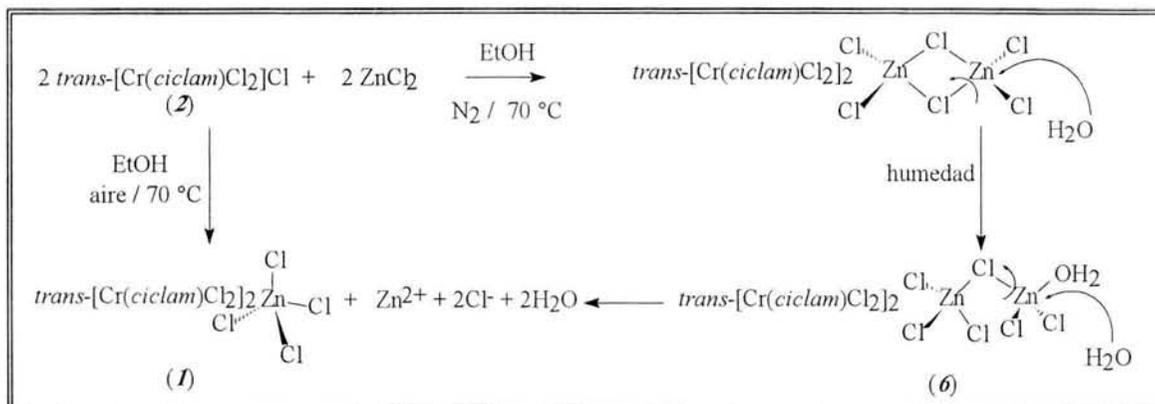


Figura II-30 Espectros electrónicos de absorción de **1**, **2** y **6**, involucrados en la reacción de conversión.



Esquema II-1. Mecanismo propuesto para la reacción de conversión de **2**  $\rightarrow$  **1**

Otra herramienta utilizada para evidenciar la formación del compuesto **6**, es la espectroscopia electrónica de absorción, en este estudio, el análisis está enfocado básicamente en la banda ancha de absorción de más baja energía de los complejos involucrados en la reacción.

De los resultados de este estudio se encontraron diferencias en los máximos de absorción (Figura II-30). Cuando las condiciones de reacción son las mencionadas en el inciso (b), a partir de

2, se observa un corrimiento al rojo en el espectro electrónico, hecho que evidencia la formación de **1**. Si las condiciones experimentales son las de los incisos (a) y (c), el máximo de absorción se localiza 2 nm por arriba del valor de **2** (Figura II-30) evidenciando la formación de **6**, el cual es intermediario en la reacción de conversión.

Además de la espectroscopia electrónica se midió la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente del complejo **6**, a partir de este resultado se calculó el momento magnético efectivo experimental y se encontró un valor de 5.50 M.B, el cual se ajusta adecuadamente al valor de  $\mu_{\text{ef}}$  calculado considerando un compuesto con dos centros paramagnéticos de  $\text{Cr}^{3+}$ . Los resultados en esta etapa de trabajo sirvieron para reforzar la fórmula  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  que corresponde a la segunda especie intermediaria en el mecanismo de formación de **1**, por medio de la reacción de conversión (la primera especie intermediaria es demostrada en el esquema II-1-1). La estructura cristalina del compuesto **6** se corrobora por difracción de rayos X, a continuación se presentan los resultados de este estudio.

#### II-4-2 ANÁLISIS DE RAYOS X DEL COMPUESTO **6**

Es importante notar que este compuesto no presenta fotocromismo observado en **1**, el cual, tal como se discutió con anterioridad esta conformado tres iones; dos complejos catiónicos  $\text{trans-RSSR-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$  y un contraión  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , es probable que el fenómeno fotocromico esta relacionado con la distribución espacial de todos los componentes del compuesto correspondiente y sus interacciones intermoleculares en estado sólido (Figura II-31).

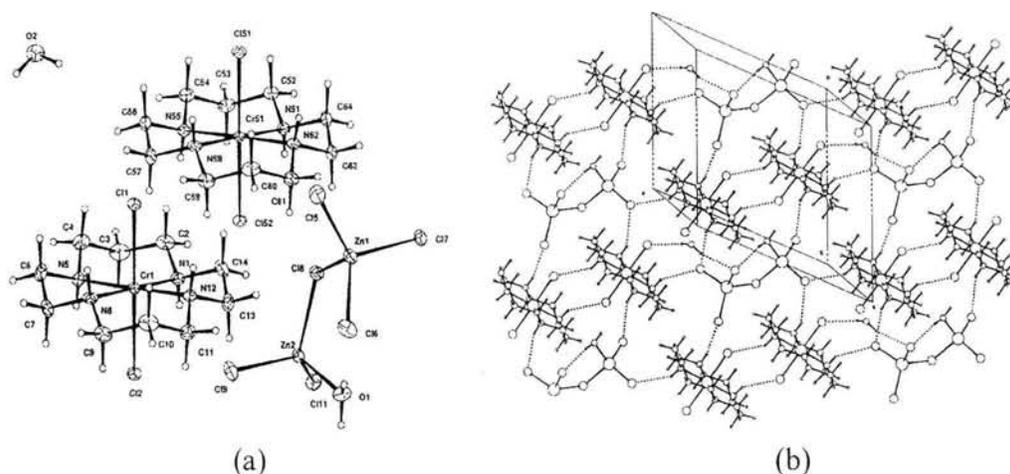


Figura II-31 a) Vista en perspectiva de la unidad asimétrica de la red cristalina y b) empaquetamiento cristalino de **6**.

Para el compuesto **6**, las unidades asimétricas contienen dos cationes  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ , un anión  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  y dos moléculas de agua, una de las cuales esta coordinada al átomo de zinc con una distancia de enlace de  $\text{O}\rightarrow\text{Zn}$  1.991(3) Å (Apéndice B: tabla II-9). Una búsqueda en una base de datos cristalográficos (CSD database) muestra que la estructura molecular del anión es única.

Tabla II-9 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para el de  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **6**.

Cr1 N5	2.061(3)	Cr51 Cl51	2.3156(10)
Cr1 N8	2.063(3)	Cr51 Cl52	2.3408(10)
Cr1 Cl1	2.3224(10)	N51 C52	1.479(4)
Cr1 Cl2	2.3284(10)	N51 C64	1.481(4)
Cr51 N62	2.059(3)	Zn2 O1	1.991(3)
Cr51 N51	2.060(3)	Zn2 Cl11	2.2238(9)
N12 Cr1 N1	85.27(11)	N1 Cr1 N8	179.82(12)
N1 Cr1 N5	95.12(12)	Cl1 Cr1 Cl2	179.54(4)
N1 Cr1 N8	179.82(12)	Cl1 Cr1 Cl2	179.54(4)
Cl1 Cr1 Cl2	179.54(4)		

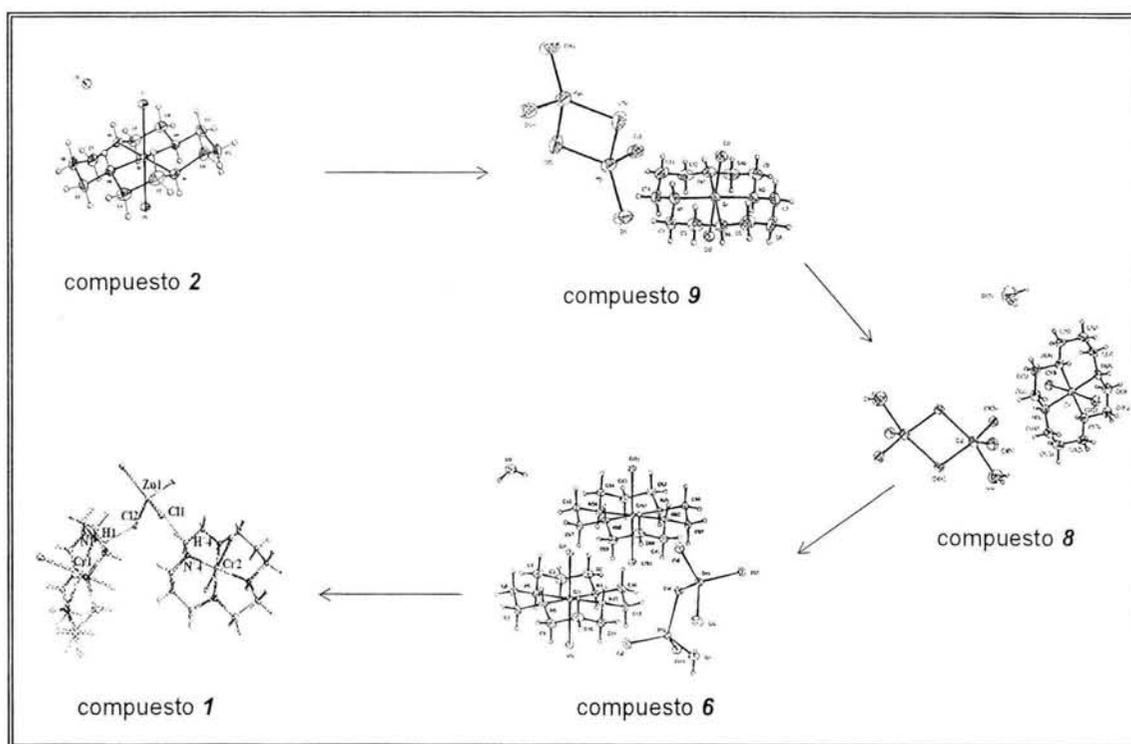
Las estructuras moleculares de los dos cationes independientes  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$  tienen la configuración *trans*, las distancias y ángulos de enlace no presentan considerable desviación entre ambos cationes, así como de reportes en la literatura para el mismo complejo catiónico.<sup>76</sup>

La estructura cristalina de **6** consiste de capas dobles 2D de un arreglo complejo de enlaces de hidrógeno, el cual esta organizado con interacciones a lo largo del eje *c*. Cada una de las capas dobles contienen dos arreglos poliméricos 2D idénticos, los cuales están relacionados entre sí por un centro de inversión. En la figura II-31b se muestra uno de estos arreglos poliméricos 2D, así como los diferentes modos de puente de hidrógeno. Además se puede ver que dos cationes  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$  forman enlaces de hidrógeno  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Zn}$ . Estas unidades diméricas están unidas entre sí a través del contraión  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , dando un total de seis diferentes enlaces  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ .

76 C.G. Dealwis, R.W. Janes, R.A. Palmer, J.N. Lisgaten, D. Maes, C.D. Flint, D.M. Gazi, *Acta Cryst. C* 48 (1992) 1754.

Cada molécula de agua forma un puente adicional entre los cationes  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$  y el anion por medio de dos interacciones  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ . La molécula de agua coordinada participa en interacciones intramoleculares  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  en el contraión y a través de interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , todas estas interacciones son responsables de la interconexión y formación de las capas 2D, en el arreglo polimérico.

Finalmente es importante mencionar que para conocer la estructura cristalina del complejo **6**, se trabajó exhaustivamente en la cristalización con diferentes disolventes del polvo gris-rosáceo de este compuesto. Ya conociendo la estructura de **6**, se confirmó el mecanismo del esquema II-1, pero si se observa el primer intermediario propuesto tiene un contraion dimérico y dinuclear de zinc doblemente puenteado por cloro, para sustentar esta propuesta se construyó un mecanismo más completo que representan las diferentes estructuras del contraión antes de formar el tetraclorozincato (Esquema II-1-1).<sup>77</sup>



Esquema II-1-1 Estructura del contraión en la formación del compuesto **1** (mecanismo 2).

<sup>77</sup> Las estructuras de rayos X de los contraiones de cadmio(II) y mercurio(II) son presentadas en la sección II-5.

En este mecanismo se encuentra que el primer intermediario es representado por el contraión del complejo **9**, el cual en analogía con zinc presenta un contraión dimérico puenteado por dos átomos de cloro (esquema II-1), el siguiente intermediario corresponde a la estructura del compuesto **8** que tiene el contraión dinuclear de cadmio(II) con número de coordinación de 5 en cada átomo de cadmio, como se observa en este contraión ya se encuentran dos moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos. En el compuesto **6** los átomos de zinc están unidos únicamente por un puente cloro, el cual se rompe fácilmente para formar el contraión tetraclorozincato del compuesto **1**.

### II-4-3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

Al realizar la reflectancia difusa en las regiones de las líneas R (660 a 730 nm) en pastilla de KBr a 173 K (Figura II-32) se observa que los complejos de interés tienen un patrón de absorción con similar forma y textura; se observan alrededor de 11 señales de absorción. La posición de las señales de absorción muestra diferencias de aproximadamente 2 nm entre los complejos **6** y **1**; **1** y **2**. En un intento por asignar las bandas se encontró que la banda de absorción de 709 nm corresponde probablemente a la transición doblemente prohibida  $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ . Son evidentes las diferencias halladas en los espectros de absorción de los complejos **1**, **2** y **6**, la razón de estas diferencias radica en el contraión.

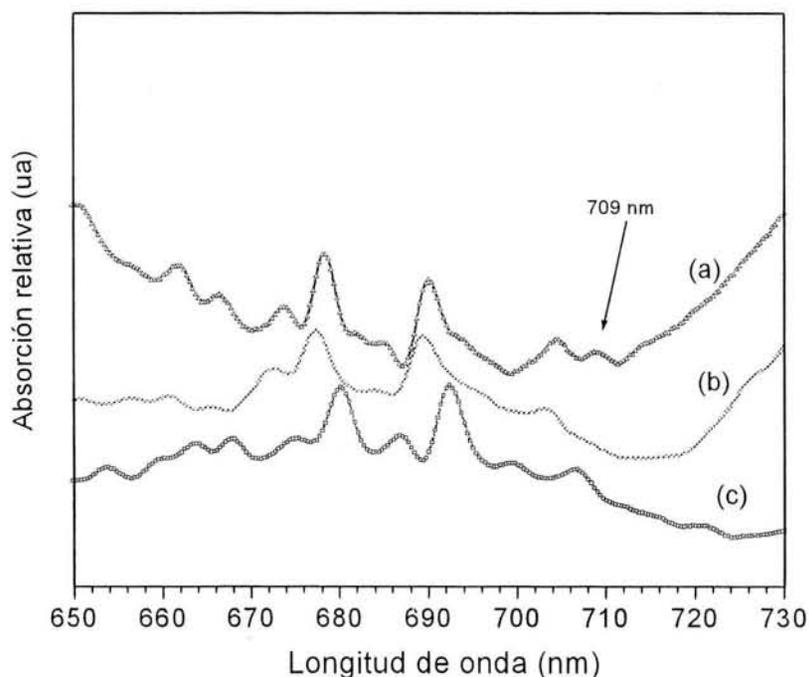


Figura II-32 Reflectancia difusa de los complejos a) **6**, b) **1** y c) **2** en KBr a 173 K

#### II-4-4 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN

Al excitar las muestras con los láseres de  $\text{Ar}^+$  y Yag-Nd, se observó que se reproduce el número de señales halladas en la espectroscopia de absorción, es decir se observan alrededor de 11 señales de emisión en cada compuesto.

En la luminiscencia (Figura II-33) se observa claramente que el complejo catiónico al estabilizarse con el anión  $\text{Zn}_2\text{Cl}_6$  muestra las señales en  $14164$  ( $706$ ) y  $13297$  ( $752$  nm) que tienen su correspondencia con las señales de emisión de los complejos **1** y **2**, respectivamente.

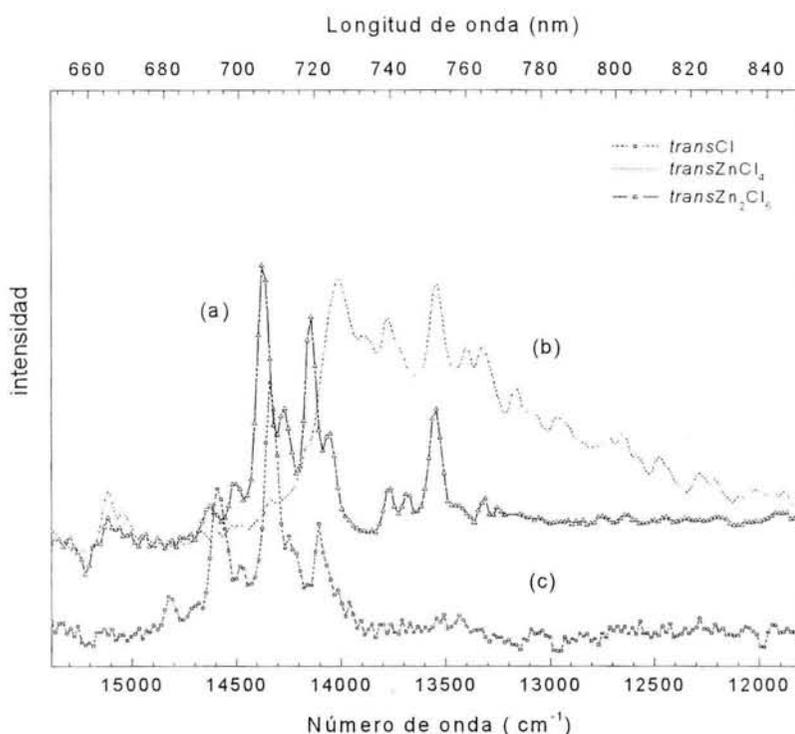


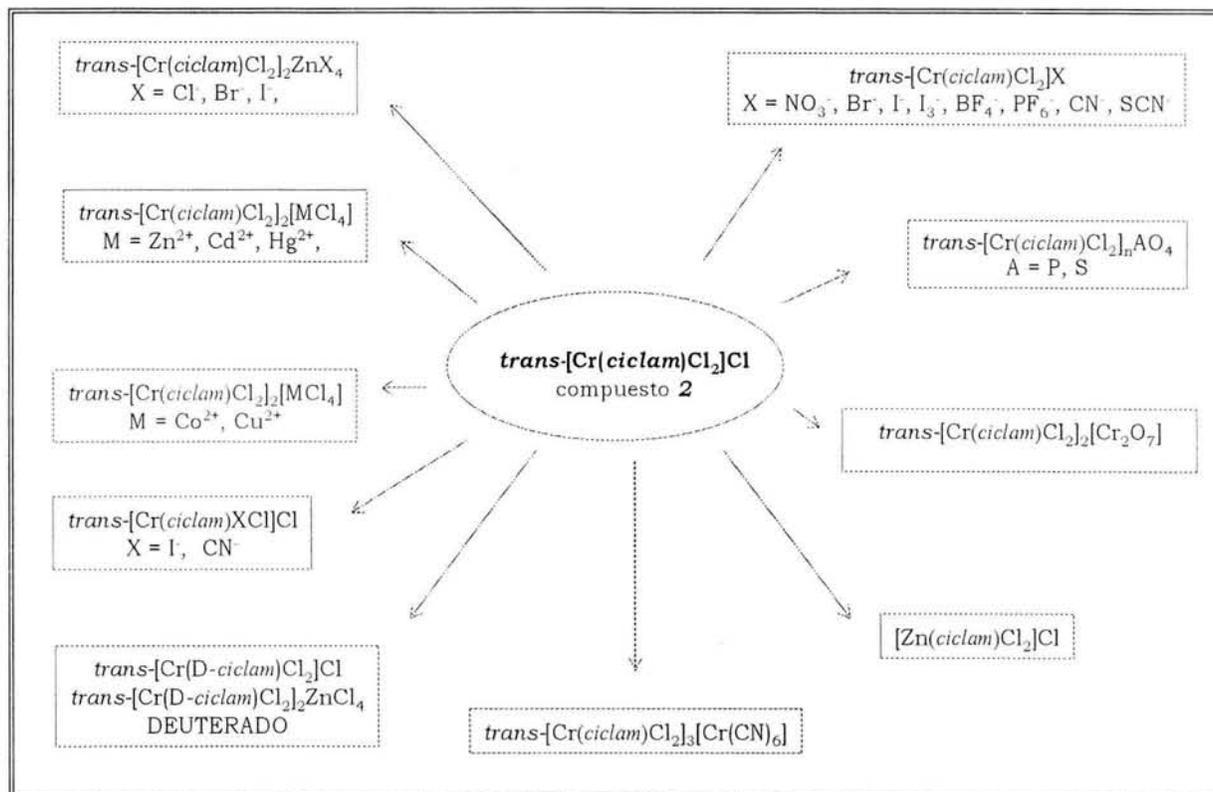
Figura II-33 Espectros de emisión de los complejos a) **6**, b) **1** y c) **2** en KBr a 17K

Adicionalmente se encontraron los tiempos de vida media de 30, 60 y 30  $\mu\text{s}$  en los complejos **1**, **2** y **6**, respectivamente. Las diferencias observadas en los tiempos de vida media son otra forma más de evidenciar la naturaleza de **6**, como especie intermediaria en la reacción de conversión.

#### II-5 COMPLEJOS DEL TIPO $\text{trans}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{X}$ , con X = diferentes contraiones

Con el objetivo particular de buscar las causas del fotocromismo incrementado en **1** y entender cual es el papel que desempeña este contraión, se estabilizó el complejo catiónico  $\text{trans}$ -

$[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$ , con diferentes contraiones (Esquema II-2) los resultados de síntesis y caracterización se discuten a continuación.



Esquema II-2. Preparación de los complejos del tipo  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{X}$  a partir del compuesto 2.

A partir de la obtención de los complejos  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{X}$ , se observó que solo algunos compuestos resultaron relevantes para realizar el estudio de las propiedades ópticas y magnéticas, los resultados se muestran a continuación. Todos los complejos fueron caracterizados por análisis elemental y por algunas técnicas espectroscópicas y magnéticas como infrarrojo, Uv-Vis y  $\chi_M$ .

### II-5-1 ANÁLISIS ELEMENTAL

En la tabla II-10, se presentan los % de C, H, N y Cl de los complejos del tipo  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{X}$ .

Tabla II-10 Resultados de análisis elemental de los complejos del tipo  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]^+X^-$ .

Compuesto		% C	% H	% N	% Cl,I
		calc/exp	calc/exp	calc/exp	calc/exp
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$	<b>1</b>	28.14/28.30	5.67/5.54	13.30/13.17	33.22/33.81
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]Cl$	<b>2</b>	33.49/33.73	6.74/6.89	15.62/15.54	29.61/29.57 Cl
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_3[Cr(CN)_6]14H_2O$	<b>5</b>	30.24/30.57	7.05/7.08	17.63/17.62	----
$trans-Cr(ciclam)Cl_2[Zn_2Cl_6(H_2O)]H_2O$	<b>6</b>	23.40/23.42	5.11/5.16	10.92/10.92	34.56/34.23
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]I$	<b>7</b>	26.68/26.20	5.37/5.25	12.45/12.49	28.22/28.34 I
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2[Cd_2Cl_6]$	<b>8</b>	21.07/21.56	4.95/4.38	9.83/10.04	31.10/32.01 Cl
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2[Hg_2Cl_6]$	<b>9</b>	19.06/18.82	3.84/3.71	8.89/8.77	----
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2[Cr_2O_7]2H_2O$	<b>10</b>	26.74/27.02	5.83/5.97	12.47/12.24	----
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_3[Co(CN)_6]4H_2O$	<b>12</b>	34.40/34.50	6.42/6.37	20.06/20.05	----
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_3I_3$	$transI_3$	17.06/17.68	3.44/3.41	7.96/8.34	54.08/53.81 I
$trans-[Cr(ciclam)Cl]Cl$	$transXCl$	24.68/24.08	5.18/5.16	11.51/11.78	----
$trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_2[Zn_2Br_5H_2O]$	$transZn_2Br_5$	20.11/21.17	4.22/4.69	9.88/10.06	----

En la tabla II-10 se observa que los valores del % de C, H, N y Cl, se ajustan adecuadamente a las fórmulas propuestas. En el caso particular de los compuestos con el contraión cloro-metalato, se pretendía estabilizar el tetracloro-metalato  $[MCl_4^{2-}]$  con  $M = Cd$  y  $Hg$ , debido a las condiciones de reacción, y de acuerdo con los resultados de análisis elemental, los % de C, H, N y Cl se ajustan para los aniones del tipo  $M_2Cl_6$ .

También se utilizó la espectroscopia de infrarrojo para caracterizar los compuestos, continuación a se presentan los resultados de este estudio.

## II-5-2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr a temperatura ambiente. En la tabla-11 se presentan algunas bandas características de absorción en la región del infrarrojo.

Tabla II-1 I. Bandas de absorción en el *ir* de los complejos sintetizados.

	$\nu_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{CH}_2}$
1	3230, 3161	880, 870	800
2	3163	881, 875	795
5**	3250, 3193	863, 850	796
7	3217, 3110	877, 870	800
6	3200, 3214, 3182	879, 871	796
8	3197, 3185	879, 870	804, 794
9	3210, 3200, 3173	877, 869	805, 794
10	3205, 3172	880, 870	795
12**	3215, 3160	860, 849	798
<i>trans</i> I <sub>3</sub>	3207, 3175, 3113	872	801, 792
<i>trans</i> XCl	3207, 3175	872	792
<i>trans</i> Zn <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	3200, 3175	880, 869	805, 794

\*\* También se tiene una banda intensa de vibración ( $\nu$ ) C≡N en 2100 cm<sup>-1</sup>, otras de menor intensidad en 2150 y 2200 cm<sup>-1</sup>

Para un isómero *trans* se considera que solo debe haber una señal de infrarrojo en la región de 3100 a 3200 cm<sup>-1</sup>, que es asignada a la vibración N-H del *ciclám* coordinado al cromo (III); sin embargo, para los complejos estabilizados en este trabajo, se observan por lo menos dos señales de absorción en la región arriba mencionada (excepto en **2**), este comportamiento es debido probablemente a puentes de hidrógeno entre los protones de la amina del macrociclo y el contraión. De los resultados en el infrarrojo se demuestra que efectivamente, se tiene un isómero *trans* en cada compuesto estabilizado.

Otra técnica que se utilizó en la caracterización, es la espectroscopia electrónica de absorción por reflectancia difusa. A continuación se presenta la discusión de los resultados.

### II-5-3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN

De los espectros de absorción en solución se encontró el mismo patrón de absorción independientemente del contraión, por lo que se recurrió a hacer el estudio en estado sólido.

En la reflectancia difusa se observan diferencias del complejo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]X con X=contraiones. Las diferencias radican principalmente en el máximo de absorción de la banda de más baja energía.

El máximo de absorción ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) de la banda de más baja energía muestra algunas diferencias, particularmente de los compuestos **1** y **5** y el resto de los compuestos. Para notar las diferencias se determinó el  $\lambda_{\text{máx.}}$  por medio de la primera derivada, los resultados se presentan en la tabla II-12. El valor de 10 Dq corresponde al valor de  $\lambda_{\text{máx.}}$ .

Tabla II-12 Propiedades físicas de algunos compuestos del tipo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]X.

Compuesto	Color	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) <sup>a</sup> ( <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> )	10 Dq (cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	verde-oscuro	578	17301
<b>2</b>	gris-rosáceo	567	17636
<b>5</b>	verde-oscuro	575	17391
<b>6</b>	gris-rosáceo	569	17574
<b>7</b>	verde	575	17391
<b>8</b>	gris-rosáceo	567	17636
<b>9</b>	gris-rosáceo	567	17636
<b>10</b>	café-rojizo	---	---
<b>12</b>	rosa-pálido	567	17391
<i>trans</i> I <sub>3</sub>	amarillo	---	---
<i>trans</i> XCl	amarillo	---	---
<i>trans</i> Zn <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	gris-rosáceo	568	17605

<sup>a</sup> este máximo de absorción corresponde a la transición <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>, la cual representa el 10 Dq.

El ion metálico Cr<sup>3+</sup> tiene tres electrones desapareados (d<sup>3</sup>) esta propiedad le confiere una configuración electrónica de la forma t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>.

Las transiciones electrónicas para Cr<sup>3+</sup> están descritas de la forma siguiente: <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub> (v<sub>1</sub>) <sup>4</sup>F y <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub> (v<sub>2</sub>) <sup>4</sup>F, y <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub> (v<sub>3</sub>) <sup>4</sup>P. Por otro lado, es sabido que el 10 Dq depende del estado de oxidación del metal, del ligante que se coordina al metal y del arreglo estructural del ligante.<sup>8</sup>

Además de las propiedades ópticas de los compuestos del tipo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]X, también se realizó una incursión en las propiedades magnéticas, con el objetivo de evaluar el efecto que tienen los diferentes contraiones sobre el complejo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. A continuación se presentan los resultados.

#### II-5-4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

La susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) fue determinada a temperatura ambiente en las muestras previamente pulverizadas, se hicieron las correspondientes correcciones diamagnéticas<sup>67</sup> en todos los casos y a partir de estos resultados se calculó el momento magnético efectivo  $\mu_{ef}$  (Tabla II-13).

Para los complejos **1** y **2** a partir de las susceptibilidades magnéticas obtenidas se calcularon los  $\mu_{ef}$  se encontraron los valores de 5.51 y 3.86 M.B respectivamente. Las diferencias en los valores de  $\mu_{ef}$  en estos complejos permitieron proponer varias interpretaciones.

En la primera interpretación se propuso que el  $\mu_{ef}$  incrementado en **1** se debía a la presencia de un electrón extra con característica de radical libre, el cual se encontraba estabilizado en alguna parte del ligante macrocíclico<sup>78</sup> o de la red.

La propuesta anterior estaba sustentada en un experimento que se reportó en la literatura en 1994,<sup>79</sup> el cual consiste en irradiar una muestra de **1** con varias dosis de radiación de rayos X y después realizar la resonancia paramagnética electrónica (rpe) en función de la temperatura, en el espectro se observó una señal de  $g = 2.003$ , la cual es estable con la temperatura, por el valor de la constante giromagnética se propuso que correspondía a un electrón extra con característica de radical libre.

A partir de los valores de  $\mu_{ef}$  en los complejos **1** y **2**, no es fácil entender el papel que desempeña el contraión frente al complejo catiónico de Cr<sup>3+</sup>, por lo que en un afán por entender el comportamiento magnético del **1** y la relación con la fotocromicidad incrementada en este complejo, se midieron las susceptibilidades magnéticas de los complejos de **1**, **2**, y **5-9**. En la tabla II-13 se presentan los resultados.

78 M. Flores-Alamo, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM (1997)

79 M. E. Sosa-Torres, R. Zamorano-Ulloa, V. R. Gleason, E. Muñoz-Picone, *Mol. Phys. Rep.* 5 (1994) 261.

Tabla II-13 Propiedades magnéticas de los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]X

Compuesto	$\chi_g \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \times 10^{-5}$	$\mu_{\text{ef}} \text{ exp}^a$ (M.B.)	$\mu_{\text{ef}} \text{ calc. ref}$ (M.B.)
<i>1</i>	1.63	5.51	5.47
<i>2</i>	1.69	3.86	3.87
<i>5</i>	1.24	7.42	7.74
<i>6</i>	1.20	5.50	5.47
<i>7</i>	1.57	3.95	3.87
<i>8</i>	1.19	5.50	5.47
<i>9</i>	1.11	5.83	5.47
<i>trans</i> l <sub>3</sub>	0.98	3.86	3.87
<i>trans</i> XCl	1.30	3.89	3.87

<sup>a</sup> la susceptibilidad fue medida a aproximadamente con 100 mg de muestra a 300 K

En la tabla II-13 se observan diferencias y un análisis detallado de la susceptibilidad magnética por gramo ( $\chi_g$ ), en la cual aún no se involucra el peso molecular de la sustancia se observa una similitud en los valores de  $\chi_g$ , esto es muy importante ya que da indicio de un comportamiento magnético similar e independientemente del contraión.

De los valores de  $\mu_{\text{ef}}$  se observa que al considerar la fórmula molecular del compuesto, el  $\mu_{\text{ef}}$  depende directamente de la composición química por lo que este análisis permite deducir que el  $\mu_{\text{ef}}$  esta relacionado con el número de centros paramagnéticos.

Para demostrar lo anterior se comparó el  $\mu_{\text{ef}}$  experimental de 7.42 M.B. con el valor calculado de 7.74 M.B. para el complejo *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]14H<sub>2</sub>O *5* con cuatro centros paramagnéticos de Cr<sup>3+</sup>. De la misma forma se explica el  $\mu_{\text{ef}}$  experimental de 5.43 M.B, observado en *1*, por lo que de los resultados del comportamiento magnético a temperatura ambiente se justifica el valor incrementado de  $\mu_{\text{ef}}$  en *1* y se descarta la presencia de algún radical libre.

Es importante mencionar que el isómero *cis*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl (*cis*-púrpura) y los isómeros *trans* son sensibles a la incidencia de fotones (fotosensibles), de hecho, es conocido que la fotosensibilidad esta presente en cualquier sustancia que tenga Cr<sup>3+</sup>. Sin embargo, en el caso del isómero *cis*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl y muchos otros casos más, el fenómeno no es detectado a simple

vista. Para los isómeros **1** y **5**, la fotocromicidad es observada a simple vista y se considera que este fenómeno es incrementado en el isómero **1** por la presencia del contraión tetraclorozincato.

De algunos complejos  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]X$ , se obtuvieron cristales de tamaño adecuado, que permitió por difracción de rayos X conocer su estructura. A continuación se presentan estos resultados.

## II-5-5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### II-5-5-1 $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]I$ , **7**

El análisis estructural indica que el cristal consiste de un catión  $[Cr(ciclam)Cl_2]^+$  y un anión. Una vista en perspectiva de la estructura del catión  $[Cr(ciclam)Cl_2]^+$  es presentado en la figura II-34.

El complejo catiónico de cromo(III), se encuentra en un arreglo geométrico octaédrico ligeramente distorsionado, por la coordinación de los cuatro átomos de nitrógeno del ligante macrocíclico *ciclam*, en el plano xy, mientras que en las posiciones axiales se localizan dos cloruros. La configuración absoluta de los centros quirales esperada para el complejo **7** es *RSSR*, ya que ésta es la más estable en complejos de este tipo (Figura I-5b). La estructura encontrada es mostrada en la figura II-34 y confirma la configuración *RSSR* del catión  $trans-RSSR-[Cr(ciclam)Cl_2]^+$ , este complejo catiónico es isomorfo con el  $trans-RSSR-[Co(ciclam)Cl_2]^+$ .<sup>66</sup>

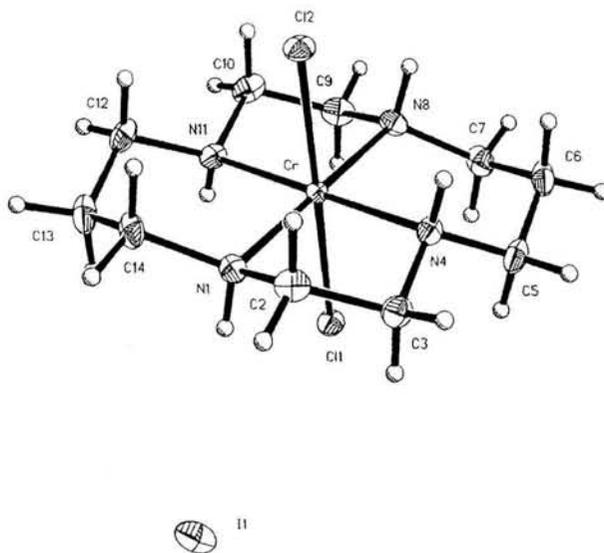


Figura II-34 vista en perspectiva del complejo **7**.

En la figura II-34 se muestra como un ion cromo en un centro cristalográfico de simetría y rodeado por cuatro átomos de nitrógeno. Las distancias internucleares Cr-N son de 2.056(4) y 2.066(4) Å en el plano ecuatorial (Tabla II-14). La distancia Cr-Cl es 2.3296(13) Å (Apéndice B: tabla II-14), y evidencia una distorsión tetragonal en el compuesto de coordinación. La forma en la que se encuentra el *ciclám* es la conformación de silla, adoptando una conformación torcida en los anillos de cinco miembros, mientras que los anillos de seis miembros tienen una conformación de silla regular.

Tabla II-14 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para el compuesto 7.

Cr-N(8)	2.066(4)
Cr-Cl(1)	2.3296(13)
N(1)-C(14)	1.485(6)
C(12)-C(13)	1.529(8)
N(4)-Cr-N(11)	179.59(17)
N(11)-Cr-N(8)	85.38(18)
N(11)-Cr-N(1)	95.39(17)
Cl(1)-Cr-Cl(2)	179.19(5)

Los complejos catiónicos acomodados en la dirección  $y$  (Figura II-35) están enlazados a través de puentes de hidrógeno N-H $\cdots$ Cl (Tabla II-15). Los canales izquierdos están llenados por los iones yoduro, los cuales establecen redes de enlaces de hidrógeno en la conformación del sistema cristalino en un arreglo ortorrómbico.

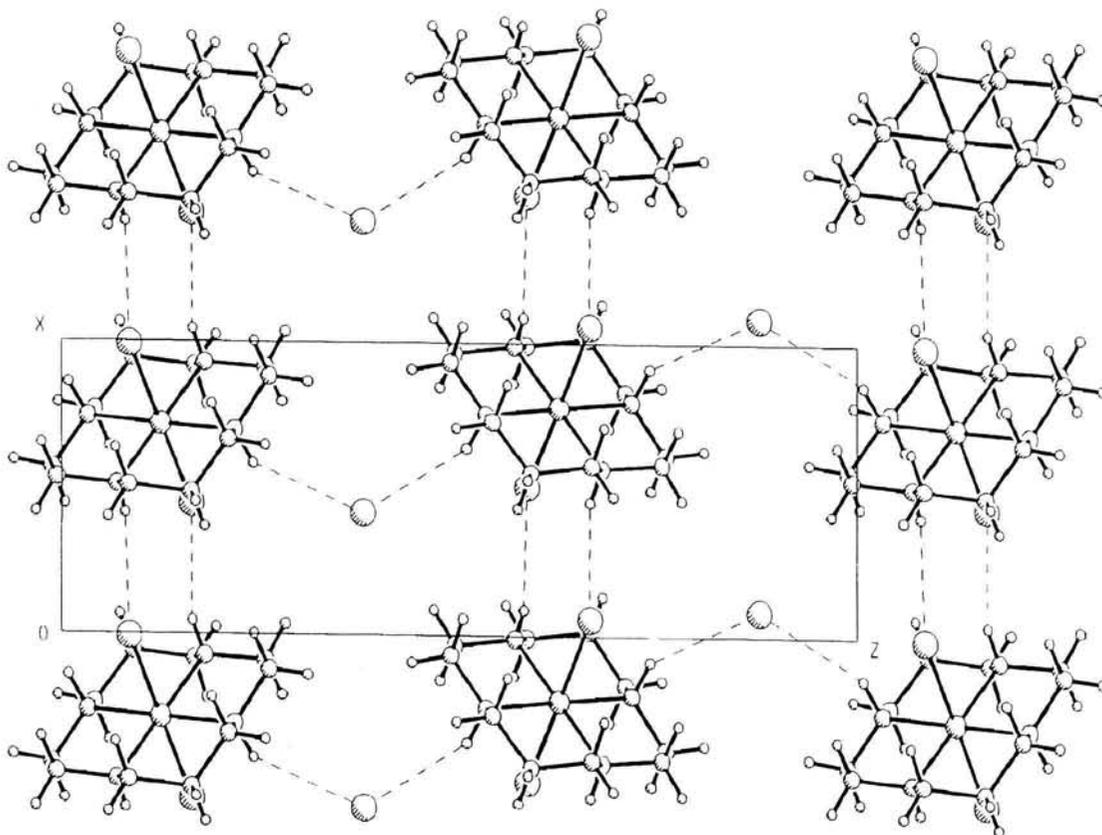


Figura II-35 Vista de la celda unitaria de 7 en la dirección cristalográfica x.

Tabla II-15 Interacciones de enlace de hidrógeno encontradas para  $C_{10}H_{24}Cl_2CrN_4I$ 

D-H	H...A	D...A	$\angle(DHA)$	D-H...A
0.90(6)	2.87(6)	3.632(4)	144(4)	N1-H1...I1
0.85(6)	2.60(6)	3.344(4)	147(5)	N4-H4...Cl1#2
0.91(6)	2.85(6)	3.663(4)	149(4)	N8-H8...I1#2

D = átomo donador de nitrógeno, H = átomo de hidrógeno, A = aceptor = Cl<sup>-</sup>

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1  $x-1, y, z$ ; #2  $-x-1/2, -y+1, z-1/2$ ; #3  $x+1, y, z$

### II-5-5-2 *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, 8

En la búsqueda de otro sistema que reprodujera el fenómeno fotocromático observado en **1**, se intentó estabilizar el complejo catiónico *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> con el contraión tetracloro-cadmato

$\text{CdCl}_4^{2-}$ , debido probablemente a las condiciones de reacción, se estabilizó el complejo catiónico de  $\text{Cr}^{3+}$  con un contraión dimérico de cadmio(II). Se observó que este complejo no reproduce el fenómeno; sin embargo es importante ya que este contraión aun no se encuentra informado en la literatura. El contraión en **8** es indispensable en la reacción de conversión además de que inicialmente ayudo a explicar los resultados de análisis elemental del compuesto **6** en la reacción de conversión (sección II-4).

De la síntesis se obtuvieron unos cristales de tamaño adecuado que permitieron por estudios de difracción de rayos X en monocristal conocer la estructura del compuesto. A continuación se presentan los resultados.

El análisis estructural indica que el cristal consiste de dos cationes  $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^+$ , un anión dimérico  $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  y una molécula de agua de cristalización. Una vista en perspectiva de la estructura del *trans*- $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]_2 [\text{Cd}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \text{H}_2\text{O}$ , **8**, se presenta en la figura II-36.

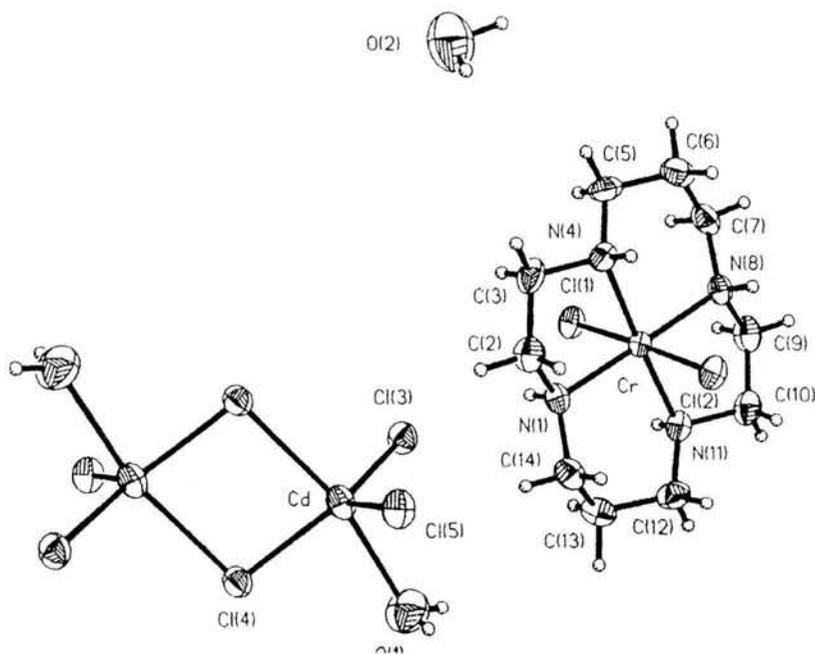


Figura II-36 Vista en perspectiva del complejo **8**.

El complejo catiónico de cromo(III) se encuentra en un arreglo geométrico octaédrico ligeramente distorsionado por la coordinación Cr-N de los cuatro átomos de nitrógeno del *cyclam* y por los enlaces Cr-Cl en las posiciones axiales del octaedro. La configuración absoluta de los centros quirales esperada para el compuesto **8** es *RSSR*, ya que esta es la más estable en complejos de tipo *trans*.

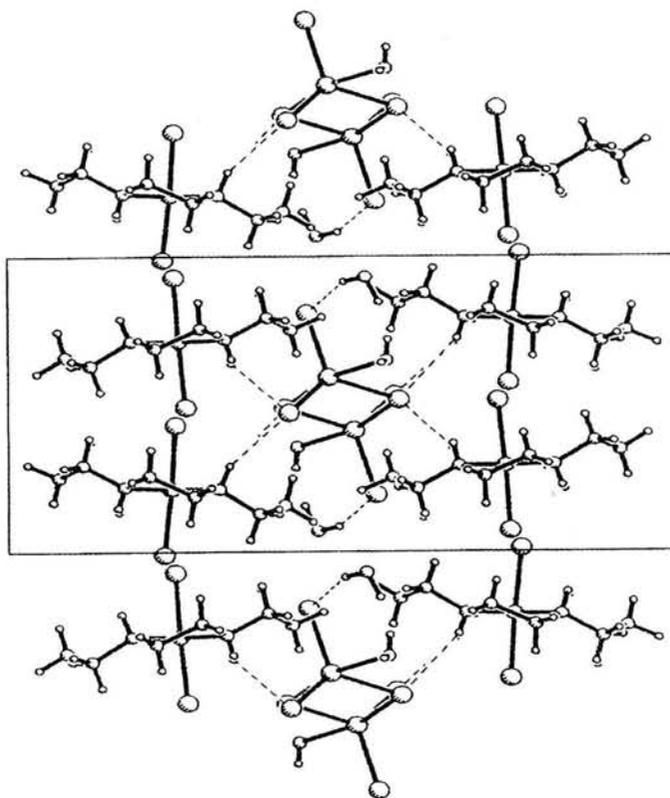
La estructura encontrada es mostrada en la figura II-36 y confirma la configuración *RSSR* del catión *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Las distancias internucleares Cr-N son de 2.058(4) y 2.064(4) Å en el plano ecuatorial (Tabla II-16). La distancia Cr-Cl es 2.3109(13) Å en posición axial (Apéndice B: tabla II-16) es la evidencia de la distorsión octaédrica en el compuesto de coordinación. El *ciclam* se encuentra en conformación de silla, adoptando una conformación torcida en los anillos de cinco miembros, mientras que los anillos de seis miembros tienen una conformación de silla regular. De los resultados del análisis de las longitudes de enlace de este compuesto se encuentra que tienen incrementos con aproximadamente 0.010 Å con respecto a los valores de complejo cationico reportados en la literatura.<sup>58</sup>

Tabla II-16 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para el compuesto **8**.

Cr-N(8)	2.064(4)	Cr-Cl(2)	2.3109(12)
Cd-Cl(4)	2.5034(12)	Cd-O(1)	2.538(5)
Cl(3)-Cd-O(1)	86.59(14)	Cl(4)-Cd-O(1)	82.34(14)
Cl(5)-Cd-Cl(4)	97.89(4)	Cl(3)-Cd-Cl(4)	98.19(4)
N(1)-Cr-N(8)	178.35(16)	N(4)-Cr-N(8)	92.73(16)
N(11)-Cr-Cl(2)	90.77(12)	N(1)-Cr-Cl(2)	91.17(12)
Cl(2)-Cr-Cl(1)	177.88(5)	Cd-Cl(4)-Cd(1)	96.72(4)
C(10)-N(11)-Cr	106.7(3)	N(11)-C(12)-C(13)	111.5(4)

El empaquetamiento cristalino que define la celda unitaria para este complejo muestra un arreglo de tipo monoclinico (Figura II-37). Aquí se observa la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno H...A entre los cloruros del contraión y los hidrógenos que están unidos en forma covalente al nitrógeno del macrociclo.

Figura II-35 Vista de la celda unitaria de **8** en la dirección cristalográfica *x*

En las interacciones N1-H1...C11 y N4-H4...C14 se tienen los valores de 2.60 y 2.81 Å respectivamente; en el empaquetamiento también se observa la interacción del oxígeno del agua de cristalización con el protón de la amina del macrociclo en el complejo (Tabla II-17).

Tabla II-17 Interacciones de enlace de hidrógeno (Å°) en **8**.

D-H	H...A	D...A	<(DHA)	
0.82(6)	2.60(6)	3.051(4)	116(5)	N1-H1...C11
0.82(6)	2.76(6)	3.432(4)	140(5)	N1-H1...C13#2
0.79(5)	2.63(4)	3.053(4)	116(4)	N4-H4...C12
0.79(5)	2.81(5)	3.547(4)	156(4)	N4-H4...C14#3
0.89(6)	2.63(6)	3.459(4)	156(5)	N8-H8...C13
0.75(5)	2.67(5)	3.053(4)	115(4)	N11-H11...C11
0.75(5)	2.76(5)	3.389(4)	143(4)	N11-H11...C14#4

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes  
 #1 -x+1, -y, -z; #2 x-1/2, -y+1/2, z-1/2; #3 -x, -y, -z; #4 -x+1/2, y+1/2, -z-1/2

### II-5-5-3 *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], **9**

Con el objetivo de estabilizar el tetracloromercurato y ver si este contraión tiene el efecto que tiene el tetraclorozincato se realizó la síntesis del compuesto **9**. Se estabilizó un anión dimérico de mercurio(II), la estructura de este contraión corresponde a la estructura propuesta para la primera especie intermedia en la reacción de conversión (Sección II-4).

El polvo gris-rosáceo es muy poco soluble en agua, por lo que se disolvió en agua caliente y se dejó evaporar lentamente el disolvente, después de 4 días se obtuvieron unos cristales violeta en forma de bloques. Se hizo la difracción de rayos X en monocristal y se conoció la estructura del compuesto, a continuación se presentan los resultados.

El análisis estructural indica que el cristal consiste de dos cationes [Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y un anión dimérico [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Una vista en perspectiva de la estructura del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], **9** es presentado en la figura II-38.

El complejo catiónico de cromo(III) se encuentra en un arreglo geométrico octaédrico ligeramente distorsionado por la coordinación Cr-N de los cuatro átomos de nitrógeno del *ciclam* y por los enlaces Cr-Cl en las posiciones axiales del octaedro. La configuración absoluta de los centros quirales esperada para el complejo **9** es *RSSR* ya que esta es la más estable en complejos de tipo *trans* (Figura I-5b).

La estructura encontrada es mostrada en la figura II-38 y confirma la configuración *RSSR* del catión *trans*-*RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

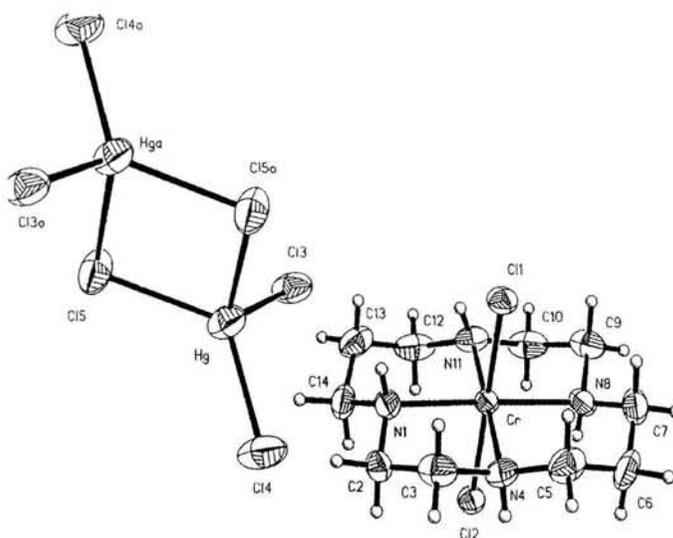


Figura II-38 vista en perspectiva del complejo **9**.

En este compuesto cada átomo de  $\text{Cr}^{3+}$  está en el centro cristalográfico de simetría tetragonal, con distancias internucleares Cr-N de 2.045(10), 2.063(11), 2.066(11) y 2.077(11) Å en el plano ecuatorial (Tabla II-18) y las distancias Cr-Cl en las posiciones axiales de 2.315(3) y 2.339(3) Å. Como en los casos anteriores, se observa que la conformación en la que se encuentra el *ciclam*, es en forma de silla; adoptando una conformación torcida en los anillos de cinco miembros, mientras que los anillos de seis miembros tienen una conformación de silla regular.

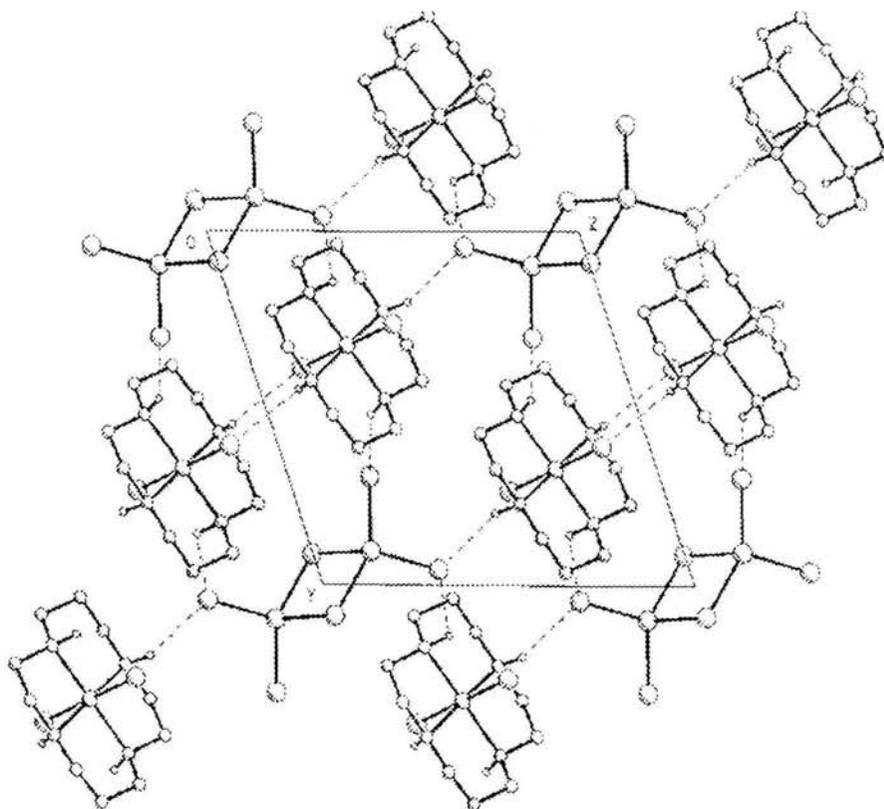
Tabla II-18 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para **9**.

Cr-N(1)	2.077(11)	Cr-N(4)	2.066(11)
Cr-Cl(1)	2.315(3)	Cr-Cl(2)	2.339(3)
Hg-Cl(4)	2.379(4)	Hg-Cl(3)	2.414(4)
N(11)-Cr-N(8)	85.7(5)	N(11)-Cr-N(4)	179.3(5)
N(8)-Cr-N(4)	94.7(5)	N(11)-Cr-N(1)	95.0(5)
Cl(1)-Cr-Cl(2)	179.53(14)	C(14)-N(1)-C(2)	116.3(12)
Cl(4)-Hg-Cl(5)	123.9(2)	Cl(3)-Hg-Cl(5)	113.22(17)
Cl(4)-Hg-Cl(5)#1	107.67(19)	Cl(3)-Hg-Cl(5)#1	110.11(17)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes

#1  $-x+1, -y+2, -z$

El empaquetamiento cristalino que define la celda unitaria para este complejo muestra un arreglo de tipo triclinico (Figura II-39), en el cual, se observa la presencia de interacciones intermoleculares de la forma  $\text{H}\cdots\text{A}$  entre los cloruros del contraión y los hidrógenos que están unidos en forma covalente al nitrógeno del macrociclo.

Figura II-39 Vista de la celda unitaria de **9** en la dirección cristalográfica *x*

Las interacciones más relevantes para este compuesto están establecidas de la forma N1-H1...C13 y N4-H4...C14#2 y tienen los valores de 2.49(18) y 2.52(15) Å con ángulos de torsión de 142° y 148°, respectivamente (Tabla II-19).

Tabla II-19 Interacciones de enlace de hidrógeno (Å°) en **9**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	<(DHA)
N1-H1...C13	0.95(18)	2.49(18)	3.295(11)	142(14)
N4-H4...C14#2	0.84(16)	2.52(15)	3.265(12)	148(12)
N8-H8...C12#3	0.72(19)	2.79(18)	3.293(11)	129(17)
N11-H11...C13#4	0.90(19)	2.80(18)	3.3268(11)	114(13)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes  
 #1 -x+1, -y+2, -z, #2 -x+1, -y+1, -z+1, #3 -x, -y+1, -z+2, #4 -x, -y+2, -z+1

II-5-5-4 *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, **10**

El análisis estructural indica que el cristal consiste de dos cationes [Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, un anión [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> y dos moléculas de agua de cristalización. Una vista en perspectiva de la estructura del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, **10**, es presentado en la figura II-40.

La configuración absoluta de los centros quirales esperada para el complejo **10** es *RSSR*.

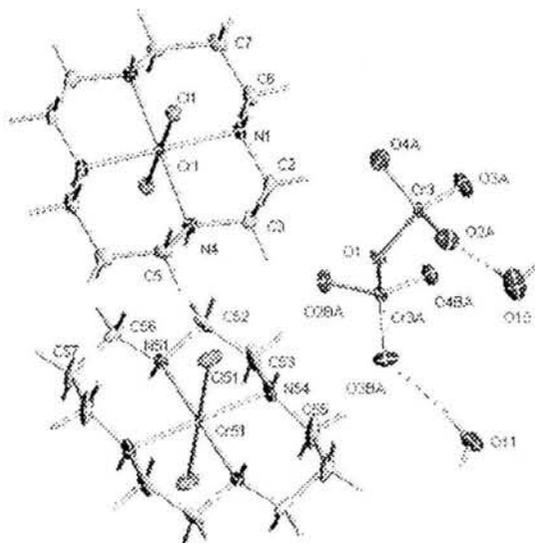


Figura II-40 Vista en perspectiva de la estructura del *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Como se observa en la figura II-40 el átomo de Cr<sup>3+</sup> está en el centro cristalográfico de simetría tetragonal con distancias internucleares Cr-N de 2.056(3) y 2.067(3) Å en el plano ecuatorial (Tabla II-20) y la distancia Cr-Cl en las posiciones axiales de 2.3180(8).

Tabla II-20 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para **10**.

Cr(1)-N(4)#1	2.067(3)	Cr(51)-Cl(51)	2.3180(8)
Cr(1)-Cl(1)#1	2.3250(8)	N(54)-C(53)	1.491(4)
Cr(1)-Cl(1)	2.3250(8)	C(52)-C(53)	1.515(5)
Cr(51)-N(54)#2	2.056(3)	Cr(3)-O(4A)	1.652(5)
N(4)#1-Cr(1)-N(4)	180.0	C(56)-N(51)-Cr(51)	116.8(2)
N(4)#1-Cr(1)-N(1)#1	85.27(10)	C(52)-N(51)-Cr(51)	106.37(19)
N(4)-Cr(1)-N(1)#1	94.73(10)	C(55)-N(54)-C(53)	113.5(3)

El empaquetamiento cristalino que define la celda unitaria para este complejo muestra un arreglo de tipo triclinico (Figura II-41) en el cual, se observa la presencia de interacciones intermoleculares de la forma  $H\cdots A$  entre los oxígenos del  $[Cr_2O_7]^{2-}$  y los hidrógenos que están unidos en forma covalente al nitrógeno del macrociclo.

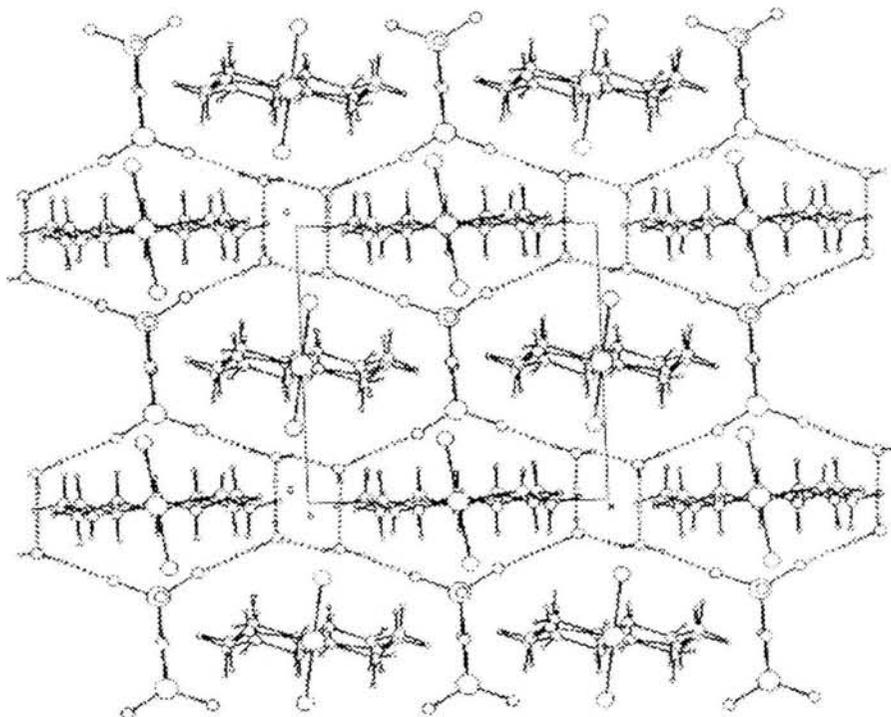


Figura II-41 Vista de la celda unitaria de **10**, en la dirección cristalográfica *b*

## CONCLUSIONES

La hipótesis de este trabajo se ha cumplido satisfactoriamente pues las interacciones intermoleculares, particularmente los puentes de hidrógeno entre moléculas son las responsables del comportamiento óptico y magnético del complejo cationico *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> con los diferentes contraiones, sin embargo no es posible construir una relación de estas propiedades con el fotocromismo y mucho menos predecir la formación de una sustancia fotocromica. Las siguientes conclusiones aseveran ampliamente la hipótesis y la justificación de este trabajo.

Los colores en *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2**, (2 4H<sub>2</sub>O 0.5HCl) **3** y *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1** y las diferencias encontradas tal como: los valores de g en rpe, el antiferromagnetismo, los espectros de absorción y de emisión, los tiempos de vida media, pueden ser atribuidas a las diferencias en sus arreglos cristalinos al formar el enlace de hidrógeno. Así, en el caso de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1** el arreglo supramolecular incluye interacciones intermoleculares en las cuales el átomo de cromo interactúa con otro átomo de cromo vía enlace de hidrógeno de la forma Cr-N-H...Cl-Zn-Cl...H-N-Cr, con la extraordinaria consecuencia del fotocromismo incrementado. Esto ha sido soportado por el cálculo teórico en el cual se observó que el HOMO esta altamente deslocalizado en los átomos Cr(III)...Zn(II)...Cr(III) que evidencia la fuerte interacción Cr(III)-Cr(III) a través de ZnCl<sub>4</sub>.

El *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]14H<sub>2</sub>O, **5** reproduce el fotocromismo; el arreglo cristalino de **5** involucra puentes de hidrógeno de la forma: N-H...N≡C 2.29(7) y 2.33(6) Å donde la distancia Cr(1)...Cr(3) es 6.999 Å. El arreglo espacial de los complejos *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> y las interacciones intermoleculares en el estado cristalino de **5** son factores que determinan el desdoblamiento de los niveles electrónicos de Cr(1) y Cr(3) particularmente el estado excitado de más baja energía <sup>2</sup>E<sub>g</sub> en Cr(3), el cual se localiza por debajo del nivel <sup>2</sup>E<sub>g</sub> de Cr(1); estos hechos son evidenciados por el proceso de transferencia de energía Cr(1)→Cr(3).

A partir de la reacción de conversión se obtiene el complejo *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, **6** el cual es la especie intermediaria en la formación de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**. El análisis elemental, la reflectancia difusa, la luminiscencia, el análisis estructural y el mecanismo de reacción evidencian la formación y estabilidad de la especie intermediaria en la reacción de conversión.

---

En la reacción de conversión a partir del compuesto **2** y usando diferentes rutas de síntesis se encontró que los compuestos: *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, **9**, *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, **8** y *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]H<sub>2</sub>O, **6** tiene la estructura del contraíón de las especies intermediarias en el mecanismo de formación de *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**.

Se obtuvieron nuevas estructuras cristalinas de los compuestos: *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2**, *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl, **3**, *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>·14(H<sub>2</sub>O)], **5**, *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, **6**, *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]I, **7**, *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, **8**, *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, **9** y *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]·2H<sub>2</sub>O, **10**.

El momento magnético efectivo como propiedad microscópica de la materia depende del número de centros paramagnéticos en la sustancia, así que el valor de 5.51 MB en **1** es debido a dos átomos de Cr<sup>3+</sup> en una molécula del compuesto.

Se sugiere hacer un estudio de la espectroscopia de emisión a alta presión y usando el método de excitación selectiva y resonante en los compuestos **1**, **2**, **5** y **6**, para eliminar la estructura vibracional y definir claramente las líneas R1 y R2 de Cr<sup>3+</sup> en cada compuesto.

---

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos y disolventes empleados son de grado analítico (salvo que se especifique otra pureza). El secado de algunos disolventes se describe en la sección de síntesis.

#### III-1 TÉCNICAS EMPLEADAS

##### III-1-1 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en el microanalizador Fisons del Depto. de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM y en el departamento de Química del University Collage en Londres, U.K.

##### III-1-2 ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo obtuvieron en los equipos Perkin-Elmer Modelo 1320 para el intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  y FTIR Nicolet modelo 740 para el intervalo de 400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , en la Facultad de Química, UNAM.

##### III-1-3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las muestras se prepararon en pastillas de KBr y los espectros electrónicos (reflectancia difusa) se obtuvieron en el intervalo de 250 a 700 nm a 300 K en un espectrofotómetro Cary 5E uv-vis-NIR. Para las reflectancias difusas en intervalo de 650 a 730 nm a 173 K se construyó un dispositivo que se acoplo al espectrofotómetro Cary 5E uv-vis-NIR tal como se muestra en la figura III-1.

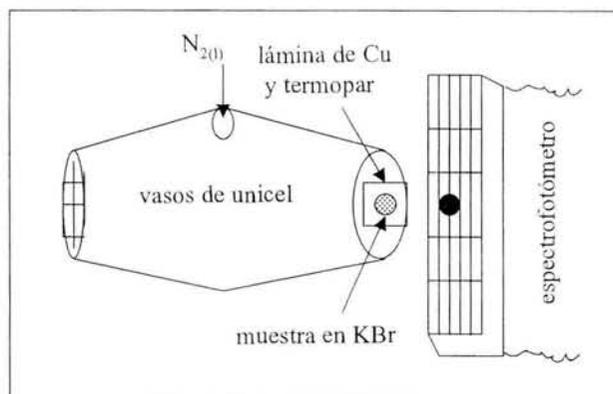


Figura III-1 Aparato utilizado para la reflectancia a baja temperatura

#### III-1-4 EMISIÓN EN ESTADO SÓLIDO

Los espectros de emisión y los tiempos de vida media fueron adquiridos utilizando cristales de las muestras caracterizadas y en algunos casos de las muestras utilizadas en el análisis de difracción de rayos X de monocristal.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas con  $KBr$  y se montaron en un soporte de cobre a una temperatura de 17 K. Se utilizaron las longitudes de excitación provenientes de los láseres de a) Argón (láser continuó: 514.5, 488, 457 nm) y b) Yag-Nd (láser pulsado: 532 y 355 nm). Los datos de vida media fueron obtenidos irradiando la muestra con longitudes de onda de 532 y 355 nm, las señales resultantes se promediaron y se guardaron en un osciloscopio digital modelo Infinium 500 MHz HP. El equipo de luminiscencia utilizado se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM.

#### III-1-5 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL

Los datos cristalográficos de algunos de los compuestos informados en este trabajo fueron colectados en dos difractómetros.

Para los compuestos **2**, **3**, **5**, **7**, **8** y **9** se utilizó un difractómetro Siemens P4 de cuatro ciclos equipado con radiación monocromática de  $Mo-K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), usando un barrido  $\omega$  con  $1.60^\circ$  y una variable en la rapidez de barrido de  $4-30^\circ \text{ min}^{-1}$ ; el equipo se encuentra en el Instituto de Química de la UNAM.

Para los compuestos **6** y **10**, se utilizó un difractómetro BRUKER-AXS APEX con radiación de monocromática de  $Mo-K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) equipado con un detector de área CCD (CCD=

Charge-Coupled Device); el equipo se encuentra en el Centro de Investigaciones Químicas de la UAE-Mor.

### III-1-6 MEDICIONES MAGNÉTICAS

Las mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiental de polvos y cristales se realizaron en una balanza magnética de Johnson Matthey del Depto. de Química Inorgánica y Nuclear de la DEPg de la Facultad de Química de la UNAM. Se hicieron las correcciones diamagnéticas utilizando las constantes de Pascal,<sup>67,84</sup> mientras que para la calibración del equipo se utilizó el Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] como estándar.

Para las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (2-300 K) y del campo en polvos y cristales se utilizó un SQUID MPMS del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

### III-1-7 ESTUDIO TEÓRICO *AB-INITIO*

El estudio teórico para los compuestos **1** y **4** se realizó utilizando el código deMon-KS,<sup>80</sup> la base del método es un DFT-LCGTO. Los cálculos se hicieron considerando todos los electrones localizados en la densidad de espín local de acuerdo a la teoría,<sup>81</sup> también se utilizó el grupo de bases DZVP2 de calidad.<sup>82</sup> Adicionalmente se utilizó el software Unichem para la visualización de las geometrías y los orbitales moleculares.<sup>83</sup>

### III-1-8 REACCIONES EN ATMÓSFERA INERTE

Para la preparación de los complejos **1**, **2** y **10** se utilizó la línea de vacío, tal como se muestra en la figura III-2.

---

80 D. R. Salahub, *et al*, in "Density Functional Methods in Chemistry", ed J. Labanowski and J. Andzelm, Springer, New York, (1991).

81 S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, (1980) 1200.

82 N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 560.

83 D. A. Dixon, G. Fitzgerald, T. Ræuchle, Visualization Approaches in Quantum Chemistry Using Unichem, in Data Visualization in Molecular Science, J. E. Ed. Addison-Wesley, N.Y., (1995).

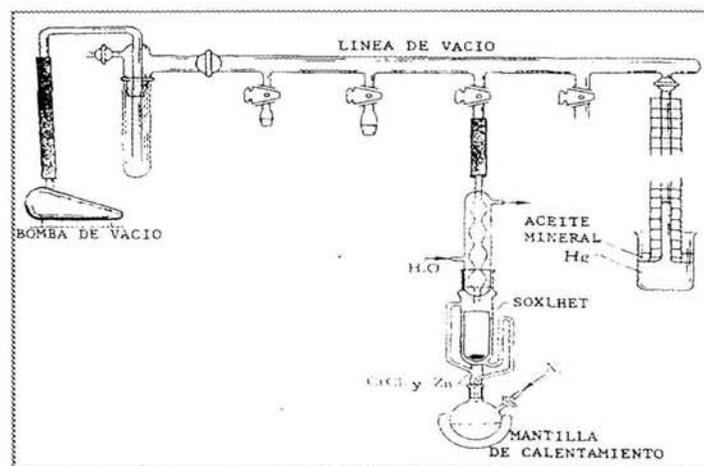


Figura III-2 Aparato utilizado en la preparación del complejo *transCl*.

Con la finalidad de obtener una atmósfera inerte, en la línea de vacío, se a) purga con nitrógeno y b) se hace vacío; los pasos a) y b) se repiten tres veces antes de iniciar el calentamiento.

## III-2 SÍNTESIS

### III-2-1 CLORURO DE CROMO ANHÍDRO $\text{CrCl}_3$

La preparación del  $\text{CrCl}_3$  fue a partir de algunas modificaciones a la técnica informada en la literatura.<sup>84</sup> Se colocan 1.5 g (9.86 mmol) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (polvo verde) en el interior de un tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro, en los extremos del tubo se conectan dos mangueras, una de ellas se sumerge en agua y la otra se conecta a la boca de un matraz bola de dos bocas, el cual contiene 120 mL de  $\text{CCl}_4$ ; por la otra boca del matraz bola se burbujea nitrógeno. Se inicia el calentamiento del horno (25-820°C), y del tetracloruro de carbono (25-76°C).

Reacción:



Es importante cuidar que cuando empiece a fluir el vapor de  $\text{CCl}_4$  a través del tubo de cuarzo, la temperatura del horno debe estar alrededor de los 820 °C (registrada con un termopar). Después de 2 h se forman algunas hojuelas de color violeta en la parte fría del tubo de cuarzo. *Es importante* tener cuidado de no dejar llenar el tubo de cuarzo con  $\text{CrCl}_3$  sublimado, ya que puede

84 R. J. Angelici, *Sintesis and Technique in Inorganic Chemistry*, Ed. Saunders Company, USA, (1977) 3

formarse en altas concentraciones el gas  $\text{COCl}_2$  [*precaución*: el  $\text{COCl}_2$  = fosgeno, es altamente venenoso, al burbujearlo en agua reacciona formando policarbonatos; la síntesis debe efectuarse en una campana de extracción]. Después de 12 h se obtienen 2.20 g (14 mmol, 77 %) de  $\text{CrCl}_3$  hojuelas púrpura-brillante. El  $\text{CrCl}_3$  anhidro es insoluble en agua e inerte frente a cualquier otro disolvente. El  $\text{CrCl}_3$  Se disuelve lentamente en EtOH, siempre y cuando este en contacto con una amalgama reductora de Zn-Hg, al disolverse se forma inicialmente una solución azul ( $\text{Cr}^{2+}$ ), la cual rápidamente se toma verde ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

### III-2-2 HEXACIANOCROMATO(III) DE POTASIO $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$

1.25 g (4.25 mmol) de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  son colocados en 3.5 mL de HCl (2.25 mL de HCl al 37% en 1.25 mL de agua destilada). Se calienta la solución a 70 °C y se adicionan 1.2 mL de etanol en dos porciones y 5 mL de hidróxido de amonio. Se deja enfriar la mezcla y se filtra el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , el sólido se lava varias veces con agua caliente y finalmente se disuelve en una mezcla 1:1 de ácido acético-agua. Esta solución es evaporada hasta la aparición de un precipitado, se deja enfriar y se filtra el precipitado. El sólido se redisuelve en 15 mL de agua caliente, a la solución se adicionan 5 g de KCN previamente disuelto en 10 mL de agua caliente [*precaución*: el KCN es altamente venenoso, por lo que la operación debe efectuarse usando guantes y en una campana de extracción]. La solución rojo-oscuro que se forma se concentra a la mitad de volumen o hasta la formación de un sólido café-verdoso ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), el cual es removido por filtración; en las paredes del recipiente se depositan los cristales amarillo-brillante del  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Se obtienen 1.90 g (5.83 mmol 70%) de  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . En el infrarrojo se tiene una vibración en  $2150 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ , mientras que en la reflectancia difusa (Uv-Vis) se tienen dos bandas de absorción en 385 y 313 nm, estas absorciones corresponden a las reportadas en la literatura.<sup>72</sup>

### III-2-3 AMALGAMA DE ZINC

La amalgama Zn-Hg, fue preparada con algunas modificaciones a la técnica reportada en la literatura.<sup>85</sup> Se colocan 15 g (0.22 mol) de polvo fino de zinc ( $\text{Zn}^0$ ) con 50 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (1:4) en un matraz Erlenmeyer se adicionan 300 g. (1.49 mol) de mercurio ( $\text{Hg}^0$ ), la mezcla se calienta en baño de vapor durante 1h. [*precaución*: el vapor de mercurio es altamente venenoso por lo que la

85 Vogel's Text Book of Quantitative Chemical Analysis, fifth edith., Logman Scientific & Technical, Great Britain (1989)

operación debe efectuarse en una campana de extracción]. La solución con la amalgama se enfría a 25 °C. La amalgama antes de utilizarse deberá ser lavada con varias porciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido, agua destilada y acetona.

#### III-2-4 SECADO DE METANOL Y ETANOL<sup>85</sup>

Se colocan 20 mL del alcohol en un matraz de 250 mL, se adicionan 3 g de magnesio metálico y 1 g de yodo se calienta a ebullición del alcohol con agitación vigorosa. Cuando la solución ámbar vire a incolora, se adiciona un exceso de 0.50 g de yodo, y se continua el calentamiento. Al decolorarse la solución se inicia la destilación fraccionada en atmósfera de nitrógeno. El destilado se colecta en un recipiente con malla molecular.

#### III-2-5 SECADO DEL CLORURO DE ZINC(II)

Debido a que el cloruro de zinc(II) delicuece rápidamente al exponerse al aire, en este trabajo se diseñó un método muy práctico para eliminar el agua del ZnCl<sub>2</sub>. Se colocan aproximadamente 2 g de ZnCl<sub>2</sub> líquido en 100 mL de acetonitrilo (secado previamente en malla molecular) la mezcla se agita durante 2 h. Cuidadosamente se filtra el sólido blanco bajo atmósfera de nitrógeno. El ZnCl<sub>2</sub> anhidro funde en el intervalo 281-283°C.

#### III-2-6 SÍNTESIS DEL CLORURO DE *TRANS-CICLAM*DICLOROCROMO(III), 2

Se hacen algunas modificaciones a la técnica de Sosa y Tobe.<sup>57</sup> Se colocan 0.50 g (3.15 mmol) de cloruro de cromo anhidro CrCl<sub>3</sub> con 1 cm<sup>3</sup> de un amalgama reductora de Zn/Hg dentro del dedal del Soxhlet. Por otro lado en un matraz de 250 mL se colocan 0.74 g (3.70 mmol) de *ciclám* disuelto en 120 mL de etanol. Antes de iniciar el calentamiento, se genera una atmósfera inerte en todo el sistema (Figura III-2). Se calienta la solución hasta la temperatura de ebullición del disolvente, después de 20 minutos se observa la primera extracción del CrCl<sub>3</sub> del Soxhlet, al contacto con el *ciclám* se forma una solución morado-verdoso; terminadas las extracciones la solución del matraz se torna violeta. Si la mezcla de reacción se deja en reflujo por espacio de a) 12 h y b) 72 h, se obtiene:

- a) Al final del reflujo de 12 h se deja enfriar, posteriormente se abre el matraz bola al aire se obtiene una solución púrpura y un precipitado gris-rosáceo muy oscuro. Sin filtrar se coloca una pizca de LiCl con la finalidad de incrementar la concentración de cloruros y favorecer la formación del

*trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, se lleva a sequedad en el rotavapor y el sólido formado se recrystaliza de HCl 1 N. Se obtienen unos cristales en forma de prismas rectangulares los cuales fácilmente pierden la cristalinidad. Para caracterizarlos por análisis elemental, se seca la muestra en la estufa durante 30 minutos, los resultados de análisis elemental calc./exp. son: C, 33.49/33.73; H, 6.74/6.89; N, 15.62/15.54; Cl, 29.61/29.57% para C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>4</sub>. Se obtienen: el infrarrojo, el espectro electrónico, la luminiscencia, la resonancia paramagnética electrónica (*rpe*) y la difracción de rayos X, para este último estudio un cristal fue sellado en tubo capilar Lindmann, llenado con solución de HCl/H<sub>2</sub>O (1:1), en la tabla III-1 se presentan algunos datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl, **3**.<sup>86</sup>

b) Después de 72 h, se hace el tratamiento del inciso (a), después de la recrystalización, se forman unos cristales rojos con forma hexagonal, los cuales mantienen su cristalinidad. Los resultados de análisis elemental son similares al inciso (a), de hecho se usan las mismas técnicas de caracterización, encontrándose únicamente diferencias en el *rpe* y en la difracción de rayos X. A continuación se presentan algunos datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, **2**.<sup>86</sup>

Tabla III-1 Resumen de datos cristalográficos y condiciones experimentales para los compuestos **2** y **3**.

Compuesto	<b>2</b>	<b>3</b>
Fórmula	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> CrN <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> CrN <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O · 0.5 HCl
M	358.68	447.15
Color/Forma	Rojo-púrpura/prisma hexagonal	Rojo-púrpura/prisma rectangular
Dimensiones de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.60 x 0.32 x 0.24	0.48 x 0.42 x 0.30
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	P4 <sub>2</sub> /m	P2 <sub>1</sub> /n
Z	2	2
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
a (Å)	7.6245(7)	6.470(2)

86 M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, A. Solano-Peralta, R. Escudero, R.A. Toscano, M. Castro, E. Camarillo, J.M. Hernández, H. Murrieta. *Inorganica Chimica Acta* XXX, (2004) *In press*.

$b$ (Å)	7.6245(7)	7.479(2)
$c$ (Å)	13.623(1)	21.079(4)
$\beta$ (deg)	90.00	90.67(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	791.95(12)	1019.9(5)
$F(000)$	374	470
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.504	1.456
Radiación	Mo- $K\alpha$	Mo- $K\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.218	1.032
Factor abs. min./max	0.637 / 0.747	0.613 / 0.670
Variación estándar (%)	2.8	5.6
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.7035	0.7035
Final $R$ ( $F$ )	0.0311	0.054
Final $wR$ ( $F^2$ )	0.0701	0.1070
Datos/parámetros	1199 / 72	2969 / 184
Residuales min/max (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.25 / 0.32	-0.49 / 0.52

### III-2-7 SÍNTESIS DEL TETRACLOROZINCATO DE *TRANS-CICLAM*DICLOROCROMO(III), *1*

La síntesis de este compuesto tiene algunas modificaciones a la técnica reportada en la literatura.<sup>58</sup> Se colocan 0.25 g (1.57 mmol) de cloruro de cromo anhidro  $\text{CrCl}_3$  y aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> de una amalgama de Zn/Hg dentro de un matraz de 250 mL y se adicionan 0.37 g (1.85 mmol) de *ciclám* disuelto en 75 mL de metanol, (secado en malla molecular). Se genera una atmósfera inerte en el sistema (Figura III-2), en este caso no se usa el Soxhlet, por lo que el matraz de dos bocas se conecta directamente al refrigerante. Se inicia el calentamiento hasta la temperatura de ebullición del metanol. Transcurridos 30 minutos, se observa la formación de una solución morado-verdoso, la cual después de 2 h se toma morado-oscuro, además de la presencia de un precipitado color púrpura.

La mezcla de reacción se deja en reflujo durante 4 h, 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 de la amalgama que no reaccionó. Se filtra el precipitado (isómero *cis* púrpura), el filtrado se lleva a sequedad en un rotavapor, el sólido verde se recrystaliza de HCl 1 N.

Se obtienen 0.10 g (1.17 mmol) del *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **I** con un rendimiento del 10 %. El análisis elemental para C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Zn calc./exp. es: C, 28.14/28.30; H, 5.67/5.54; N, 13.30/13.17; Cl, 33.22/33.81%.

### III-2-8 REACCIÓN DE CONVERSIÓN *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl → *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>

#### Ruta alterna para la síntesis del *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **I**

A partir de la técnica de síntesis que se describe a continuación, se encuentra un mejor rendimiento con respecto al informado en la literatura.<sup>58</sup> Se disuelven 0.102 g (0.28 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 50 mL de metanol, a esta solución se adicionan 5 mL de una solución etanólica de ZnCl<sub>2</sub> (19.07 mg (0.14 mmol)/50 mL), rápidamente se observa una turbidez en la solución. La solución se pone a reflujo durante 10 h, después se concentra hasta un volumen de 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 recrystaliza de HCl 1 N, obteniéndose unas agujas verde-oscuro, las cuales se secan con etanol anhidro. Se obtienen 0.10 g (0.12 mmol) (85 %) del isómero *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>. Cabe mencionar que mientras mayor sea el tiempo de reacción, los cristales verde oscuro van adquiriendo una tonalidad café-rojiza. Los resultados de análisis elemental para a) 1 h son similares a los obtenidos en la técnica informada en la literatura<sup>58</sup> y para b) 10 h se tiene que para C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Zn es calc./exp.: C, 28.14/27.88; H, 5.67/5.59; N, 13.30/12.73; Cl, 33.22/32.42%, la disminución en los % de C, H, N y Cl, es debido probablemente a la presencia de una molécula de agua en la red cristalina de los cristales café-rojizo. Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo, del espectro electrónico y la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X, no muestra diferencias entre los cristales café rojizo y los cristales verde oscuro.

Se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) a 300 y 173 K, se determina la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ), se obtiene la resonancia paramagnética electrónica (rpe). Se realizan los estudios de luminiscencia a 17 K ya que a 300 K no se observa una reproducibilidad en las señales.

### III-3 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 14H<sub>2</sub>O, **5**

Se disuelven 0.30 g (0.84 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 100 mL de metanol/agua 1:4, se adicionan lentamente de 0.08 g (0.28 mmol) de K<sub>2</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] previamente disuelto en 3 mL de agua destilada. La solución se agita vigorosamente durante 2 h. Se filtra el sólido verde; y se recristaliza de agua caliente, se enfría la solución en hielo y se induce la cristalización. Se filtran los cristales verdes del *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 14H<sub>2</sub>O. Se obtienen 0.21 g (0.15 mmol) (53 %). El análisis elemental para C<sub>36</sub>H<sub>100</sub>Cl<sub>6</sub>Cr<sub>4</sub>N<sub>18</sub>O<sub>14</sub> es calc./exp.: C, 30.24/30.57; H, 7.05/7.08; N, 17.63/17.62%.

Se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa), se determina la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ), se realizan los estudios de luminiscencia a 17 K. Se realiza la difracción de rayos X de monocristal, en la tabla III-2 se presenta un resumen de las condiciones experimentales de rayos X.

Tabla III-2 Resumen de datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto **5**

Compuesto	<b>5</b>
Fórmula	C <sub>36</sub> H <sub>100</sub> Cl <sub>6</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>18</sub> O <sub>14</sub>
M	1430.04
Dimensiones de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.60 x 0.48 x 0.28
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Z	1
Temperatura (K)	293(2)
<i>a</i> (Å)	10.591 (2)
<i>b</i> (Å)	12.550 (2)
<i>c</i> (Å)	13.847 (2)
$\alpha$ (deg)	72.70 (1)
$\beta$ (deg)	73.30 (1)
$\gamma$ (deg)	89.79 (1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1676.4 (5)

$F(000)$	752
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.417
Radiación	Mo- $K\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.935
Transmisión min./máx	0.885 / 0.766
Reflecciones colectadas	6180
Final $R$ ( $F$ )	0.0452
Final $wR$ ( $F^2$ )	0.1082

#### III-4 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]H<sub>2</sub>O, **6**

Se disuelven 0.102 g (0.28 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 50 mL de metanol, a esta solución se adicionan 0.193 g (1.42 mmol) de ZnCl<sub>2</sub>. La solución se calienta a 40° C en agitación por 4 h. Posteriormente esta solución se deja reposar hasta temperatura ambiente, se filtra al vacío el sólido gris-rosáceo y se recristaliza de metanol caliente. El producto se filtra y lava con metanol frío. El rendimiento es de 0.201 g (70%). El análisis elemental para C<sub>20</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub> es calc/exp.: C, 23.40/23.42; H, 5.11/5.16; N, 10.92/10.92; Cl, 34.56/34.23 %.

De este compuesto se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro Uv-Vis a 300 y 173 K, se mide la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) en estado sólido, se realiza el estudio de luminiscencia a 17 K. Se realiza la difracción de rayos X de monocristal, los datos cristalográficos más importantes se resumen en la tabla III-3.

Tabla III-3 Datos cristalográficos de [Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, **6**

Compuesto	<b>6</b>
Fórmula	C <sub>20</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>10</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>8</sub> OZn <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
M	1025.94
Dimensiones de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.19 x 0.21 x 0.24
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Z	2

Temperatura (K)	293(2)
$a$ (Å)	12.5169 (15)
$b$ (Å)	13.2148 (16)
$c$ (Å)	15.0447 (18)
$\alpha$ (deg)	66.680 (2)
$\beta$ (deg)	89.175 (2)
$\gamma$ (deg)	62.757 (2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1988.9 (4)
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.713
Radiación	Mo- $K\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.428
Reflecciones colectadas	9625 (0.019)
Final $R$ ( $F$ )	0.036
Final $wR$ ( $F^2$ )	0.091
GOOF	1.043

$$^a F_o > 4 \sigma (F_o)$$

$$^b R = \Sigma(F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$$

$$^c wR = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}, w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0459 * P)^2 + 1.41 * P, P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$^d \theta = 2 < \theta < 25$$

### III-5 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>][I, 7

Se disuelven 0.10 g (0.28 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 50 mL de metanol, se adicionan lentamente 0.08 g (0.50 mmol) de KI previamente disuelto en 5 mL de agua destilada. La mezcla resultante se enfría a 5°C y se agita vigorosamente durante 1 h. Se filtra el sólido verde, después se disuelve en una mezcla 1:1 metanol-agua, se deja evaporar lentamente y después de 24 h se obtienen unos cristales verde-rojizo, los cuales se separan por decantación. El rendimiento es de 0.09 g (0.20 mmol) (70 %). El análisis elemental para C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>ICr es calc./exp.: C, 26.68/26.20; H, 5.37/5.25; N, 12.45/12.49; 28.22/28.34 I %.

De este compuesto se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro Uv-Vis, se mide la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) en estado sólido, se realiza la difracción de rayos X de monocristal, los datos cristalográficos más importantes se resumen en la tabla III-4.

Tabla III-4 Resumen de datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto **7**.

Compuesto	<b>7</b>
Fórmula	$C_{10}H_{24}Cl_2CrN_4I$
M	450.13
Dimensiones de cristal ( $mm^3$ )	0.60 x 0.24 x 0.22
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Z	4
Temperatura (K)	293(2)
$a$ (Å)	6.476 (2)
$b$ (Å)	13.388 (1)
$c$ (Å)	18.919 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1639.5 (5)
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.824
Radiación	Mo- $K\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.897
Reflecciones colectadas	3374
Corrección por absorción	Psi-scans
Final $R$ ( $F$ )	0.0350
Final $wR$ ( $F^2$ )	0.0667

### III-6 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O, **8**

Se disuelven 0.10 g (0.28 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 50 mL de metanol, se adiciona una solución acuosa de 0.06 g (0.30 mmol) de CdCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. La mezcla resultante se calienta a ebullición con agitación vigorosa durante 4 h. Posteriormente se deja reposar hasta temperatura

ambiente, el precipitado se filtra al vacío. El producto crudo se recristaliza de agua caliente, la solución se coloca en un vaso de 250 mL se deja evaporar lentamente el disolvente, después de 2 días se obtienen unos cristales rojos 0.14 g (0.12 mmol) (86 %). El análisis elemental para  $C_{20}H_{56}N_8O_3Cl_{10}Cd_2Cr_2$  es calc./exp.: C, 21.07/21.56; H, 4.95/4.38; N, 9.83/10.04; Cl, 31.10/32.01 %.

Para el compuesto **8** se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro Uv-Vis, se mide la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) en estado sólido, se realiza la difracción de rayos X de monocristal, los datos cristalográficos más importantes se resumen en la tabla III-5.

Tabla III-5 Resumen de datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto **8**

Compuesto	<b>8</b>
Fórmula	$C_{20}H_{56}Cd_2Cl_{10}Cr_2N_8O_3$
M	1140.06
Color/Forma	Violeta/prismas
Dimensiones de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.74 x 0.26 x 0.24
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Z	2
Temperatura (K)	293(2)
a (Å)	9.965(1)
b (Å)	19.635(2)
c (Å)	10.530(1)
V (Å <sup>3</sup> )	2060.3(4)
F(000)	1156
D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.863
Radiación	Mo-K $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.218
Factor abs. min./max	0.637 / 0.747
Variación estándar (%)	2.8

Intervalo de colecta (°)	1.50 a 25.00
Intervalo de índices	$0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 23, -12 \leq l \leq 12$
Reflecciones colectadas	3849
Metódo de refinado	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflecciones independientes	3629 ( $R_{\text{int}} = 0.0644$ )
Final $R$ índices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0724$
Índices $R$ (todos los datos)	$R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.0798$

### III-7 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], **9**

Se disuelven 0.10 g (0.28 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 50 mL de metanol, se adicionan 0.08 g (0.30 mmol) de HgCl<sub>2</sub> previamente disuelto en una mezcla 1:1 metanol-agua. La mezcla resultante se agita vigorosamente durante 1 h. Se filtra el sólido gris-rosáceo, después se disuelve de una mezcla 1:1 metanol-agua, se deja evaporar lentamente y después de 24 h se obtienen unos cristales rojos, los cuales se separan por filtración. El rendimiento es de 0.11 g (0.09 mmol) (65%). El análisis elemental para C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> es calc./exp.: C, 19.06/18.82 ; H, 3.84/3.71; N, 8.89/8.77%.

Para el compuesto **9** se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro Uv-Vis, se mide la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) en estado sólido, se realiza la difracción de rayos X de monocristal, los datos cristalográficos más importantes se resumen en la tabla III-6.

Tabla III-6 Resumen de datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto **9**.

Compuesto	<b>9</b>
Fórmula	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> Hg <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>8</sub>
M	1260.34
Color/Forma	Violeta/prismas
Dimensiones de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.64 x 0.40 x 0.36
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Z	2
Temperatura (K)	293(2)

$a$ (Å)	7.887(2)
$b$ (Å)	11.233(2)
$c$ (Å)	12.246(3)
$\alpha$ (deg)	71.17(2)
$\beta$ (deg)	75.26(2)
$\gamma$ (deg)	86.98(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	992.6(4)
$F(000)$	1156
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.109
Radiación	Mo- $K\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	8.942
Intervalo de colecta (°)	1.50 a 25.00
Intervalo de índices	$0 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 14$
Reflexiones colectadas	3734
Corrección por absorción	Psi-scans
Método de refinado	Matriz completa de mínimos cuadrados en $F^2$
Final $R$ índices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0619, wR_2 = 0.1581$
índices $R$ (todos los datos)	$R_1 = 0.0837, wR_2 = 0.1729$

### III-8 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O, **10**

Se disuelven 0.20 g (0.56 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en 5 mL de agua, se adicionan lentamente de 0.10 g (0.28 mmol) de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> previamente disuelto en 2 mL de agua destilada. La solución se agita vigorosamente durante 4 h. Se filtra el sólido café, se recristaliza de agua caliente, se enfría la solución en hielo y se induce la cristalización. Se filtran los cristales rojos del *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O. Se obtienen 0.11 g (0.13 mmol) (45 %). El análisis elemental para C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub> es calc./exp.: C, 26.74/27.02; H, 5.83/5.97; N, 12.47/12.24%.

Para el compuesto **10** se obtienen: el espectro de infrarrojo, y la difracción de rayos X de monocristal, los detalles de los datos cristalinos y condiciones experimentales se encuentran en la tabla III-7.

TablIII-7 Resumen de datos cristalográficos y condiciones experimentales para el compuesto **10**

Compuesto	<b>10</b>
Fórmula	$C_{20}H_{52}Cl_4Cr_4N_8O_9$
M	898.48
Color/Forma	Café-rojizo prismas
Dimensiones de cristal ( $mm^3$ )	0.24 x 0.26 x 0.32
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Z	2
Temperatura (K)	293(2)
$a$ (Å)	9.5527(15)
$b$ (Å)	9.7856(15)
$c$ (Å)	9.9665(15)
$\alpha$ (deg)	95.530(3)°.
$\beta$ (deg)	90.574(2)°.
$\gamma$ (deg)	96.337(3)°.
$V$ (Å <sup>3</sup> )	921.5(2)
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.684
Radiación	Mo-K $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.499
F(000)	484
Intervalo $\theta$ de colec. de datos (°)	2.05 to 25.00
Reflecciones colectadas	4480
Reflecciones independientes	3070 [R(int) = 0.0199]
Metodo de refinamiento	Matriz completa de minimos cuadrados en F2
Bondad del ajuste en F2	1.064

Índice final $R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0381$ , $wR_2 = 0.0934$
Índices $R$ (Todos los datos)	$R_1 = 0.0411$ , $wR_2 = 0.0956$

Nota: Colección de datos a 100 K.  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$  Fragmento esta desordenado sobre dos posiciones (50 % cada uno). Restricciones DFIX y DANG han sido aplicadas para las moléculas de agua.

### III-9 SÍNTESIS DEL COMPUESTO *trans-RSSR*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **12**

Se disuelven 0.1300 g (0.3626 mmol) del compuesto **1** en 30 mL de metanol, a esta solución se adicionan 10 mL de una solución acuosa de  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.0400 g, 0.1210 mmol), el cual fue previamente preparado. Esta mezcla es calentada a 40 °C con agitación vigorosa durante 3 h. La mezcla de reacción se deja estabilizar a temperatura ambiente y el precipitado se filtra al vacío y se lava con metanol hasta que el filtrado sea incoloro. Todo el filtrado se concentra a sequedad. Se obtiene un precipitado rosa-pálido, el cual es recristalizado de una mezcla agua-metanol (1:1). Se obtienen 0.0363 g (30%). El análisis elemental para  $\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{Cl}_6\text{Cr}_3\text{CoN}_{18}\text{O}_4$  es calc./exp.: C, 34.40/34.50; H, 6.42/6.37; N, 20.06/20.05%. Para el compuesto **12** se obtienen: el espectro de infrarrojo, el espectro Uv-Vis y se realiza el estudio de luminiscencia.

**APÉNDICE A:** Espectros de infrarrojo medio y lejano y espectros de Uv-Vis y diagramas de susceptibilidad magnética vs temperatura.

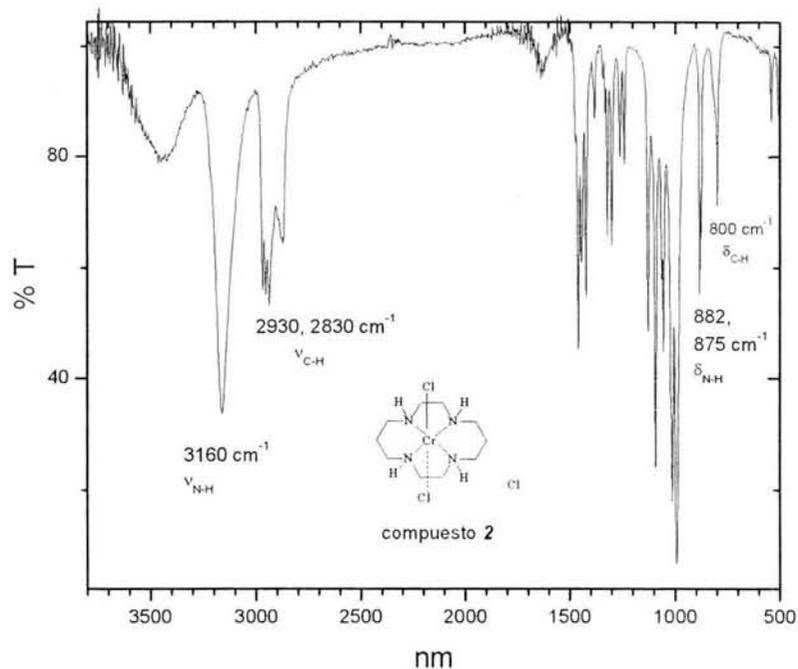


Figura II-1 Espectro de infrarrojo medio del compuesto **2** en pastilla de KBr

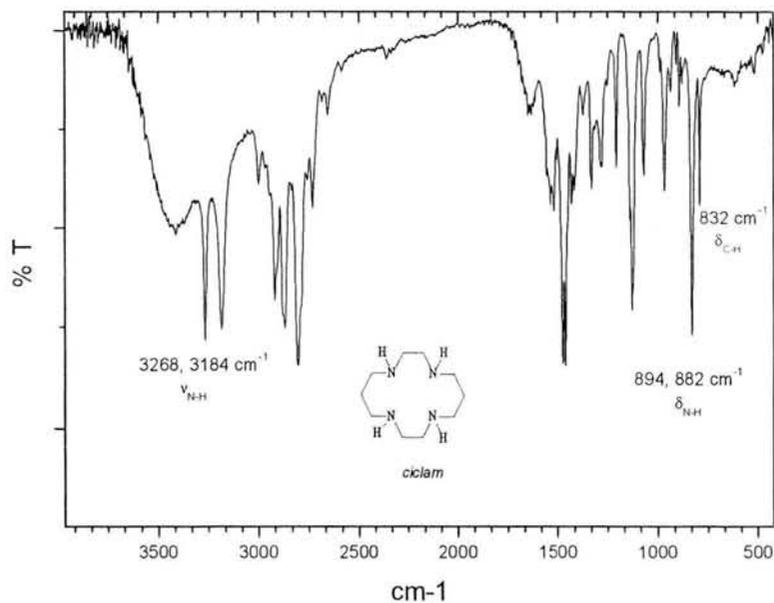


Figura II-2 Espectro de infrarrojo medio del *cyclam* en pastilla de KBr

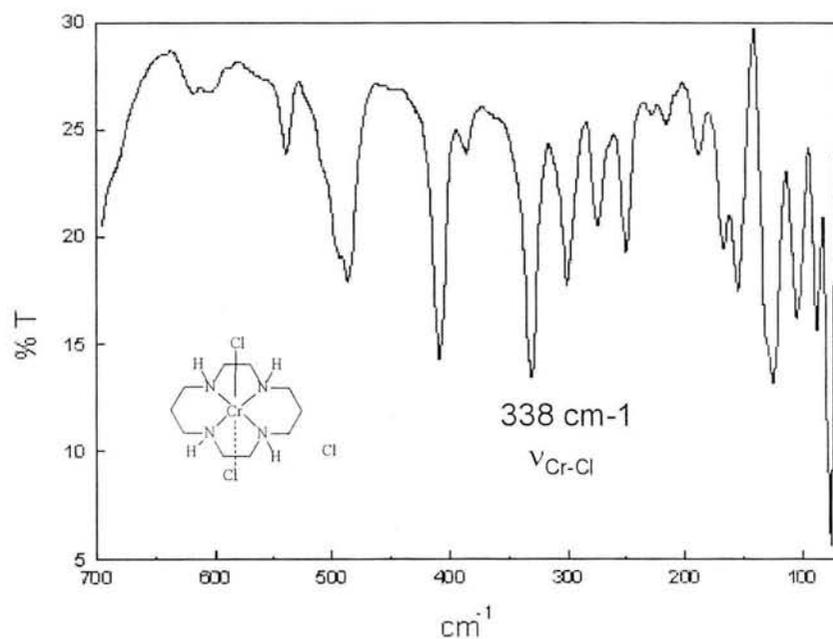


Figura II-3 Espectro de infrarrojo medio del compuesto **2** en pastilla de KBr

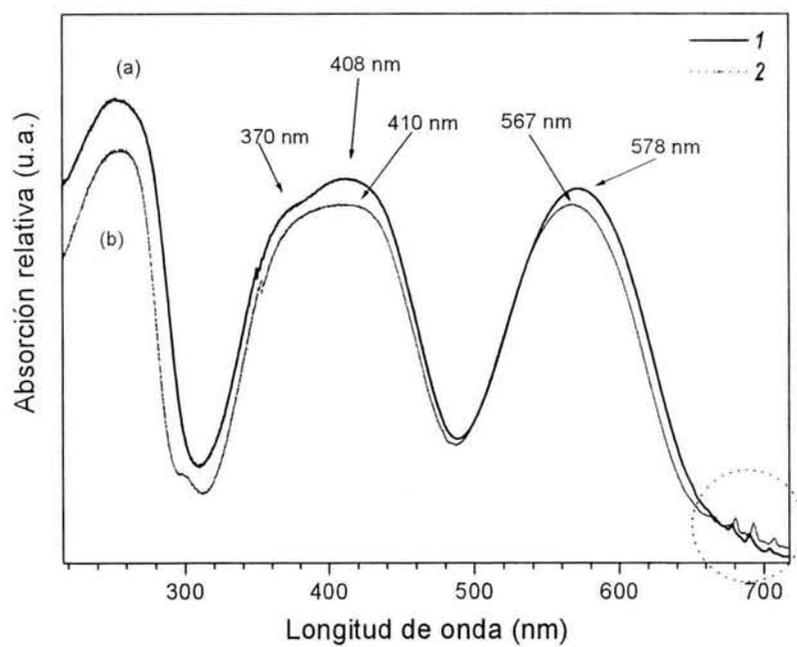


Figura II-4 Espectros de reflectancia difusa de los compuestos a) **1** y b) **2**, en pastilla de KBr

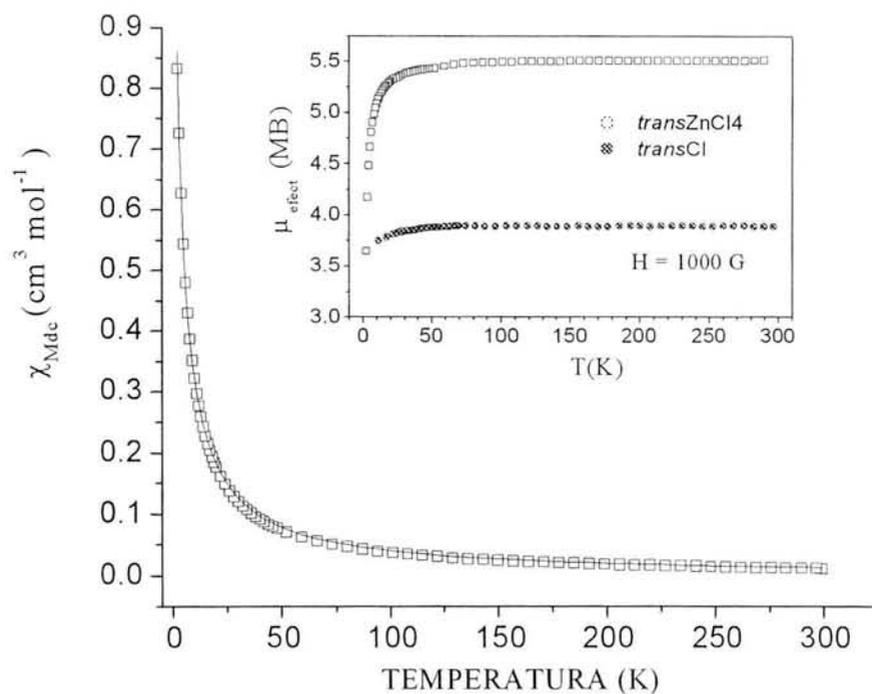


Figura II-14 Diagrama de  $\chi_M$  versus T para **1** y  $\mu_{\text{ef}}$  versus T para **1** y **2**.

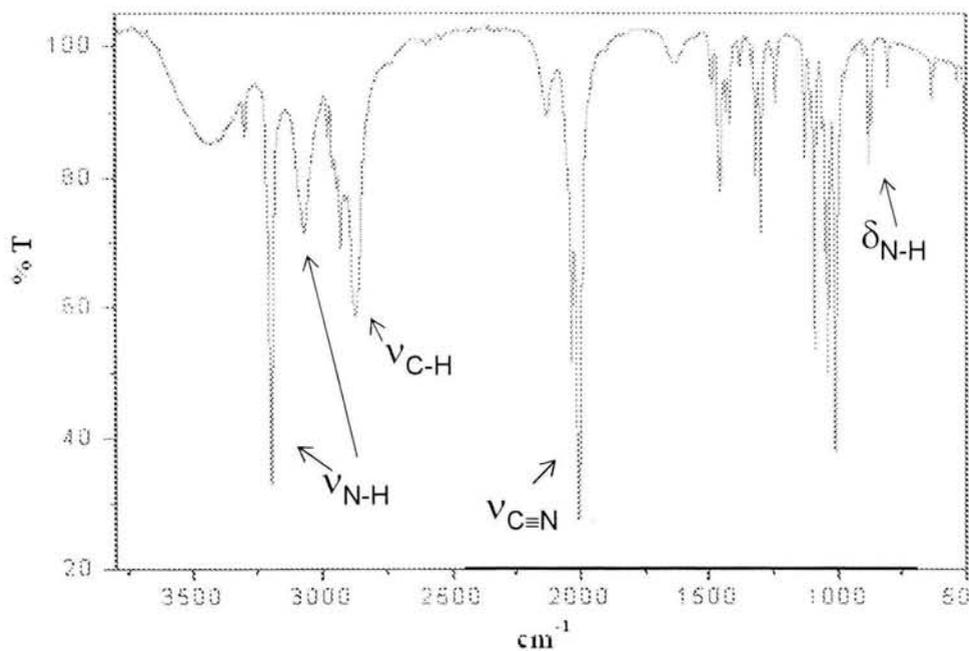


Figura II-22 Espectro de infrarrojo del compuesto **5** en pastilla de KBr a 300 K.

APÉNDICE B: Rayos X y tablas

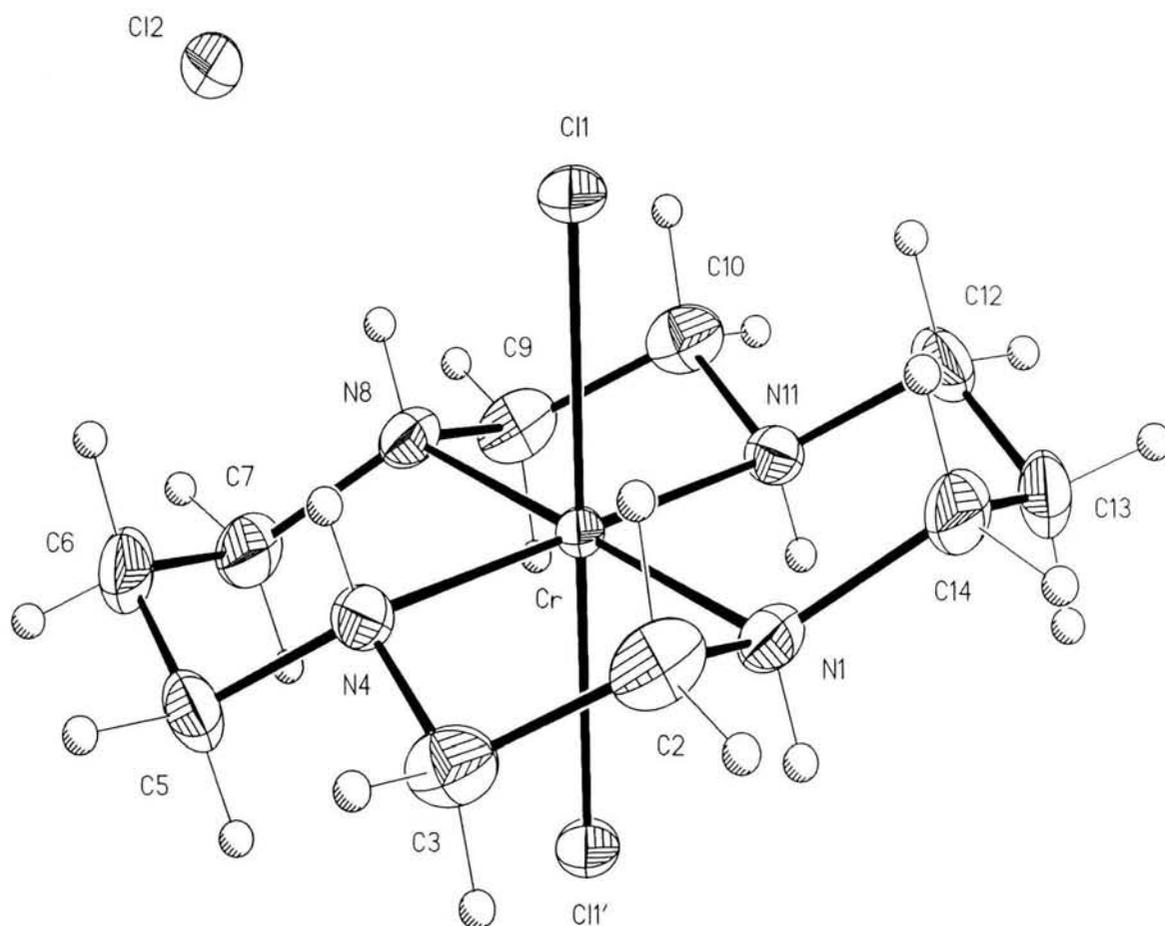


Figura II-8 Diagrama ORTEP de a) **2** mostrando la conformación [133133] y geometría de coordinación octaédrica distorsionada.

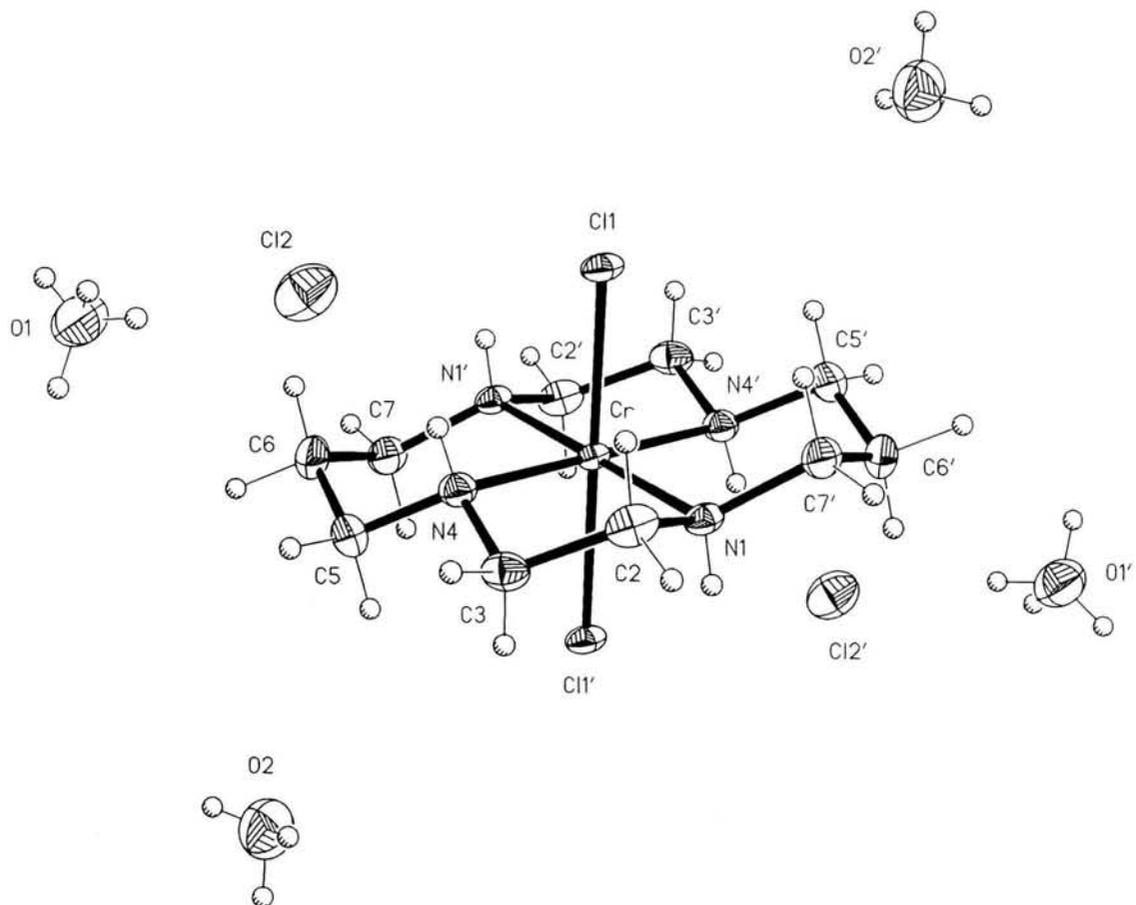


Figura II-8 Diagrama ORTEP de b) **3** mostrando la conformación [133133] y geometría de coordinación octaédrica distorsionada.

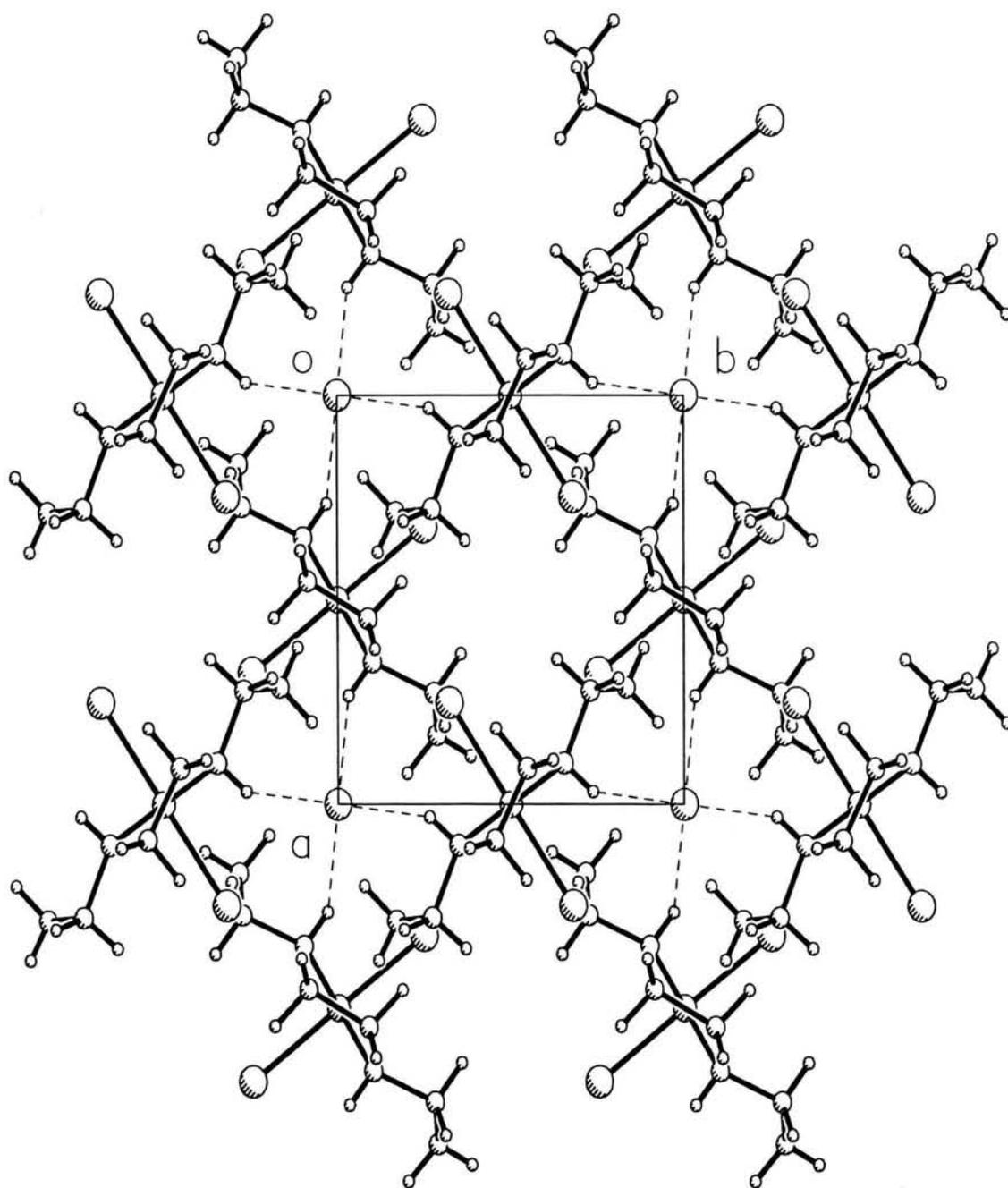


Figura II-9 Vista de la celda unitaria del compuesto **2** en la dirección cristalográfica *c*.

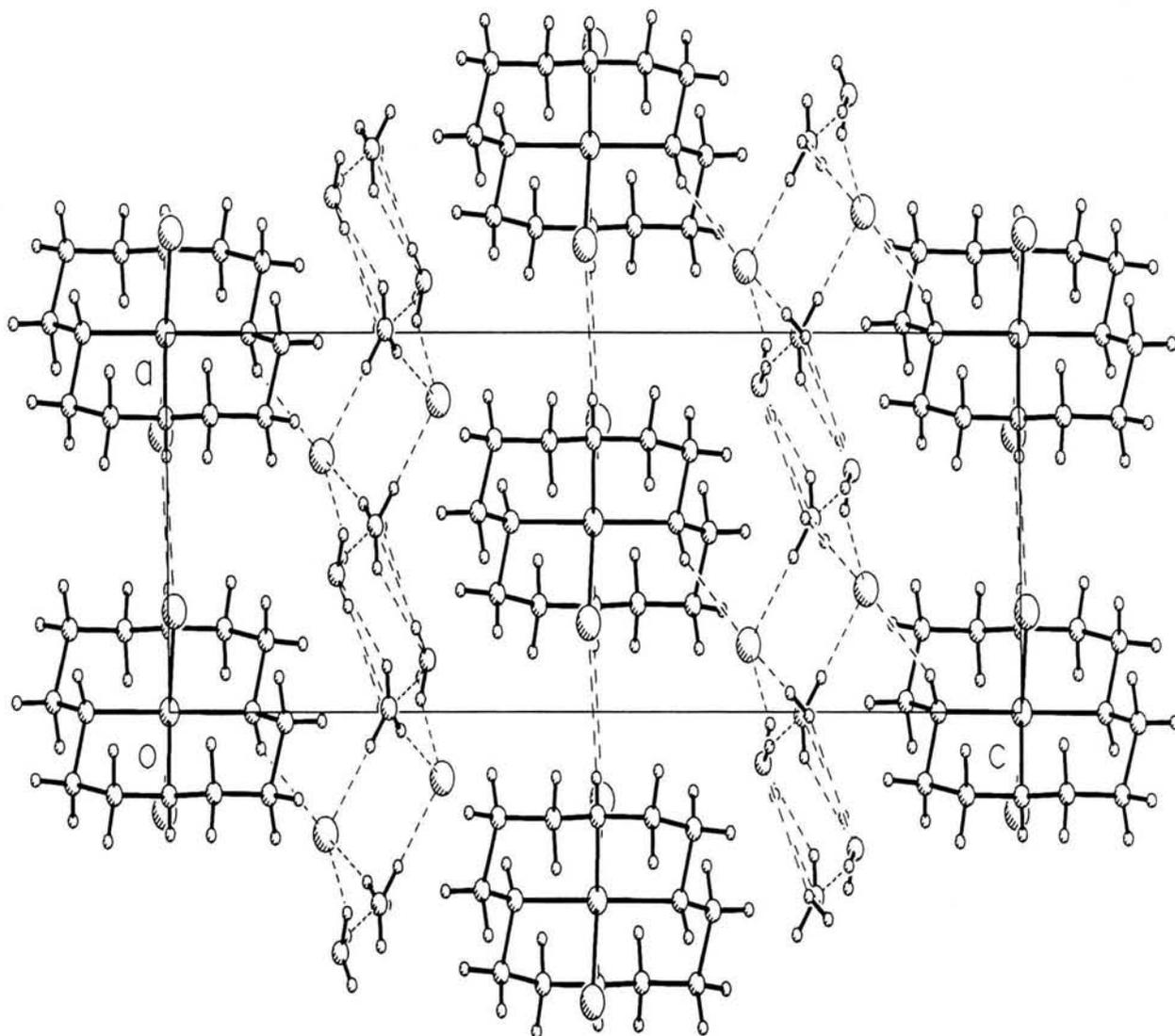


Figura II-9 Vista de la celda unitaria del compuesto **3** en la dirección cristalográfica  $a$ .

Tabla II-2 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para los compuestos **2** y **3**.

<b>2</b>		<b>3</b>	
Cr-N(1)	2.0610(1)	Cr-N(1)	2.061(3)
Cr-Cl(1)	2.3295(6)	Cr-N(4)	2.065(3)
N(1)-C(2)	1.485(3)	Cr-Cl(1)	2.3292(9)
N(1)-C(14)	1.487(3)	N(1)-C(2)	1.488(5)
C(2)-C(3)	1.511(4)	C(2)-C(3)	1.514(6)
C(3)-C(2) <sup>III</sup>	1.511(4)	C(3)-N(4)	1.492(4)
C(14)-C(14) <sup>II</sup>	1.514(6)	N(4)-C(5)	1.482(5)
		C(5)-C(6)	1.514(6)
		C(6)-C(7)	1.524(7)
		N(1)-C(7) <sup>I</sup>	1.481(5)
N(1) <sup>II</sup> -Cr-N(1)	85.14(10)	N(1)-Cr-N(4)	85.32(12)
N(1) <sup>III</sup> -Cr-N(1)	94.86(10)	N(1)-Cr-Cl(1)	92.04(8)
N(1)-Cr-Cl(1)	91.70(5)	N(4)-Cr-Cl(1)	88.73(8)
N(1) <sup>II</sup> -Cr-Cl(1)	88.30(5)	N(1)-Cr-N(4) <sup>I</sup>	94.68(12)
N(1)-Cr-N(1) <sup>IV</sup>	180.0	N(1)-Cr-Cl(1) <sup>I</sup>	87.96(8)
Cl(1)-Cr-Cl(1) <sup>IV</sup>	180.0	N(4)-Cr-Cl(1) <sup>I</sup>	91.27(8)
C(2)-N(1)-Cr	116.32(15)	N(4) <sup>I</sup> -Cr-N(4)	180.0
C(14)-N(1)-Cr	106.39(13)	Cl(1) <sup>I</sup> -Cr-Cl(1)	180.0
N(1)-C(2)-C(3)	111.7(2)	C(2)-N(1)-Cr	106.8(2)
C(2)-C(3)-C(2) <sup>III</sup>	117.1(3)	N(1)-C(2)-C(3)	108.8(3)
N(1)-C(14)-C(14) <sup>II</sup>	108.12(16)	N(4)-C(3)-C(2)	108.7(3)
N(1) <sup>II</sup> -Cr-N(1)	85.14(10)	C(5)-N(4)-Cr	116.7(2)
N(1) <sup>III</sup> -Cr-N(1)	94.86(10)	C(3)-N(4)-Cr	106.3(2)
N(1)-Cr-Cl(1)	91.70(5)	N(4)-C(5)-C(6)	111.8(3)
N(1) <sup>II</sup> -Cr-Cl(1)	88.30(5)	C(5)-C(6)-C(7)	116.9(3)
N(1)-Cr-N(1) <sup>IV</sup>	180.0	C(7) <sup>I</sup> -N(1)-Cr	116.8(2)
Cl(1)-Cr-Cl(1) <sup>IV</sup>	180.0	C(7) <sup>I</sup> -N(1)-C(2)	114.0(3)
C(2)-N(1)-C(14)	113.4(2)	N(1) <sup>I</sup> -C(7)-C(6)	111.5(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

<sup>I</sup> -x+1, -y, -z+1;      <sup>II</sup> -x+1, -y, z;      <sup>III</sup> x, y, -z;      <sup>IV</sup> -x+1, -y, -z.

Tabla II-3a Interacciones de puente de hidrógeno encontradas para **2**

D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
0.83(3)	2.70(3)	3.3398(16)	135(2)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y, -z

D = átomo donador de nitrógeno, H = hidrógeno, A = anion = Cl<sup>-</sup>

Tabla II-3b Interacciones de puente de hidrógeno encontradas para **3**

D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)	D-H...A
0.77(5)	2.65(5)	3.055(3)	115(4)	N1-H1...Cl1#1
0.77(5)	2.71(4)	3.317(3)	136(4)	N1-H1...Cl1#2
0.81(5)	2.49(5)	3.241(3)	155(5)	N4-H4...Cl2
0.84(4)	2.24(5)	3.080(6)	172(8)	O1-H11...Cl2
0.78(5)	2.38(8)	2.805(7)	116(8)	O1-H12...O2#3
0.82(5)	2.14(5)	2.939(5)	165(11)	O1-H13...Cl2#4
0.84(4)	2.24(5)	3.080(6)	172(8)	O1-H11...Cl2
0.82(3)	2.30(5)	3.026(6)	147(6)	O2-H21...Cl2#5
0.82(4)	2.22(4)	3.035(8)	168(8)	O2-H22...O1#2
0.80(4)	2.07(6)	2.805(7)	153(9)	O2-H23...O1#4

D = átomo donador de nitrógeno, H = átomo de hidrógeno, A = donador = Cl<sup>-</sup>

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1, -y, -z+1; #2 x+1, y, z; #3 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; #4 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2; #5 x+1, y-1, z

Tabla II-5 Interacciones de puente de hidrógeno encontradas para *1*

D-H	H <sup>⋯</sup> A	D <sup>⋯</sup> A	<(DHA)	D-H	A
0.72(5)	2.73(4)	3.074(3)	112(4)	N1-H1	Cl2_#1
0.85(4)	2.54(4)	3.292(3)	148(3)	N4-H4	Cl1_#2

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes

#1  $-x+1, -y+1, -z$  #2  $-x+1/2, -y+1/2, z$

Tabla II-6 Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace para el **5**

Cr(1)-N(1)	2.060 (3)	Cr(1)-N(11)	2.061 (3)
Cr(1)-N(8)	2.061 (3)	Cr(1)-N(4)	2.067 (3)
Cr(1)-Cl(2)	2.332 (11)	Cr(1)-Cl(1)	2.339 (11)
C(10)-N(11)	1.482 (6)	N(11)-C(12)	1.491 (6)
C(12)-C(13)	1.514 (7)	C(13)-C(14)	1.528 (7)
Cr(2)-N(18)	2.063 (3)	Cr(2)-N(18)#1	2.063 (3)
Cr(2)-Cl(3)#1	2.330 (10)	Cr(2)-Cl(3)	2.330 (10)
Cr(3)-C(22)	2.077 (4)	Cr(3)-C(22)#2	2.077 (4)
C(22)-N(23)	1.138 (6)	C(24)-N(25)	1.140 (6)
N(1)-Cr(1)-N(11)	94.72 (14)	N(1)-Cr(1)-N(8)	179.57 (14)
N(11)-Cr(1)-N(8)	85.19 (14)	N(1)-Cr(1)-N(4)	85.45 (14)
N(11)-Cr(1)-N(4)	179.81 (15)	N(8)-Cr(1)-N(4)	94.64 (14)
N(1)-Cr(1)-Cl(2)	88.90 (10)	N(11)-Cr(1)-Cl(2)	88.90 (10)
N(8)-Cr(1)-Cl(2)	91.51 (10)	N(4)-Cr(1)-Cl(2)	91.02 (10)
Cl(2)-Cr(1)-Cl(1)	179.33 (4)	C(14)-N(1)-C(2)	113.50 (3)
C(14)-N(1)-Cr(1)	117.1 (3)	C(2)-N(1)-Cr(1)	106.5 (3)
N(15)-Cr(2)-N(18)	85.89 (14)	N(15)#1-Cr(2)-N(18)	94.41 (14)
N(15)-Cr(2)-N(18)#1	94.41 (14)	N(15)#1-Cr(2)-N(18)#1	85.59 (14)
N(18)-Cr(2)-N(18)#1	180.0	N(15)-Cr(2)-Cl(3)#1	91.69 (10)
N(15)#1-Cr(2)-Cl(3)#1	88.31 (10)	N(18)-Cr(2)-Cl(3)#1	89.04 (9)
N(18)#1-Cr(2)-Cl(3)	90.96 (9)	N(15)-Cr(2)-Cl(3)	88.31 (10)

N(15)#1-Cr(2)-Cl(3)	91.69 (10)	N(18)-Cr(2)-Cl(3)	90.96 (9)
N(18)#1-Cr(2)-Cl(3)	89.04 (9)	Cl(3)#1-Cr(2)-Cl(3)	180.0
C(24)#2-Cr(3)-C(26)#2	89.78 (16)	C(24)-Cr(3)-C(26)#2	90.22 (16)
C(24)#2-Cr(3)-C(26)	90.22 (16)	C(24)-Cr(3)-C(26)	89.78 (16)
C(26)#2-Cr(3)-C(26)	180.0	C(24)#2-Cr(3)-C(22)	90.96 (17)
C(24)-Cr(3)-C(22)	89.04 (17)	C(26)#2-Cr(3)-C(22)	90.15 (15)
C(26)-Cr(3)-C(22)	89.85 (15)	C(24)#2-Cr(3)-C(22)#2	89.04 (17)
C(24)-Cr(3)-C(22)#2	90.96 (17)	C(26)#2-Cr(3)-C(22)#2	89.85 (15)
C(26)-Cr(3)-C(22)#2	90.15 (15)	C(22)-Cr(3)-C(22)#2	180.0

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+2, -y, -z+2      #2 -x+2, -y, -z+1

Tabla II-7 Enlaces de hidrógeno para el 5

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...N(27)	0.86(6)	2.29(7)	3.077(5)	153(6)
N(4)-H(4)...Cl(1)	0.79(6)	2.71(6)	3.076(3)	111(5)
N(4)-H(4)...Cl(1)	0.79(6)	2.75(6)	3.419(3)	145(6)
N(8)-H(8)...O(34)	0.81(6)	2.21(7)	2.968(7)	155(6)
N(8)-H(8)...Cl(1)	0.81(6)	2.68(6)	3.076(4)	112(5)
N(11)-H(11)...O(28)	0.91(6)	2.11(6)	2.981(5)	161(5)
N(15)-H(15)...O(28)	0.78(6)	2.34(7)	3.019(6)	147(6)
N(18)-H(18)...N(27)	0.79(6)	2.33(6)	3.019(5)	146(6)
N(18)-H(18)...Cl(3)	0.79(6)	2.69(6)	3.086(4)	113(5)
O(30)-H(30A)...N(23)	0.73(4)	2.65(5)	3.322(7)	154(7)
O(30)-H(30B)...Cl(3)	1.08(6)	2.26(6)	3.298(5)	161(5)
O(31)-H(31A)...N(23)	0.95(7)	1.88(7)	2.798(6)	163(6)
O(31)-H(31B)...Cl(2)	0.78(4)	2.62(5)	3.330(5)	153(6)
O(32)-H(32A)...N(25)	0.93(6)	2.09(7)	2.830(7)	135(5)
O(32)-H(32B)...N(25)	0.89(7)	2.08(7)	2.945(7)	167(6)
O(33)-H(33A)...O(31)	0.94(7)	2.00(7)	2.946(11)	177(6)

O(33)-H(33B)···O(31)	0.82(4)	2.28(6)	2.937(11)	137(8)
O(34)-H(34A)···O(32)	1.03(4)	1.77(5)	2.741(9)	155(6)
O(34)-H(34B)···O(33)	1.08(4)	2.12(5)	3.157(12)	161(5)

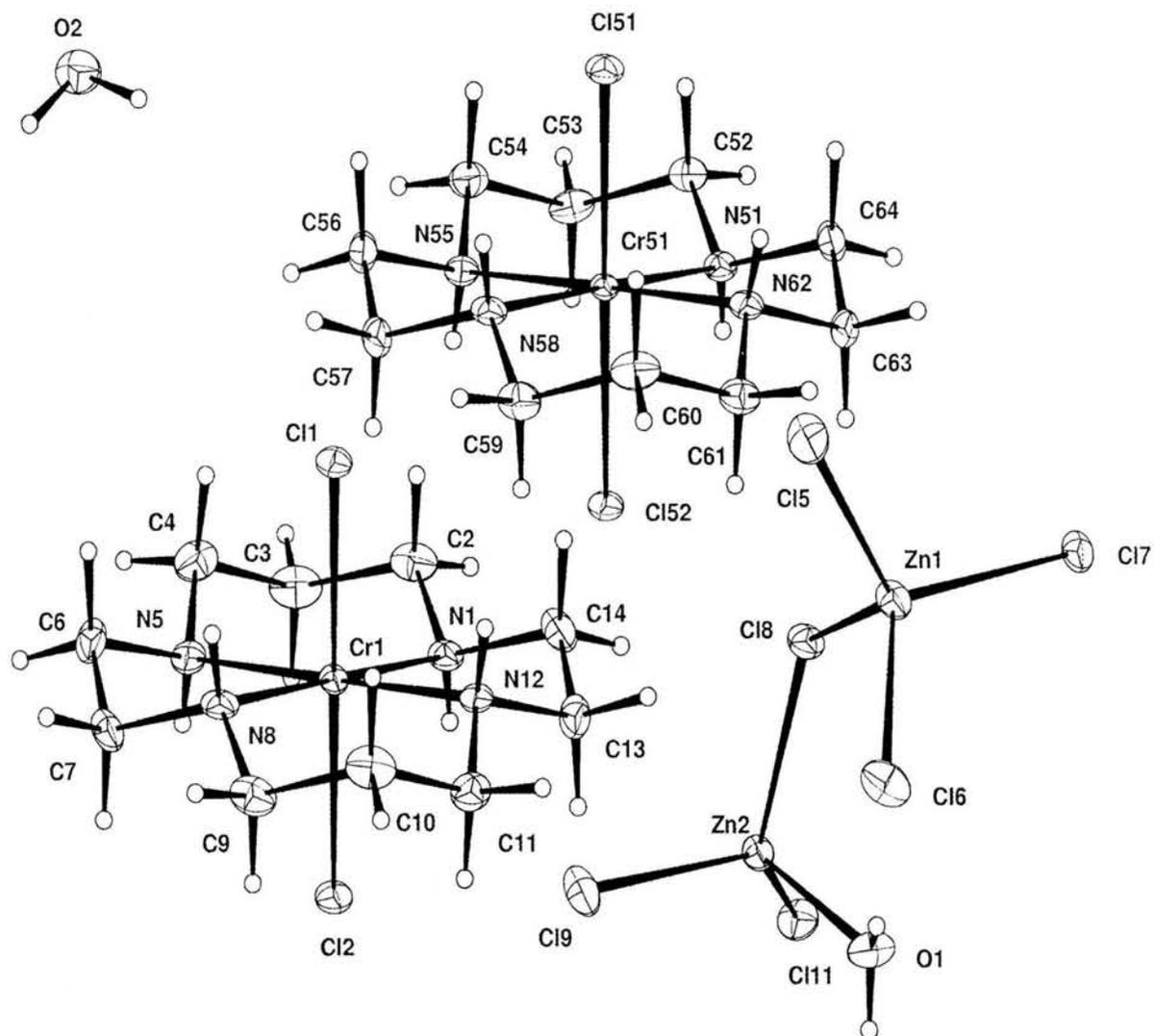


Figura II-31a Vista en perspectiva del compuesto 6.

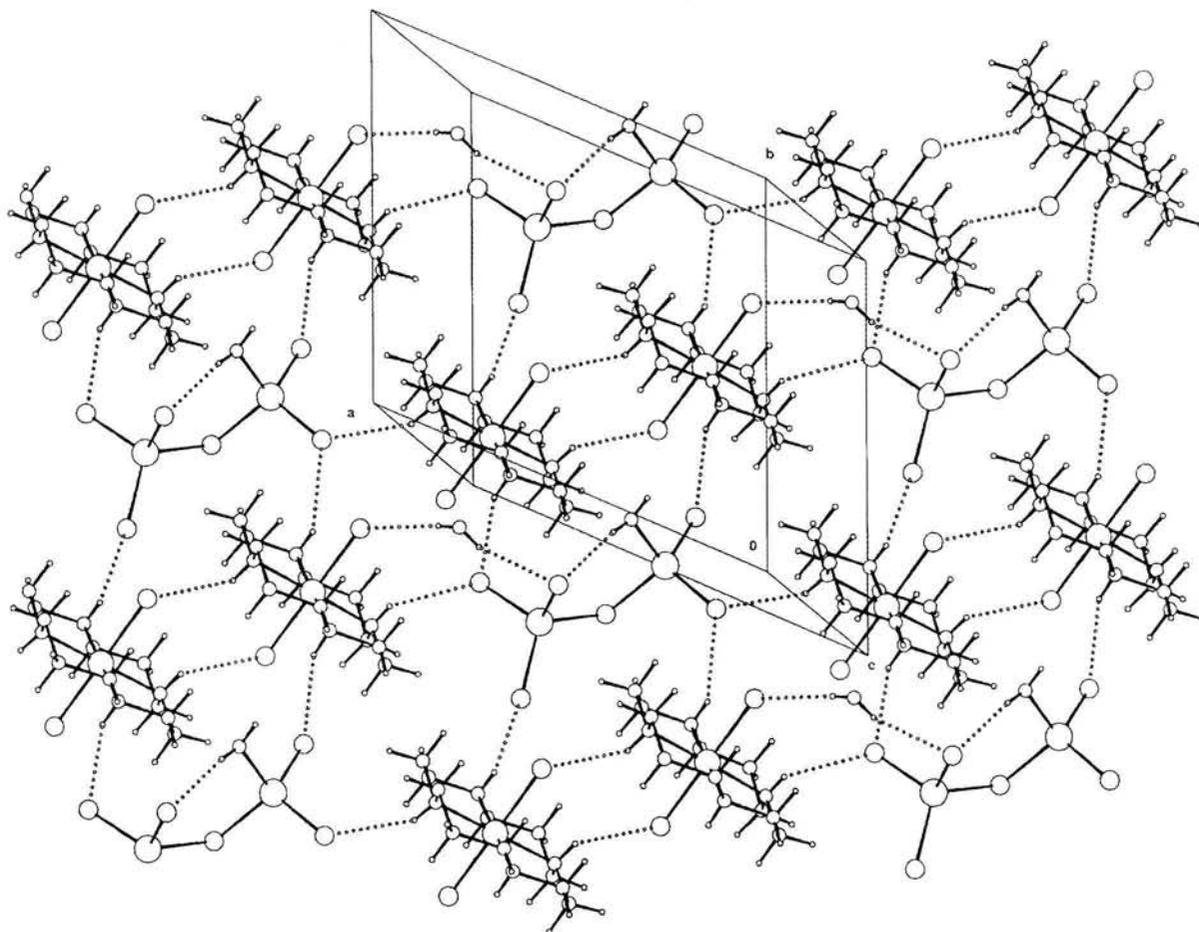


Figura II-31b Empaquetamiento cristalino y puentes de hidrógeno, en el arreglo supramolecular de la estructura cristalina de *trans*-Zn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

Tabla II-9 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para el, 6.

Cr1 N12	2.057(3)	Cr51 C151	2.3156(10)
Cr1 N1	2.057(3)	Cr51 C152	2.3408(10)
Cr1 N5	2.061(3)	N51 C52	1.479(4)
Cr1 N8	2.063(3)	N51 C64	1.481(4)
Cr1 C11	2.3224(10)	N55 C56	1.484(4)
Cr1 C12	2.3284(10)	N55 C54	1.486(4)
Cr51 N58	2.050(3)	Zn2 O1	1.991(3)
Cr51 N55	2.057(3)	Zn2 C111	2.2238(9)
Cr51 N62	2.059(3)	Zn2 C19	2.2242(9)
Cr51 N51	2.060(3)	Zn2 C18	2.3189(10)
N12 Cr1 N1	85.27(11)	N12 Cr1 N5	178.81(13)
N1 Cr1 N5	95.12(12)	C6 N5 Cr1	107.3(2)
N12 Cr1 N8	94.81(11)	C9 N8 C7	114.1(3)
N1 Cr1 N8	179.82(12)	C9 N8 Cr1	117.1(2)
N5 Cr1 N8	84.80(12)	C7 N8 Cr1	106.4(2)
N12 Cr1 C11	88.60(9)	C11 N12 C13	114.4(3)
N1 Cr1 C11	91.73(9)	C11 N12 Cr1	116.8(2)
N5 Cr1 C11	90.26(9)	C13 N12 Cr1	106.7(2)
N8 Cr1 C11	88.43(9)	N1 C2 C3	112.4(3)
N12 Cr1 C12	91.13(9)	C2 C3 C4	115.7(3)
N1 Cr1 C12	88.62(9)	N5 C4 C3	111.8(3)
N5 Cr1 C12	90.00(9)	N5 C6 C7	108.2(3)
N8 Cr1 C12	91.22(9)	N8 C7 C6	108.5(3)
C11 Cr1 C12	179.54(4)	N8 C9 C10	112.2(3)

Tabla II-14 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para 7

Cr-N(4)	2.056(4)
Cr-N(8)	2.066(4)
Cr-Cl(1)	2.3296(13)
N(1)-C(14)	1.485(6)
C(2)-C(3)	1.506(7)
N(4)-C(5)	1.493(6)
C(6)-C(7)	1.513(8)
N(8)-C(9)	1.488(6)
C(10)-N(11)	1.488(7)
C(12)-C(13)	1.529(8)
N(4)-Cr-N(11)	179.59(17)
N(11)-Cr-N(8)	85.38(18)
N(11)-Cr-N(1)	95.39(17)
N(4)-Cr-Cl(1)	92.09(12)
N(8)-Cr-Cl(1)	91.76(13)
N(4)-Cr-Cl(2)	88.67(12)
N(8)-Cr-Cl(2)	88.46(13)
Cl(1)-Cr-Cl(2)	179.19(5)
C(14)-N(1)-Cr	116.5(3)
N(1)-C(2)-C(3)	108.6(4)
C(5)-N(4)-C(3)	114.0(4)
C(3)-N(4)-Cr	107.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)	116.6(5)
C(9)-N(8)-C(7)	113.9(4)
C(7)-N(8)-Cr	116.4(3)
N(11)-C(10)-C(9)	108.7(4)
C(12)-N(11)-Cr	117.4(3)
N(11)-C(12)-C(13)	111.8(4)
N(1)-C(14)-C(13)	112.6(4)

Tabla II-15 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para el *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>O, **8**.

Cr-N(1)	2.058(4)	Cr-N(4)	2.064(4)
Cr-N(8)	2.064(4)	Cr-Cl(2)	2.3109(12)
Cd-Cl(5)	2.4248(12)	Cd-Cl(3)	2.4536(12)
Cd-Cl(4)	2.5034(12)	Cd-O(1)	2.538(5)
Cd-Cl(4)	2.7593(12)	Cr-N(11)	2.058(4)
Cr-Cl(1)	2.3406(12)	Cl(4)-Cd(1)	2.7593
C(12)-C(13)	1.539(8)	C(13)-C(14)	1.520(8)
Cl(5)-Cd-Cl(3)	117.20(4)	Cl(5)-Cd-Cl(4)	116.63(4)
Cl(3)-Cd-Cl(4)	125.34(4)	Cl(5)-Cd-O(1)	92.50(14)
Cl(3)-Cd-O(1)	86.59(14)	Cl(4)-Cd-O(1)	82.34(14)
Cl(5)-Cd-Cl(4)	97.89(4)	Cl(3)-Cd-Cl(4)	98.19(4)
Cl(4)-Cd-Cl(4)	83.28(4)	O(1)-Cd-Cl(4)	164.95
N(11)-Cr-N(1)	95.94(16)	N(11)-Cr-N(4)	178.19(16)
N(1)-Cr-N(4)	85.66(15)	N(11)-Cr-N(8)	85.66(16)
N(1)-Cr-N(8)	178.35(16)	N(4)-Cr-N(8)	92.73(16)
N(11)-Cr-Cl(2)	90.77(12)	N(1)-Cr-Cl(2)	91.17(12)
N(4)-Cr-Cl(2)	88.34(11)	N(8)-Cr-Cl(2)	88.42(11)
N(11)-Cr-Cl(1)	87.64(12)	N(1)-Cr-Cl(1)	87.60(12)
N(4)-Cr-Cl(1)	93.29(11)	N(8)-Cr-Cl(1)	92.85(11)
Cl(2)-Cr-Cl(1)	177.88(5)	Cd-Cl(4)-Cd(1)	96.72(4)
C(10)-N(11)-Cr	106.7(3)	N(11)-C(12)-C(13)	111.5(4)

Tabla II-18 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para **9**.

Cr-N(1)	2.077(11)	Cr-N(4)	2.066(11)
Cr-N(8)	2.063(11)	Cr-N(11)	2.045(10)
Cr-Cl(1)	2.315(3)	Cr-Cl(2)	2.339(3)
Hg-Cl(4)	2.379(4)	Hg-Cl(3)	2.414(4)
Hg-Cl(5)	2.499(4)	Hg-Cl(5)#1	2.658(4)
Cl(5)-Hg#1	2.658(4)	C(10)-N(11)	1.48(2)
N(11)-Cr-N(8)	85.7(5)	N(11)-Cr-N(4)	179.3(5)
N(8)-Cr-N(4)	94.7(5)	N(11)-Cr-N(1)	95.0(5)
N(1)-Cr-N(8)	178.7(4)	N(4)-Cr-N(1)	84.5(5)
N(11)-Cr-Cl(1)	89.0(3)	N(8)-Cr-Cl(1)	91.8(3)
N(4)-Cr-Cl(1)	91.5(3)	N(1)-Cr-Cl(1)	89.2(3)
N(11)-Cr-Cl(2)	91.4(3)	N(8)-Cr-Cl(2)	88.3(3)
N(4)-Cr-Cl(2)	88.0(3)	N(1)-Cr-Cl(2)	90.6(3)
Cl(1)-Cr-Cl(2)	179.53(14)	C(14)-N(1)-C(2)	116.3(12)
C(12)-N(11)-Cr	117.7(10)	C(10)-N(11)-Cr	106.5(10)
N(11)-C(12)-C(13)	112.2(14)	C(14)-C(13)-C(12)	115.4(13)
N(1)-C(4)-C(13)	112.3(13)	Cl(4)-Hg-Cl(3)	111.84(16)
Cl(4)-Hg-Cl(5)	123.9(2)	Cl(3)-Hg-Cl(5)	113.22(17)
Cl(4)-Hg-Cl(5)#1	107.67(19)	Cl(3)-Hg-Cl(5)#1	110.11(17)
Cl(5)-Hg-Cl(5)#1	86.26(13)	Hg-Cl(5)-Hg#1	93.74(13)

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes  
 #1 -x+1, -y+2, -z

Tabla II-20 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para **10**.

Cr(1)-N(4)#1	2.067(3)	Cr(51)-Cl(51)	2.3180(8)
Cr(1)-N(4)	2.067(3)	N(51)-C(56)	1.477(4)
Cr(1)-N(1)#1	2.067(3)	N(51)-C(52)	1.489(4)
Cr(1)-N(1)	2.067(3)	N(54)-C(55)	1.487(5)
Cr(1)-Cl(1)#1	2.3250(8)	N(54)-C(53)	1.491(4)
Cr(1)-Cl(1)	2.3250(8)	C(52)-C(53)	1.515(5)
Cr(51)-N(54)#2	2.056(3)	Cr(3)-O(4A)	1.652(5)
Cr(51)-N(54)	2.056(3)	Cr(3)-O(1)	1.770(4)
Cr(51)-N(51)#2	2.068(3)	Cr(3)-O(1)#3	1.807(4)
Cr(51)-N(51)	2.068(3)	O(1)-O(1)#3	1.359(9)
Cr(51)-Cl(51)#2	2.3180(8)	O(1)-Cr(3)#3	1.807(4)
N(4)#1-Cr(1)-N(4)	180.0	C(56)-N(51)-Cr(51)	116.8(2)
N(4)#1-Cr(1)-N(1)#1	85.27(10)	C(52)-N(51)-Cr(51)	106.37(19)
N(4)-Cr(1)-N(1)#1	94.73(10)	C(55)-N(54)-C(53)	113.5(3)
N(1)#1-Cr(1)-N(1)	180.00(5)	N(51)-C(52)-C(53)	108.3(3)
N(4)#1-Cr(1)-Cl(1)#1	91.42(8)	N(54)-C(53)-C(52)	108.9(3)
N(4)-Cr(1)-Cl(1)#1	88.58(8)	N(54)-C(55)-C(57)#2	112.0(3)
N(1)#1-Cr(1)-Cl(1)#1	88.62(8)	N(51)-C(56)-C(57)	112.0(3)
N(1)-Cr(1)-Cl(1)#1	91.38(8)	C(56)-C(57)-C(55)#2	115.7(3)
N(4)#1-Cr(1)-Cl(1)	88.58(8)	O(3A)-Cr(3)-O(4B)	172.6(3)



## Note

Magnetic and optical properties of  
*trans*-*RSSR*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>  
(cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) attributed to  
counterion via hydrogen bonding

Marcos Flores-Alamo <sup>a</sup>, Martha E. Sosa-Torres <sup>a,\*</sup>, Alejandro Solano-Peralta <sup>a</sup>,  
Roberto Escudero <sup>b</sup>, Rubén A. Toscano <sup>c</sup>, Miguel Castro <sup>a</sup>, Enrique Camarillo <sup>d</sup>,  
José M. Hernández <sup>d</sup>, Héctor Murrieta <sup>d</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

<sup>c</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

<sup>d</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

Received 25 February 2004; accepted 26 June 2004

---

**Abstract**

This is the first reported example of a photochromic property presented by the change of a counterion in a coordination compound: the colour of the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> (**1**) is dark green while the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl (**2**) is a reddish purple. The dark green colour of **1** under a fluorescent lamp changes to a deep purple when it is irradiated with an incandescent lamp; when the latter light is turned off, the dark green colour reappears instantaneously, this being a reversible process. Besides, the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of these polycrystalline samples show a very broad isotropic peak centred at  $g = 1.995$  for **1** and for **2** a rhombic one at  $g = 4.309, 3.107$  and  $1.223$ . Their molar magnetic susceptibilities,  $\chi_{Mdc}$ , against temperature (2–300 K) follow Curie Weiss behaviour. For **1**, a low antiferromagnetic coupling ( $\theta = -2.78$  K) in the solid state was found as it approaches 2 K, while for **2**, there was found a smaller antiferromagnetic coupling ( $\theta = -0.40$  K). From the luminescence studies at 17 K, the lifetime for **1** was found to be twice that for **2**. The crystal and molecular structure of **2** were determined and discussed. Compounds **1** and **2** show the same *trans*-*RSSR* configuration with different hydrogen bonding networks. In **1** the supramolecular array includes intermolecular interactions in which the chromium atoms interact through the zinc atom of the tetrachlorozincate counterion via hydrogen bonding with the extraordinary consequence of showing the previously described physical properties. This has been supported by theoretical calculations, in which it is clearly observed that the HOMO orbital of **1** is a highly delocalised molecular orbital among Cr(III)···Zn(II)···Cr(III), thus giving even more evidence for the strong Cr(III)–Cr(III) interaction through the ZnCl<sub>4</sub> moiety via hydrogen bonding.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Chromium(III); Macrocycles; Zn(II); Supramolecular array; Hydrogen bonding; Luminescence; Energy transfer; Magnetic properties; Density functional theoretical calculations

---

\* Corresponding author. Tel.: +52-55-5622-3808; fax: +52-55-5616-2010.

E-mail address: [mest@servidor.unam.mx](mailto:mest@servidor.unam.mx) (M.E. Sosa-Torres).

## 1. Introduction

New photoactive compounds with special optical and magnetic properties [1] are becoming very important since they might have electronic, electrochemical, photochemical and/or photophysical properties that could serve as a guide in the design of molecular devices. Apart from the interest in the structural and stereochemical aspects [2] as well as the kinetics [3] of octahedral chromium complexes, there has been a growing interest in their photochemical and photophysical properties [4–6]. A counterion effect on the change of colour of the  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  cation has recently been reported. Differences found in the Cr–N–O distances were attributed to the change of the hydrogen bonding strength between the cation and anion, giving rise to different colours of the compounds [7].

The crystal and molecular structure of the dark green *trans*-RSSR- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]_2\text{ZnCl}_4$  (**1**) and the deep purple *trans*-RSSR- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]\text{NO}_3$  (**3**) complexes [8] have previously been reported. Despite the similarities between their molecular and crystal structures, they differ dramatically in their optical properties. The *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$  (**2**) behaves very similarly to **3**.

In order to understand the origin of these differences a structural, magnetic and optical study on complexes **1** and **2** was carried out. Thus, this paper describes the molecular structure, hydrogen bonding interactions, electron paramagnetic spectroscopy and molar magnetic susceptibility as a function of temperature, absorption and emission spectra and lifetimes in the solid state for compounds **1** and **2**. The molecular structure of compound **2** is thus described for the first time. Besides a theoretical density functional calculation of all-electron type at the local spin density level was performed for compounds **1** and **3**, the results being discussed in terms of the observed phenomenon.

## 2. Experimental

### 2.1. Syntheses

*trans*-RSSR- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]_2\text{ZnCl}_4$  (**1**) was prepared as published [8]. *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$  (**2**) was prepared by a slight modification of the reported technique [3c]. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_8\text{Cr}_2\text{N}_8\text{Zn}$  (**1**): C, 28.14; H, 5.67; N, 13.30; Cl, 33.22. Found: C, 28.30; H, 5.54; N, 13.17; Cl, 33.81%. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{CrN}_4$  (**2**): C, 33.49; H, 6.74; N, 15.62; Cl, 29.61. Found: C, 33.73; H, 6.89; N, 15.54; Cl, 29.57%.

### 2.2. Single-crystal X-ray diffraction

A single crystal of **2** was attached to a thin glass fibre using epoxy resin. The data collection and structure

refinement followed a routine procedure. The structure was solved using SIR-97 [9] and refined using SHELXL-97 [10]. Summary of crystallographic data and experimental conditions are listed in Table 1.

### 2.3. Magnetic susceptibility measurements

These measurements were obtained by using a Magnetic Faraday Balance at 300 K. Diamagnetic corrections were made by using Pascal's constants and the set-up was calibrated with  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  as standard. A SQUID MPMS-5 Quantum Design Magnetometer was used for measuring the magnetic susceptibility as a function of temperature (2–300 K).

### 2.4. EPR measurements

These measurements were carried out on polycrystalline samples at X-band on a Jeol JES-TE 300 spectrometer operating at a 100 kHz modulation of the magnetic field and equipped with an X-band low temperature accessory for the experiment at 140 K. The *g* value was calculated from the accurate measurements of magnetic field and frequency parameters.

### 2.5. Electronic spectra

The absorption and emission spectra and lifetimes were taken using single crystals of the same crop used for the X-ray structural analysis. The sample was prepared in a form of a pellet with KBr. The diffuse reflect-

Table 1  
Crystallographic data for **2**

Formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{CrN}_4$
Formula weight	358.68
Colour/habit	red-purple/hexagonal prism
Crystal size (mm)	$0.60 \times 0.32 \times 0.24$
Crystal system	tetragonal
Space group	$P4_2/m$
Z	2
T (K)	293(2)
a (Å)	7.6245(7)
b (Å)	7.6245(7)
c (Å)	13.623(1)
$\beta$ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	791.95(12)
F(000)	374
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.504
Radiation	Mo K $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.218
Absorption factor min/max	0.637/0.747
Standard variation (%)	2.8
(sin $\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.7035
Final R on F	0.0311
Final wR on F <sup>2</sup>	0.0701
Data/parameters	1199/72
Residuals min/max (e Å <sup>-3</sup> )	–0.25/0.32

ance spectrum was recorded with a Cary 5E UV/Vis/NIR spectrophotometer. For the emission spectra the sample was mounted on a copper sample holder of an Air Products helium closed cycle cryostat. The excitation wavelength was 532 nm of the Spectra Physics-CGR150 YAG-Nd. Lifetime data were obtained from the exponential decay curve and the resultant signals were averaged and saved in an Infinium 500 MHz Hewlett-Packard Digital Oscilloscope.

### 2.6. Theoretical *ab initio* calculations

A theoretical study was performed by using the code deMon-KS [11], which is a DFT-LCGTO-based method. Calculations were of the all-electron type at the local spin density level of theory [12], orbital basis sets of DZVP2 quality being used. In addition, the Unichem Package was used for the visualisation of the geometries and molecular orbitals.

## 3. Results and discussion

The colour of **1** is dark green while **2** is a reddish purple. The dark green colour of **1** under a fluorescent lamp changes to a deep purple when it is irradiated with an incandescent lamp; when the latter light is turned off, the dark green colour reappears instantaneously, this being a reversible process (Fig. 1). In order to understand how the counterion in **1** interacts in this compound, several studies in the solid state were carried out.

The crystal and molecular structure analysis of **1** and **2** shows that both have the same *trans*-RSSR configuration with very similar bond lengths and angles. Cr–N(4) 2.058(3), Cr–N(1) 2.074(3) Å and Cr–Cl(1) 2.3472(9) Å for **1**, while for **2** Cr–N(1) 2.0605(16) Å and Cr–Cl(1) 2.3295(6) Å. Angles N(4)–Cr–N(1) 86.0(1)° and N(4A)–Cr–N(1A) 94.0(1)° for **1** and N(4)–Cr–N(1) 85.14(10)° and N(4A)–Cr–N(1A) 94.86(10)° for **2**. Hydrogen bonding between amine protons and chlorine atoms in the corresponding counterions are: H(4)···Cl(1) 2.54(4) and H(1)···Cl(1) 2.73(4) Å for **1** and H(1)···Cl(1) 2.70(3) Å for **2**, although these are also similar (Fig. 2), in their tetragonal crystal system, they show different hydrogen bonding networks.

In the crystal lattice four symmetry related *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cations are hydrogen bonded in a tet-

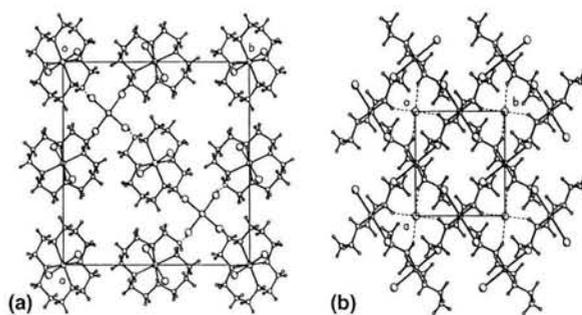


Fig. 2. View looking down the crystallographic *c*-direction (a) for **1** [8] and (b) for **2**.

rahedral fashion to the chloride counterion in **2**. It should be noticed that in the case of **1**, there is a crystallographic array which includes the chromium and zinc from the tetrachlorozincate counterion hydrogen bonded. From the above results it can be shown that **1** and **2** have similar geometry arrays but different hydrogen bonding networks.

Another important difference between **1** and **2** in the solid state is shown by their EPR spectra. A very broad isotropic peak is centred at  $g = 1.995$  for **1** while **2** shows a rhombic spectrum:  $g = 4.309, 3.107$  and  $1.223$ . In order to get an insight into this phenomenon, their molar magnetic susceptibilities  $\chi_{Mdc}$ , were studied as a function of temperature (2–300 K).

The magnetic susceptibility of **1** fits the equation which is valid for two independent total spin functions,  $S_1$  and  $S_2$  [13]; thus, **1** and **2** follow Curie Weiss behaviour (Fig. 3). Effective magnetic moments,  $\mu_{eff}$ , of 5.51 and 3.86 BM at 300 K in the solid state were found for **1** and **2**, respectively; thus, the high value of  $\mu_{eff}$  for **1** is explained by the presence of two Cr(III) centres in the molecule. From the inset plot, the magnetic moment of **1**, which decreases as the temperature is lowered, can be observed, indicating a low antiferromagnetic coupling ( $\theta = -2.78$  K) as it approaches 2 K, while for **2** a smaller antiferromagnetic coupling ( $\theta = -0.40$  K) is observed. Thus, **1** presents stronger intermolecular interactions than **2**, which are explained by their particular networks in their crystal-line arrangement.

The diffuse reflectance spectra of **1** and **2** show two broad bands. The lower energy band for **1** lies at 578 nm, while that for **2** at 567 nm; corresponding to the  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  electronic transition. The higher energy band maximum is at 409 and 412 nm, for the  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  electronic transition, with shoulders at 380 and 376 nm for **1** and **2**, respectively. The lower energy band of **1** is broader and red shifted compared to that of **2**. Although electronic selection rules forbid the  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  transition, a few weak, narrow bands appear at lower energy. The energy of the  ${}^2E_g$  level changes very little with the crystal field strength, but the  ${}^4T_g$  levels do

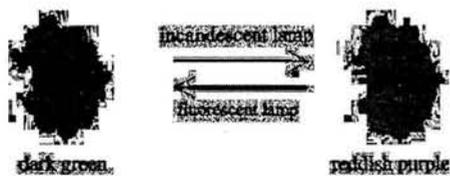


Fig. 1. Illustration of the reversible change of colour shown by **1**.

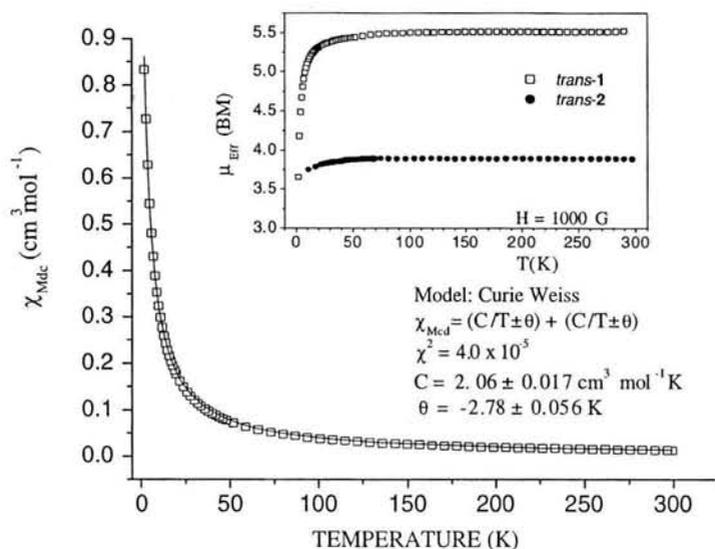


Fig. 3. Plot of  $\chi_{Mdc}$  vs.  $T$  for **1** and  $\mu_{eff}$  vs.  $T$  for **1** and **2**.

change significantly. When white light passes through a sample of **2**, light is absorbed at 567 and 412 nm. The former corresponds to absorption in the yellow-green region of the spectrum and the latter to the violet region (Fig. 4). Because of vibrational interactions, these are broad absorption bands rather than sharp lines which overlap somewhat so that the transmission in the blue is rather small and the absorption curve does not approach the left baseline. In the red region towards 700 nm, absorption falls almost to zero, thus giving **2** its red colour with a slight purple overtone (Fig. 4(b)). For **1**, however, as a result of a lower crystal field, the  ${}^4T_{2g}$  level is shifted to 578 nm, together with a broadening of this absorption band, and there is an increase in

the yellow-red absorption. The  ${}^4T_{1g}$  level lies at 409 nm; this absorption band remains in the violet region but, the shape changes slightly, thus, yielding the stronger green transmission and colour for **1** (Fig. 4(c)).

Spin-forbidden transitions for **1** and **2** appear between 660 and 720 nm (inset plot Fig. 4(b) and (c)). Here again the spectrum of **1** shows differences compared with that of compound **2**. At a lower temperature it can be observed that these absorption bands correspond to the same number of emission transitions.

**1** and **2** were irradiated at 17 K with excitation wavelengths of 457, 488 and 514.5 nm under the continuous beam of the argon laser. They were also irradiated with 355 and 532 nm of the pulsed beam of the YAG-Nd la-

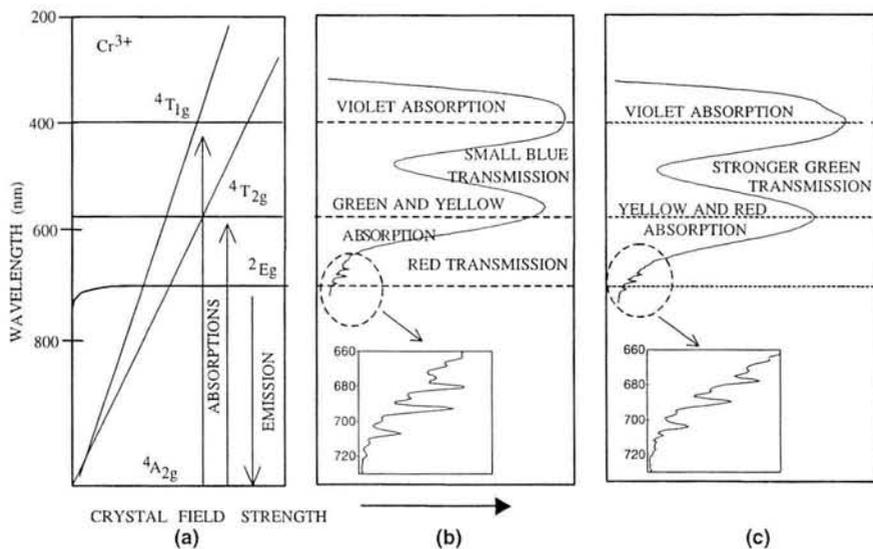


Fig. 4. Term diagram of  $Cr^{3+}$  in a distorted octahedral ligand field: (a) diffuse reflectance spectra at 298 K; (b) for **2**, (c) for **1**.

ser. Luminescence of each compound is reproducible under different excitation sources. **1** responds in a different way to the laser excitation of that of **2**, which is consistent with their absorption spectra. The emission spectra (17 K) seem noticeably more sensitive than the absorption. Besides a Stokes shift to lower energy, the spectrum of **1** shows different structure and texture (see Fig. 5).

In addition, compound **1** is shown to have a lifetime value of 60  $\mu$ s, compared to that of 30  $\mu$ s for **2**. Differences found in lifetime values for double-complex salts have been interpreted due to energy transfer process [14]. Thus, an energy transfer between the chromium(III) atoms of the complex cations through the tetrachlorozincate anion via hydrogen bonding must be taking place and must strongly depend on the mutual relative orientation between the cations and the anion complexes in **1**.

The already described results have been supported by a theoretical calculation [11,12]. The HOMO–LUMO separation reproduces reasonably the 10Dq value found experimentally for compounds **1** and **3**. The HOMO–LUMO separation for **3** is 238 kJ/mol (503 nm), this value is in agreement with the experimental one 211 kJ/mol (567 nm), while for **1**, the HOMO–LUMO separation is 221 kJ/mol (542 nm). This theoretical estimation is close to the experimental one of 207 kJ/mol, (578 nm). The HOMO orbital of **1** is a highly delocalised molecular orbital among Cr(III)··Zn(II)··Cr(III), thus giving evidence for the strong Cr(III)–Cr(III) interaction through the ZnCl<sub>4</sub> moiety via hydrogen bonding (Fig. 6).

This is in contrast with *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]NO<sub>3</sub>, which is analogous to **2**, where the HOMO molecular orbital has a strong d character with significant contributions of the axial Cl atoms through their p orbitals, i.e. here the HOMO orbital is localised along the Cl–Cr–Cl axis.

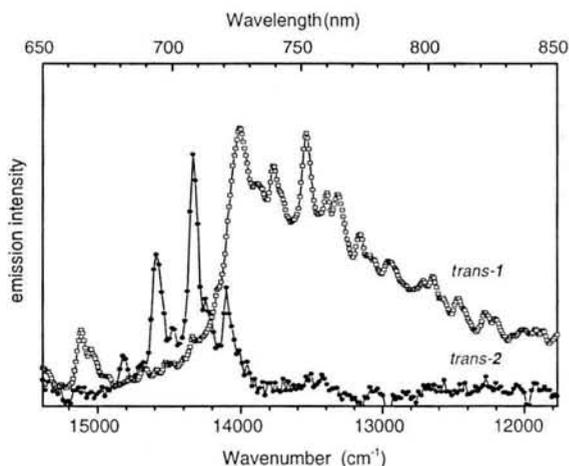


Fig. 5. Emission spectra for **1** and for **2** at 17 K.



Fig. 6. (a) Intermolecular hydrogen bonding Cr1–Ni–H1··Cl2–Zn–Cl1··H4–N4–Cr2 and (b) HOMO contour plot of complex **1**.

In conclusion, the differences in colour, *g* values in EPR, antiferromagnetism, emission spectra and lifetimes found between **1** and **2** can be attributed to the differences in their hydrogen bonding networks. Thus, in the case of **1**, the supramolecular array includes intermolecular interactions in which the chromium atoms interact through the zinc atom of the tetrachlorozincate counterion via hydrogen bonding with the extraordinary consequence of showing the previously described physical properties. This has been supported by the theoretical calculation in which it is clearly observed that the HOMO orbital of **1** is a highly delocalised molecular orbital among Cr(III)··Zn(II)··Cr(III), thus giving evidence for the strong Cr(III)–Cr(III) interaction through the ZnCl<sub>4</sub> moiety via hydrogen bonding.

#### 4. Supplementary materials

Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to DGAPA-UNAM (Research Project IN117200). M.F.A thanks CONACyT and DGEP-UNAM for the Ph.D. Scholarship.

#### References

- [1] (a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* 271 (1996) 49; (b) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* 272 (1996) 704; (c) M. Verdager, *Science* 272 (1996) 698.
- [2] (a) D.A. House, V. McKee, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4237; (b) E. Forsellini, T. Parassasi, G. Bombieri, M.L. Tobe, M.E. Sosa, *Acta Crystallogr., Sect. C* 42 (1986) 563; (c) C.G. Dealwis, R.W. Janes, R.A. Palmer, J.N. Lisgarten, D. Maes, C.D. Flint, D.M.M. Gazi, *Acta Crystallogr., Sect. C* 48 (1992) 1754.
- [3] (a) A. Bakac, J.H. Espenson, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12249; (b) J. Ferguson, M.L. Tobe, *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 109;

- (c) M.E. Sosa, M.L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 427.
- [4] (a) C. Kotal, A. Adamson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1990;  
(b) P.E. Hoggard, A. Kirk, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4475;  
(c) D.A. Freisen, S.H. Lee, J. Lilie, W.L. Waltz, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1975.
- [5] (a) L.S. Forster, O. Monsted, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 513;  
(b) L.S. Forster, *Chem. Rev.* 90 (1990) 331.
- [6] (a) C. Chiorboli, C.A. Bignozzi, M.T. Indelli, M.A. Rampi, F. Scandola, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 267;  
(b) C.A. Bignozzi, O. Bartolini, C. Chiorboli, M.T. Indeli, M.A. Rampi, F. Scandola, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 172.
- [7] H Akashi, T. Yamauchi, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 325.
- [8] M.L. Flores-Vélez, J. Sosa-Rivadeneira, M.J. Rosales-Hoz, M.E. Sosa-Torres, R.A. Toscano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 3243.
- [9] G. Altomare, C. Cascarano, A. Giacovazzo, M.C. Guagliardi, G. Burla, Polidori, Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 435.
- [10] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [11] (a) D.R. Salahub et al., in: J. Labanowski, J. Andzelm (Eds.), *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, 1991;  
(b) N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 560.
- [12] (a) S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200;  
(b) D.A. Dixons, G. Fitzgerald, T. Raeuchle, in: J.E. Bowie (Ed.), *Data Visualization in Molecular Science*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1995.
- [13] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [14] T. Otsuka, A. Sekine, N. Fujigasaki, Y. Ohashi, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3406.



## Crystal structure and energy transfer of *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] · 14H<sub>2</sub>O

Marcos Flores-Alamo <sup>a</sup>, Martha E. Sosa-Torres <sup>a,\*</sup>, Rubén A. Toscano <sup>b</sup>,  
Enrique Camarillo <sup>c</sup>, José M. Hernández <sup>c</sup>, Héctor Murrieta <sup>c</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, Mexico

Received 16 April 2004; accepted 10 July 2004

Available online 3 September 2004

### Abstract

Within the study of the counterion effect on the optical properties of the cation in *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, we synthesised and characterised by spectroscopic techniques and X-ray crystallography the *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] · 14H<sub>2</sub>O (**1**) complex. The X-ray structural analysis of **1** shows that the crystal network involves hydrogen bonding distances of N(1)H(1) ··· N(27)C(26) 2.29(7) and N(18)H(18) ··· N(27)C(26) 2.33(6) Å, and distances between cation and anion: Cr(1) ··· Cr(3) and Cr(2) ··· Cr(3) were found to be 6.999 and 6.924 Å. The lifetime emission for Cr(1)(2) was found to be 17 μs, while the lifetime for Cr(3) was found to be 100 μs. These values are a consequence of an energy transfer process. This energy transfer through the supramolecular interactions of the cation and anion via hydrogen bonding is probably responsible for the optical properties shown by **1** in the solid state.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

**Keywords:** Macrocyclic chromium(III) complex; Hexacyanochromate; Supramolecular array; Hydrogen bonding; Luminescence; Energy transfer

Very recently, it has been found that the differences in the magnetic and optical properties of the *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>n</sub>X<sub>m</sub>, when X = Cl<sup>-</sup>, ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> compounds, have been attributed to supramolecular interactions between the chromium cations and the ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> [1–3]. On the other hand, from luminescence studies of the double salt [Cr(en)<sub>3</sub>][Cr(CN)<sub>6</sub>] · XH<sub>2</sub>O, it has been reported that an energy transfer occurs because lifetime of the <sup>2</sup>E<sub>g</sub> state of donor [Cr(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (6.0 ns) is in agreement with rise time of the <sup>2</sup>E<sub>g</sub> state of acceptor [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (6.2 ns) [4]. A counterion effect on the change of colour of the [Cr(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> cat-

ion has been reported. Differences found in the Cr–N–O distances were attributed to the change of the strength of the hydrogen bonding between the cation and anion, giving rise to different colours of the compound [5].

Within a project about the characterisation of the counterion role in the explanation of the photochromism exhibited by *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> [1,2] and in order to understand which are the factors that are affecting this property, we synthesised and characterised by X-ray diffraction the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] · 14H<sub>2</sub>O. We also carried out a photoluminescence study on this compound. From our studies, we propose in this piece of work how the nature of counterion and its array in the crystalline state affect the absorption and lifetime emission of the cation.

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 3808; fax: +52 55 5616 2010.

E-mail address: mest@servidor.unam.mx (M.E. Sosa-Torres).

*trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O (**1**). *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl (**2**) [6] (1.000 g, 0.278 mmol) was dissolved in 10 ml of methanol and was added to 10 ml of an aqueous solution of K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] (0.0301 g, 0.0926 mmol). This mixture was heated (50 °C) with vigorous stirring during 2 h. When the solution reached room temperature, the formed precipitate was washed with ethanol twice (10 ml). The green powder was recrystallised from water. (Yield, 0.0278 g, 70%) Elemental analysis Calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>100</sub>Cl<sub>6</sub>Cr<sub>4</sub>N<sub>18</sub>O<sub>14</sub> (%): C, 30.24; H, 7.05; N, 17.63. Found (%): C, 30.57; H, 7.08; N, 17.62. I.R. (KBr): ν<sub>O-H</sub>: 3400, ν<sub>N-H</sub>: 3250s, 3193m, δ<sub>O-H<sub>2</sub></sub>: 1625w, ν<sub>C≡N</sub>: 2100vs, 2125m cm<sup>-1</sup>. **1** was dissolved in water and the slow evaporation of this solution produced suitable size dark green crystals for X-ray analysis.

*trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**3**). *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl (**2**) [6] (0.1300 g, 0.3626 mmol) was dissolved in 30 ml of methanol and was added to 10 ml of an aqueous solution of K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] (0.0400 g, 0.1210 mmol) prepared previously. This mixture was heated (40 °C) with vigorous stirring during 3 h. When the solution reached room temperature, the formed precipitate was filtered and washed abundantly with methanol till the solution was colourless. This filtrate was concentrated to dryness. The pale pinkish precipitate was recrystallised. (Yield, 0.0363 g, 30%) Elemental analysis Calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>80</sub>N<sub>18</sub>Cl<sub>6</sub>CoCr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (%): C, 34.40, H, 6.42; N, 20.06. Found (%): C, 34.50; H, 6.37; N, 20.05. I.R. (KBr): ν<sub>O-H</sub>: 3450, ν<sub>N-H</sub>: 3215w, 3160s, δ<sub>O-H<sub>2</sub></sub>: 1624w, ν<sub>C≡N</sub>: 2130s, cm<sup>-1</sup>.

Crystal data<sup>1</sup> reported here were collected at 293(2) K on a Siemens P4 four-cycle diffractometer equipped with graphite-monochromatic Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å, using a ω scan width of 1.60° and a variable scan rate of 4–30° min<sup>-1</sup>). The structure (Fig. 1) was solved and refined by full-matrix least-squares on F<sup>2</sup> with the SHELXTL set of programs [7]. Non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters: Hydrogen atoms were located in a difference Fourier map.

**Electronic spectra.** The absorption and emission spectra and lifetimes were taken using single crystals of the same crop that was used for the X-ray structural analysis. The sample was prepared in the form of a pellet with KBr. The diffuse reflectance spectrum was recorded at RT with a Cary 5E UV/VIS/NIR spectrophotometer. For the emission spectra (17 K), the samples were

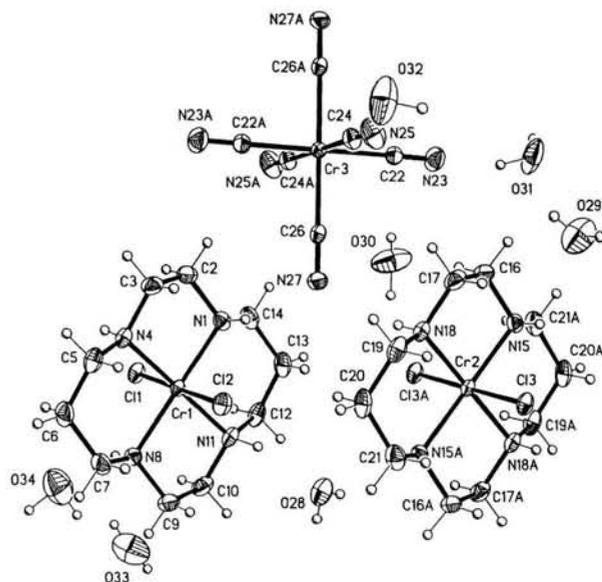


Fig. 1. A view of *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O. One cationic complex and symmetry related water molecules have been omitted for clarity.

mounted on a copper sample holder of an air products helium closed cycle cryostat. Excitation wavelength was 532 nm of the Spectra Physics-CGR150 YAG-Nd. Lifetime data were obtained and the resultant signals were averaged and saved in an Infinium 500 MHz Hewlett-Packard Digital Oscilloscope (see Table 1).

The dark green colour of **1** under a fluorescent lamp changes to a deep purple when it is irradiated with an incandescent lamp, this being a reversible process. We had already observed this phenomenon [1] for the first time in the *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>.

The molecular structure of *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O (**1**) comprises three cationic units of *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup>, one anionic unit of [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and 14 water molecules. A perspective view of the compound is shown in Fig. 1. Both cations have the same *trans*-RSSR configuration with very similar bond lengths (Cr–N; ranging from 2.058(3) to 2.067(3) Å. Cr–Cl; ranging from 2.331(1) to 2.340(1) Å and bond angles (N–Cr–N < 90° in the five-membered rings and N–Cr–N > 90° in the six-membered rings) giving rise to a slightly distorted tetragonal bipyramid.

In the hexacyanochromate moiety, the cyano ligands display an almost perfect octahedral symmetry, with a maximum deviation of 1°.

Table 1  
Absorption and emission maxima and lifetimes for several *trans*-[CrN<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]X compounds, in the solid state

X	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (nm)	Emission (cm <sup>-1</sup> )	Lifetime (μs)
Cl <sup>-</sup>	567	13,869	30
[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	575	13,870	17
[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	569	13,870	33

<sup>1</sup> Crystal data: C<sub>36</sub>H<sub>100</sub>Cl<sub>6</sub>Cr<sub>4</sub>N<sub>18</sub>O<sub>14</sub>, M = 1430.04 g mol<sup>-1</sup>, triclinic, space group P1̄ a = 10.591 (2) Å, b = 12.550 (2), c = 13.847 (2), α = 72.70 (1)°, β = 73.30 (1)°, γ = 89.79 (1)°, V = 1676.4 (5) Å<sup>3</sup>, Z = 1, D<sub>c</sub> = 1.417 mg/m<sup>3</sup>, μ(Mo-Kα) = 0.935 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 752, Goodness-of-fit on F<sup>2</sup> = 1.026, final R indices [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0452, wR<sub>2</sub> = 0.1082, R indices (all data) R<sub>1</sub> = 0.0720, wR<sub>2</sub> = 0.1266, largest difference peak and hole 0.582 and -0.362 e Å<sup>-3</sup>.

In the crystal cations and anions are arranged into alternant sheets, interconnected by hydrogen bonds of all kinds (N–H...N, N–H...Cl, N–H...O, O–H...O and O–H...Cl) with the water molecules playing a major role (Fig. 2).

**1** shows that its crystal network involves hydrogen bonding distance: (N(1)H(1)...N(27)C(26) 2.29(7) Å and angle N(1)H(1)...N(27)C(26) < 153(6)°; N(18)H(18)...N(27)C(26) 2.33(6) Å and angle N(18)H(18)...N(27)C(26) < 146(6)°. The distances between cation and anion: Cr(1)...Cr(3) and Cr(2)...Cr(3) are 6.999 and 6.924 Å, respectively. This supramolecular array shows a Cr(III)–Cr(III) interaction via hydrogen bonding.

The diffuse reflectance spectrum of **1** shows two broad bands (Fig. 3(a)). The lower energy band for **1** lies at 575 nm,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (compared to the one of *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl which lies at 567 nm). In the high region there are three overlapped bands, the one at about 410 nm that is assigned to the high energy band,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ , of the [CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cation. The other bands at 370 and 308 nm (Fig. 3(a) and (b)) can be assigned to Laporte forbidden, spin-allowed d–d transition  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  and  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ , respectively, for the [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> counterion.

Although electronic selection rules forbid the  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  transition, in the spectrum of **1**, two signal groups appear at lower energy: in the first group, some weak and narrow bands appear from 680 to 720 nm, and in the second group some weaker and narrower bands appear from 790 to 830 nm (Fig. 4(a)). The first group is assigned to the chromium(III) in the [CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cation in agreement with those already assigned in this cation [1], while the second group is assigned to the chromium(III) in the [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anion, which are in agreement to those for K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] already reported (Fig. 4(b)) [8,9].

The emission of **1** consists of several sharp lines, where the intensity and texture are different. These lines

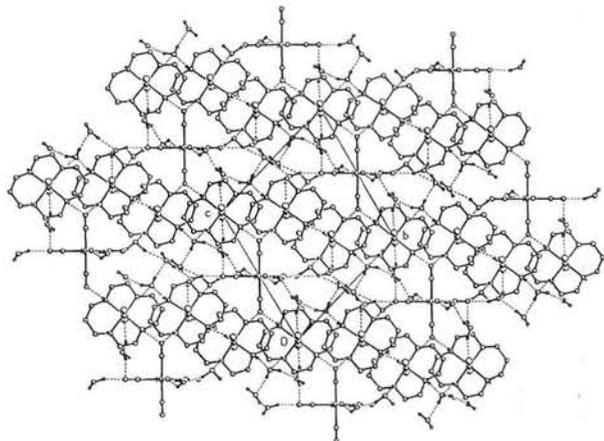


Fig. 2. Crystal packing of **1**, viewed down the *a* axis.

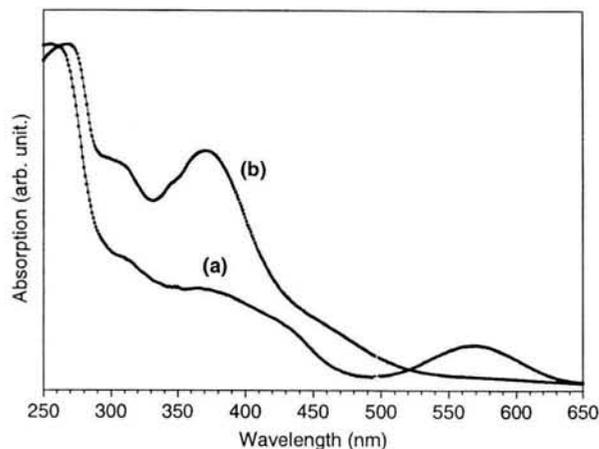


Fig. 3. Diffuse reflectance of (a) **1**, at RT and (b) K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>].

could be classified into two groups. In the first group at lower energy appear two broader and more intense bands at 12,077 and 12,391 cm<sup>-1</sup> with two shoulders, respectively, which are assigned to the [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anion; while in the second group, the weaker peaks appear at 13,870, 14,000, 14,104, 14,245 and 14,409 cm<sup>-1</sup> (Fig. 4(c)) that are assigned to the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cation. The lifetimes obtained at different wavelengths of emission were reproducible in each case. Thus, the lifetime for [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> was found to be 100 μs, while for the [CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cation it was found to be 17 μs.

The lifetime value of *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl is double compared to that of the cation in the salt: *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]. It has been known, on the other hand, that complexes of the type [CrX<sub>2</sub>(N<sub>4</sub>)]X are not very sensitive to the counterion X in simple salts [10–14]. In order to make sure that the variations in the lifetime are due to the presence of the hexacyanochromate anion, the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (**3**) compound was synthesised and characterised.

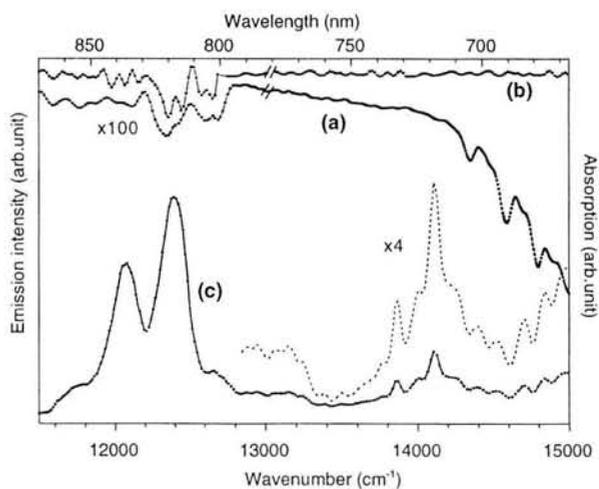


Fig. 4. Absorption spectra of (a) **1**, (b) K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] at RT and (c) luminescence spectrum of **1** at 17 K.

**3** was excited at 532 nm and an emission spectrum practically identical to that of **2** was obtained. The lifetime of **3** at  $13870\text{ cm}^{-1}$  found to be  $33\text{ }\mu\text{s}$ . Therefore, we propose that the change in the emission rates in the cation of the hexacianochromate derivative, **1**, provides an evidence for a high *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]^+ \rightarrow [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  energy transfer process, due to the specific quenching effect of  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

It is quite possible that this energy transfer is responsible for the photochromic behaviour of **3**, consistent with the recently reported photochromic behaviour of the *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{cyclam})]_2\text{ZnCl}_4$  compound [1].

On the other hand, it has been found that the anion  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  is extremely sensitive to environmental effects. Thus, lifetime values found for the anion, that vary from 2 to  $150\text{ }\mu\text{s}$  in salts of the type  $[\text{CrN}_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ , have been interpreted as energy transfer processes [4] between the two chromium atoms.

In conclusion, the lifetime emissions for Cr(1)(2) of the cation complex of  $17\text{ }\mu\text{s}$  and that for Cr(3) of the counterion of  $100\text{ }\mu\text{s}$  are a consequence of an energy transfer process. This energy transfer through the supra-molecular interactions of the cation and anion via hydrogen bonding is probably responsible for the optical properties shown by **1** in the solid state.

#### Supplementary material

Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 238867.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to DGAPA-UNAM (Research project IN117200). M.F.A thanks CONACYT and DGEP-UNAM for the PhD Scholarship.

#### References

- [1] M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, A. Solano-Peralta, R. Escudero, R.A. Toscano, M. Castro, E. Camarillo, J.M. Hernández, H. Murrieta, *Inorg. Chim. Acta*, in press, (2004).
- [2] A. Solano-Peralta, M.E. Sosa-Torres, M. Flores-Alamo, H. El-Mkami, G.M. Smith, R.A. Toscano, T. Nakamura, *Dalton Trans.* (2004) 2444.
- [3] M.L. Flores-Vélez, J. Sosa-Rivadeneira, M.J. Rosales-Hoz, M.E. Sosa-Torres, R.A. Toscano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 3243.
- [4] F. Castelli, L.S. Forster, *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 465.
- [5] H. Akashi, T. Yamauchi, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 325.
- [6] M.E. Sosa, M.L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 427.
- [7] G.M. Sheldrick, SHELXTL Version 3, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, University of Göttingen, 1981.
- [8] T. Otsuka, A. Sekine, N. Fujigasaki, Y. Ohashi, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3406.
- [9] T. Otsuka, N. Takahashi, N. Fujigasaki, A. Sekine, Y. Ohashi, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1340.
- [10] C. Kütal, W. Adamson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1990.
- [11] L.S. Forster, O. Monsted, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 513.
- [12] C.K. Ryu, R.B. Lessard, D. Lynch, J.F. Endicott, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1752.
- [13] A.F. Fucaloro, L.S. Forster, J.V. Rund, S.H. Lin, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1796.
- [14] M. Mvele, F. Wasgestian, *Spectrochim. Acta* 42A (1986) 775.

# High-field EPR study and crystal and molecular structure of *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>n</sub>X (X = ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl)†

Alejandro Solano-Peralta,<sup>a</sup> Martha E. Sosa-Torres,<sup>\*a</sup> Marcos Flores-Alamo,<sup>a</sup> Hassane El-Mkami,<sup>b</sup> Graham M. Smith,<sup>b</sup> Rubén A. Toscano<sup>c</sup> and Takato Nakamura<sup>d</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D. F. 04510, México. E-mail: mest@servidor.unam.mx

<sup>b</sup> School of Physics and Astronomy, University of St Andrews, Fife, Scotland, UK

<sup>c</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D. F. 04510, México

<sup>d</sup> Dept. of Materials Sciences and Technology, Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, 432-8561, Japan

Received 19th April 2004, Accepted 17th June 2004

First published as an Advance Article on the web 15th July 2004

For the first time, HF-EPR (94.5 GHz) spectroscopy has been used to determine crystal field parameters in chromium(III) coordination compounds. The large zero-field splitting parameters of the dark-green photochromic *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**, the red-purple *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl, **2** and the red-purple *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl, **3**, where cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, have been obtained. A full analysis of EPR spectra at 94.5 GHz of diluted complexes **1**, **2** and **3** at 300 K revealed that they are extremely sensitive to *D* and *E* values. The rhombic distortion was precisely determined for each compound. For **1**, *g* = 2.01, *D* = -0.305 cm<sup>-1</sup>, *E* = 0.041 cm<sup>-1</sup> and  $\lambda = |E/D| = 0.1396$ ; for **2**, *g* = 2.01; *D* = -0.348 cm<sup>-1</sup>, *E* = 0.042 cm<sup>-1</sup> and  $\lambda = |E/D| = 0.1206$  and for **3**, *g* = 1.99, *D* = -0.320 cm<sup>-1</sup>, *E* = 0.041 cm<sup>-1</sup> and  $\lambda = |E/D| = 0.1281$ . The EPR study at 94.5 GHz at 10 K allowed us to confirm the sign of the *D* value for all compounds. These data indicate that at room temperature the crystal field is mainly rhombic and as the temperature decreases, the rhombicity of the *D* tensor increases slightly. These found differences between **1**, **2** and **3** allowed us to establish the importance of the intermolecular interactions in the solid state due to different hydrogen bonding networks in their crystalline arrangement.

## Introduction

Most of the EPR measurements on Cr(III) complexes have been carried out at 9.45 GHz, X-band and to a lesser extent at 34.5 GHz, Q-band. However, for Cr(III) when the second-order perturbation is similar to the Zeeman term:  $g\beta B \approx |D|$ , it is at times difficult to perform even a qualitative assignment of the transitions because many "forbidden" transitions may be present. At a higher magnetic field the Zeeman interaction becomes larger relative to the zero-field splitting (zfs), and since  $h\nu$  is larger, additional transitions become observable,<sup>1</sup> which permits the determination of larger values of zfs.<sup>2</sup> At high microwave frequency and low temperature  $h\nu > k_B T$  can be achieved, thus increasing spin polarization, *i.e.*, almost all of the spins are in the Zeeman ground state. The changing population of the levels as a function of temperature generates changes in the relative intensity of transitions, thus allowing the determination of the sign of the zfs values.<sup>3</sup>

In our group three chromium(III) complexes presenting interesting optical and magnetic properties have been isolated.<sup>4,5</sup> The photochromism exhibited by the dark-green compound: *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **1**, compared to the red-purple *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl, **2** and the red-purple *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl, **3** has been attributed to intermolecular interactions in the crystal packing in which the chromium atoms interact through the zinc atom of the tetrachlorozincate counterion *via* hydrogen bonding.<sup>5</sup>

As a part of a research project on the magnetic characterization of several coordination compounds,<sup>6</sup> a HF-EPR (at 94.5 GHz) study of magnetically diluted solid samples of **1**, **2** and **3** at different temperatures has been carried out. The crystal and molecular structures of **2** and **3** were determined and discussed.

## Experimental

All reagents and solvents had the highest available commercial quality and were used without further purification. Elemental analyses (C, H, N, Cl) were performed in the Chemistry Department at University College London, UK.

### Preparation of the compounds

*trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> (tetragonal) **1**, was prepared as reported in the literature.<sup>4b</sup> Elemental analysis for **1**, found: C, 28.30; H, 5.54; N, 13.17; Cl, 33.81%. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Zn: C, 28.14; H, 5.67; N, 13.30; Cl, 33.22%.

*trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl (tetragonal) **2**. This compound was prepared by a slight modification of the reported technique for the preparation of *trans* derivative.<sup>4b</sup> Anhydrous chromium(III) chloride (0.50 g, 5.7 mmol) was extracted with zinc-mercury amalgam into a Soxhlet apparatus and reacted with a boiling ethanolic solution of cyclam (0.74 g, 3.7 mmol) under nitrogen. The reaction time was increased from 1 to 72 h.

Subsequently, a small amount of lithium chloride was added and the reaction mixture was allowed to react for a further 24 h under reflux. Then, the volume was reduced to 1/4 of its original value. The solid formed was recovered and recrystallised from 1 M HCl. Slow evaporation of the solvent produced bright red-purple crystals, which were washed with ice-cold methanol (yield 0.44 g, 1.2 mmol, 60%). Alternatively, crystals of **2** could be grown by slow evaporation of the solution that was used for the purification of crude compound.<sup>4b</sup> These crystals are stable to air, in contrast to those of **3**. Elemental analysis for **2**, found: C, 33.24; H, 6.75; N, 15.26; Cl, 29.56%. Calc. for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>CrN<sub>4</sub>: C, 33.49; H, 6.74; N, 15.62; Cl, 29.61%.

*trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl (monoclinic) **3**. Crystals of **3** were grown from the recrystallisation of the *trans*-compound reported<sup>4a</sup> in 1 M HCl (4 °C). Although stable in

† This paper is dedicated to the memory of Professor Virgilio Beltrán-López.

**Table 1** Summary of crystallographic data for **2** and **3**

Formula	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> CrN <sub>4</sub> , <b>2</b>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> CrN <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.5 HCl, <b>3</b>
Formula weight	358.68	447.15
Color/habit	Red–purple/hexagonal prism	Red–purple/rectangular prism
Crystal size/mm	0.60 × 0.32 × 0.24	0.48 × 0.42 × 0.30
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)
<i>a</i> /Å	7.6245(7)	6.470(2)
<i>b</i> /Å	7.6245(7)	7.479(2)
<i>c</i> /Å	13.623(1)	21.079(4)
$\beta$ /°		90.67(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	792.0(1)	1019.9(5)
<i>F</i> (000)	374	470
<i>D<sub>s</sub></i> /g cm <sup>-3</sup>	1.504	1.456
Radiation	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
$\lambda$ /Å	0.71073	0.71073
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.218	1.032
Abs. factor min./max.	0.637/0.747	0.613/0.670
Std. variation (%)	2.8	5.6
( $\sin \theta / \lambda$ ) <sub>max</sub> /Å <sup>-1</sup>	0.7035	0.7035
Final <i>R</i> (on <i>F</i> )	0.031	0.054
Final <i>wR</i> (on <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.070	0.107
Data/parameters	1199/72	2969/184
Residuals min./max./e Å <sup>-3</sup>	-0.25/0.32	-0.49/0.50

solution, these crystals lose crystallinity almost instantaneously when they are exposed to air.

*trans*-*RSSR*-[CoCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.47HCl (monoclinic) **4** was prepared and crystallised as published.<sup>7</sup>

*trans*-*RSSR*-[CoCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl (tetragonal), **5** was prepared and crystallised<sup>8</sup> to get the analogous form of **2**.

*trans*-*RSSR*-[CoCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, **6** was prepared by adding a stoichiometric amount of zinc chloride to a solution of **4** and allowing the solution to crystallise out.

X-Band EPR was used to confirm the purity of the chromium(III) compounds as well as the diamagnetism of the cobalt complexes.

### Single-crystal X-ray diffraction

A single crystal of compound **2** was attached to a thin glass fibre using epoxy resin. The data collection and structure refinement follow a routine procedure.

A single crystal of **3** was sealed in a Lindemann capillary filled with HCl–H<sub>2</sub>O mother-liquor. The X-ray data collection and the structure refinement followed the procedure described elsewhere.<sup>7</sup> An empirical absorption correction based on  $\psi$  scans<sup>9b</sup> was applied. The chromium atom of the complex lies on an inversion centre, so that the chloride counterion must have an occupancy of 0.5 in order to preserve charge balance. Since the chloride anion is located on a general position, its occupation and thermal displacement factors were refined by keeping one of them constant and varying the other one alternately.

At an advanced anisotropic refining step, four and three well defined peaks with approximately equal electron densities were located surrounding the water O1 and O2 atoms, respectively. Those peaks near to the water molecule O1 were assigned to the two disordered H atoms, and refined with partial occupancy of 0.5.

For those peaks near the water molecule O2, applying the same restrained refinement used for the chloride ion [O–H distance 0.85(1) Å], the occupation factors for these H atoms added up to 2.24 and gave reasonable values for the thermal parameters (0.04–0.09 Å<sup>2</sup>). In the final model a fixed site-occupation factor of 0.746 and a refined isotropic temperature were included for each H atom in the partially protonated water molecule. The decision in favour of a partially protonated water instead of an orientationally disordered water molecule was taken based on the significance in the content of Cl<sup>-</sup>.

In both cases the structures were solved using SIR97<sup>9a</sup> and refined using SHELXL97.<sup>10</sup> A comparison of the details on the crystal data and experimental conditions for **2** and **3** can be found in Table 1.

CCDC reference numbers 195378 and 195379.

See <http://www.rsc.org/suppdata/ft/b4/b405789a/> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

### Solid solutions

The diluted samples for magnetic studies were prepared by slow evaporation of a liquid concentrated solution of **6** containing ~1% (w/w) of **1**, and **5** containing ~1% (w/w) of **2**, and **4** containing ~1% (w/w) of **3**. The obtained solids were finely ground in order to have a homogeneous sample.

### EPR measurements

These studies were carried out on polycrystalline samples of **1**, **2** and **3**, and on solid solutions of their magnetically diluted samples at X-band (9.45 GHz) on a JEOL JES -SX spectrometer operating at 100 kHz. The magnetic field was calibrated with a NMR ES-CE 50 device. The *g* values were calculated from the accurate measurements of the magnetic field and frequency parameters. The high-frequency (94.5 GHz) spectra were measured at 300, 20 and 10 K, using a novel quasi-optical induction mode spectrometer that was designed and built at the University of St. Andrews, UK. The fit of the powder pattern EPR spectra was performed with a program written by Weihe and coworkers<sup>11</sup> which diagonalises the full Hamiltonian matrix with the bases of four *S* = 3/2 spin functions, eqn. (1). This program can be used to calculate the energies and the transition probabilities, the eigenvalues and eigenvectors, respectively. The resonant fields were determined by the differences of the energy between electronic levels. The SIM program also takes into account the Boltzmann distribution factor in calculating transition probability and signal intensity.

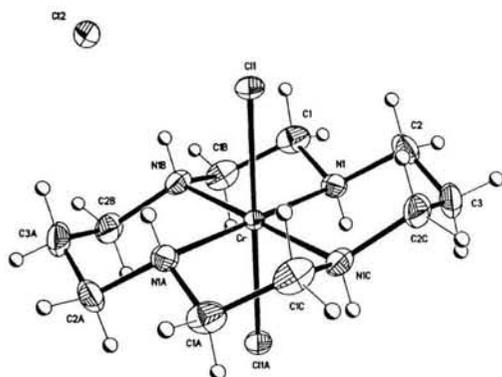
### Results and discussion

The complex cation of **2** has crystallographically imposed 2/*m* symmetry, while the chloride ion lies at a site with 4 symmetry. The configuration for the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl has been suggested to be *RSSR*, since it is the most stable for these types of complexes.<sup>7,12</sup> Moreover, the molecular structure of the cation has been found to have this configuration in the nitrate and bromide salts.<sup>4,13</sup> The bright red–purple compound, **2**, shows that the cyclam moiety provides a tetradentate nitrogen ligand, forming with the two axial chlorine ligands a tetragonal bipyramid coordinated chromium complex, which also possesses *RSSR* configuration on the secondary nitrogen atoms (Fig. 1).

**Table 2** Hydrogen bonding interactions found for **1**, **2** and **3**

Compound	N–H/Å	H...Cl/Å	N...Cl/Å	N–H...Cl/ $^{\circ}$	N–H...Cl
<b>1</b>	0.72(5)	2.73(4)	3.074(3)	112(4)	N1–H1...Cl2 <sup>a</sup>
	0.85(4)	2.57(4)	3.292(3)	148(3)	N4–H4...Cl1 <sup>b</sup>
<b>2</b>	0.83(3)	2.70(3)	3.340(2)	135(2)	N1–H1...Cl2 <sup>c</sup>
<b>3</b>	0.77(5)	2.65(5)	3.055(3)	115(4)	N1–H1...Cl1 <sup>d</sup>
	0.77(5)	2.71(4)	3.317(3)	136(4)	N1–H1...Cl1 <sup>e</sup>
	0.81(5)	2.49(5)	3.241(3)	155(5)	N4–H4...Cl2

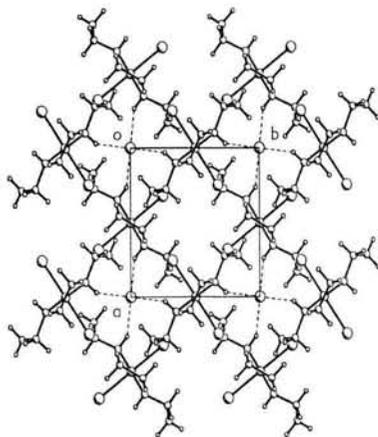
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: <sup>a</sup> $-x+1, -y+1, -z$ ; <sup>b</sup> $-x+1/2, -y+1/2, z$ ; <sup>c</sup> $-x+1, -y, -z$ ; <sup>d</sup> $-x+1, -y, -z+1$ ; <sup>e</sup> $x+1, y, z$ .



**Fig. 1** ORTEP-like diagram of **2** showing a [133133]<sup>13</sup> conformation and a distorted octahedral coordination geometry. Thermal ellipsoids are at the 30% probability level; atoms labelled with suffix A are generated by  $-x+1, -y, -z$ , atoms labelled with suffix B are generated by  $-x+1, -y, z$  and atoms labelled with suffix C are generated by  $x, y, -z$ .

The Cr–N ligand and Cr–Cl distances are 2.061(2) and 2.329(6) Å, respectively, agreeing with the literature values.<sup>4a</sup> The *trans* angles are exactly linear on account of symmetry requirements. The cyclam moiety has the expected geometry and assumes a chair conformation with exact 2/*m* symmetry. The ligand and the central chromium ion are coplanar, this plane being perfectly perpendicular to the Cl1–Cr–Cl1' axis.

In the crystal lattice four symmetry related *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cations are hydrogen bonded in a tetrahedral fashion to the chloride counterion (Fig. 2 and Table 2).



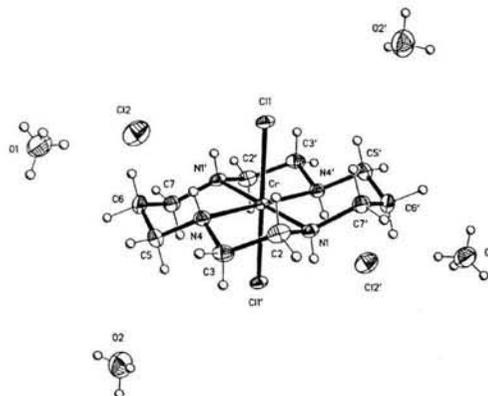
**Fig. 2** View looking down the crystallographic *c* direction of complex **2**.

The structure found for *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl, **3** is depicted in Fig. 3 and confirms the *RSSR* configuration of the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cation. This Cr(III) cation is isomorphous to the recently reported *trans-RSSR*-[CoCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl·4H<sub>2</sub>O·0.47HCl.<sup>7</sup> The chromium ion is located at a crystallographic centre of symmetry and is surrounded by four N atoms at nearly identical Cr–N distances of 2.061(3) and 2.065(3) Å in the equatorial plane (see Table 3 for selected interatomic distances). The Cr–Cl distance

**Table 3** Selected bond lengths (Å) and bond angles ( $^{\circ}$ ) for **2** and **3**

<b>2</b>		<b>3</b>	
Cr–N(1)	2.061(2)	Cr–N(1)	2.061(3)
Cr–Cl(1)	2.3295(6)	Cr–N(4)	2.065(3)
N(1)–C(1)	1.487(3)	Cr–Cl(1)	2.3292(9)
N(1)–C(2)	1.485(3)	N(1)–C(2)	1.488(5)
		C(3)–N(4)	1.492(4)
		N(4)–C(5)	1.482(5)
		N(1)–C(7) <sup>d</sup>	1.481(5)
N(1B) <sup>b</sup> –Cr–N(1)	85.1(1)	N(1)–Cr–N(4)	85.3(2)
N(1C) <sup>c</sup> –Cr–N(1)	94.9(1)	N(1)–Cr–Cl(1)	92.0(8)
N(1)–Cr–Cl(1)	91.7(1)	N(4)–Cr–Cl(1)	88.7(1)
N(1A) <sup>a</sup> –Cr–Cl(1)	88.3(2)	N(1)–Cr–N(4) <sup>d</sup>	94.7(1)
N(1)–Cr–N(1) <sup>e</sup>	180.0	N(1)–Cr–Cl(1) <sup>d</sup>	88.0(1)
Cl(1)–Cr–Cl(1) <sup>b</sup>	180.0	N(4)–Cr–Cl(1) <sup>d</sup>	91.3(2)
		N(1) <sup>d</sup> –Cr–N(1)	180.0
		N(4) <sup>d</sup> –Cr–N(4)	180.0
		Cl(1) <sup>d</sup> –Cr–Cl(1)	180.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: <sup>a</sup> $-x+1, -y, -z$ ; <sup>b</sup> $-x+1, -y, z$ ; <sup>c</sup> $x, y, -z$ ; <sup>d</sup> $-x+1, -y, -z+1$ .



**Fig. 3** ORTEP-like diagram of **3** showing a [133133]<sup>13</sup> conformation and a distorted octahedral coordination geometry. Thermal ellipsoids are at the 30% probability level and primed atoms are generated by crystallographic  $\bar{1}$  symmetry ( $1-x, -y, 1-z$ ).

is 2.329(9) Å, modifying the ideal octahedron to a tetragonally distorted coordination array.

The cyclam moiety exists in a chair conformation with the five-membered chelate rings adopting a twist conformation, whereas the six-membered chelate rings are in a chair conformation.

In the crystal lattice the *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sup>+</sup> cations stack along the *b* direction (Fig. 4) and are held together by N–H...Cl hydrogen bonds. The channels left by this arrangement are filled by chloride ions (arising from the counterion of the complex and the hydrochloric acid used for crystallisation) and the protonated solvate water molecules, forming a rather complicated hydrogen bonding network, in which all possible hydrogen bonds are formed (Table 2).

The structural characterisation of **1** has already been published<sup>4a</sup> and showed the same absolute configuration on the secondary nitrogen atoms; the same [133133] arrangement<sup>13</sup> as observed for **2** and **3**.

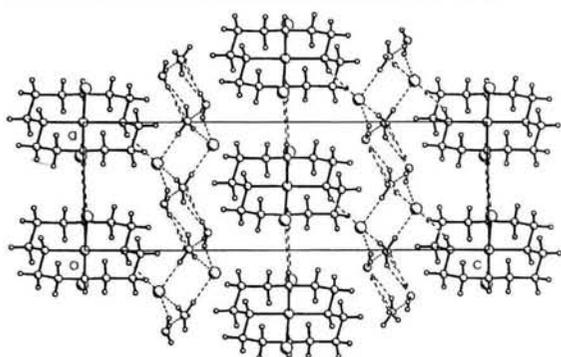


Fig. 4 View of the unit cell of **3** looking down the crystallographic *b* direction.

It should be noted that in the case of **1**, there is a crystallographic array which includes the chromium and zinc from the tetrachlorozincate hydrogen bonded counterion, Fig. 5, Table 2.

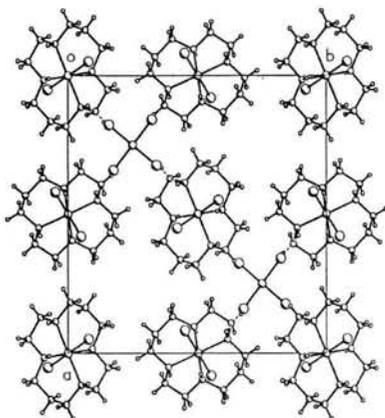


Fig. 5 View looking down the crystallographic *c* direction for **1**.<sup>14</sup>

From the above results it can be shown that **1**, **2** and **3** have similar molecular geometry but different hydrogen bonding networks.

#### X-Band EPR spectra at room temperature

Another important difference among **1**, **2** and **3** in the solid state is shown by their X-band EPR spectra of their polycrystalline samples which have different effective *g* values. A very broad isotropic peak is centred at *g* = 1.991 for **1** and **3**; while **2** shows a rhombic-like spectrum: *g* = 4.309, 3.107 and 1.223. Since the spectra, Fig. 6, are very broad with high exchange magnetic interactions (linewidth >500 G) little can be said about their local magnetic environments.

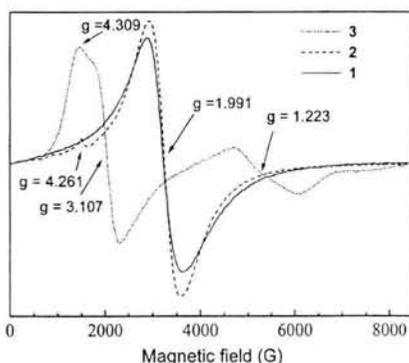


Fig. 6 X-Band EPR spectra of the polycrystalline samples **1**, **2** and **3** at 300 K.

Table 4 Spin-Hamiltonian parameters of **1**, **2** and **3** obtained by simulation of their X-band EPR spectra at 293 K

Complex	<i>g</i>	<i>D</i>  /cm <sup>-1</sup>	<i>E</i> /cm <sup>-1</sup>
<b>1</b>	1.99	0.305	0.04
<b>2</b>	1.99	0.310	0.05
<b>3</b>	1.99	0.305	0.04

The solid-state interactions are very important in these compounds; in fact, when **1** was irradiated<sup>14</sup> with an X-ray source (using regular X-ray diffraction powder doses), its colour changed from dark green to a dark grey-greenish, and the original EPR spectrum changed showing a “burning hole-like” effect on the original broad signal. New peaks appeared, a singlet at *g* = 2.003 and a multiplet centered at *g* = 2.217. The former is assigned to a radical species while the latter, to a Cr(III) cation. It is important to mention that when **2** and **3** were irradiated with the same X-ray source, no change was observed in their EPR spectrum.

Diluted samples of **1**, **2** and **3** were studied at 300 K at 9.45 GHz. Their spectra are similar, showing well defined lines from zero to 10000 G, with no hyperfine structure. As a first approximation, all the spectra may be described as isotropic with *g* = 1.99. Thus, the spin-Hamiltonian that describes these spectra is typical for systems with *S* = 3/2:

$$\tilde{H} = g\beta BS + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (1)$$

where the first term corresponds to the electronic Zeeman and the second and third terms correspond to zero-field splitting: axial (*D*) and rhombic (*E*) components. It has been assumed that the principal axes of the *g* tensor and the *D* tensor are parallel to the molecule axes.<sup>15,16</sup>

These spectra were simulated, and the results for compound **1** are shown in Fig. 7.

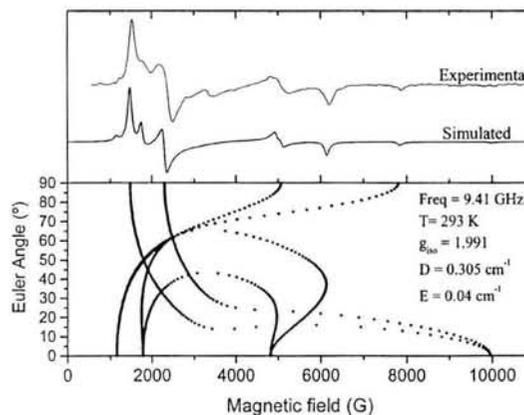


Fig. 7 Experimental and simulated X-band EPR spectra (top) and the angular variation of the resonance position plot (bottom) for compound **1** diluted in a cobalt(III) matrix.

The Hamiltonian parameters found for **1**, **2** and **3** are listed in Table 4.

#### X-Band EPR at low temperature

Measurements carried out at 123 K for **1**, **2** and **3** showed no change relative to the room-temperature spectra.

Since in these systems the zfs energy term is approximately of the same magnitude as the Zeeman energy,  $h\nu \approx zfs$ , it is possible to observe a large number of signals in a wide range of magnetic field, including close to zero magnetic fields and off-axis resonances (“looping transitions”), which are of particular importance when we consider the powder spectra<sup>17</sup> as they correspond to non-continuous resonance lines in the considered ranges of  $\theta$  and  $\phi$ , i.e. they are closed transitions that generate signals off the axis. Then,

the X-band EPR spectra are more complex under these conditions. The  $E$  values were found to be non-zero, which is associated with a distortion in the  $xy$  plane.<sup>18</sup> However, in this case it was not possible to assign small differences under these conditions. Therefore, these samples were studied at HF-EPR in order to determine more precise  $D$  and  $E$  parameters.

### HF-EPR (94.5 GHz) at room temperature

In EPR spectra at 94.5 GHz for systems of  $S = 3/2$  the condition  $g\beta B \gg |D|$  is satisfied and at this limit the resonance lines appear more resolved and in general the HF-EPR spectrum is much simpler than that obtained at X-band.<sup>19</sup> This is a great advantage since the spectra can be more easily calculated and readily interpreted. Working at high frequencies the situation  $zfs/h\nu \approx 0.1$  is reached, and under these conditions it is possible to separate "forbidden" ( $\Delta M_s = \pm 2, \pm 3$ ) from "allowed" ( $\Delta M_s = \pm 1$ ) transitions.<sup>20</sup> Thus, perturbation theory at second-order approximation<sup>21</sup> leads to the fact that zero-field parameters can be easily obtained directly from the spectrum. Additionally, the spectrum is extremely sensitive to the values of  $D$  and  $E$ , thus allowing an accurate determination of these parameters, Fig. 8.

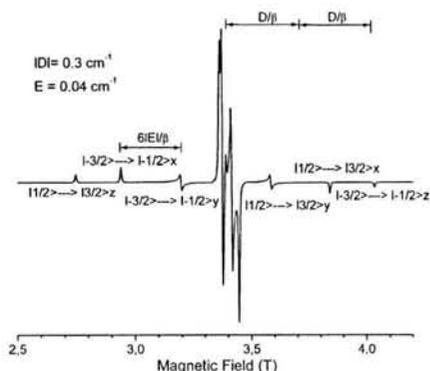


Fig. 8 Position of the signals ( $\Delta M_s = \pm 1$ ) in the HF-EPR ( $\nu = 94.5$  GHz) spectrum in a rhombic field,  $g = 2.00$ ,  $|D| = 0.3$  and  $E = 0.04$   $\text{cm}^{-1}$  obtained from our theoretical calculations.

From all these theoretical calculations, it was possible to simulate the experimental HF-EPR spectra of diluted **1**, **2** and **3** samples obtained at 300 K. The results for compound **1** are shown in Fig. 9. The  $D$  and  $E$  parameters for compounds **1**, **2** and **3** are listed in Table 5.

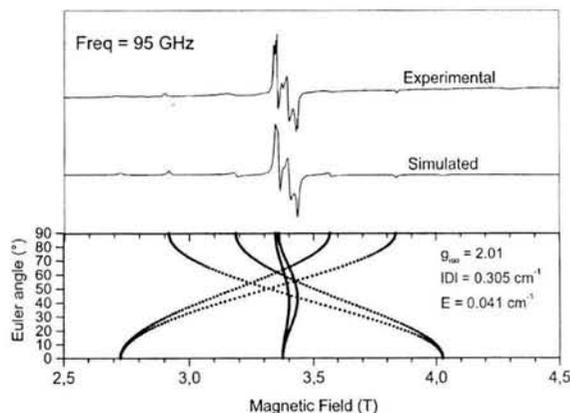


Fig. 9 Powder HF-EPR spectra at 300 K (top) and its angular variation diagram for **1** diluted into a cobalt(III) matrix (bottom).

### HF-EPR (94.5 GHz) at low temperature

In order to verify the sign of the  $D$  and  $E$  parameters, measurements at low temperature were carried out. This can be explained by the Boltzmann distribution. At low temperature the difference between

Table 5 Spin-Hamiltonian parameters of **1**, **2** and **3** obtained by simulation of their HF-EPR (94.5 GHz) spectra at different temperatures

Compound	T/K	W-Band (94.5 GHz)			
		$g$	$ D /\text{cm}^{-1}$	$E/\text{cm}^{-1}$	$ D/E $
<b>1</b>	293	2.01	-0.305	0.041	0.1396
	10	1.99	-0.292	0.0515	0.1759
<b>2</b>	293	1.99	-0.320	0.041	0.1281
	10	1.99	-0.292	0.0499	0.1709
<b>3</b>	293	2.01	-0.348	0.042	0.1206
	10	1.98	-0.290	0.0519	0.1789

the population of the energy levels is large enough to show differences in the relative intensity of the transitions of fine structure.

At low temperature, if  $D$  is positive, the energy levels will become more populated with a concomitant increase in the intensity of the central transition while the side transitions become less intense in the spectrum, if there are no other changes in the relaxation processes. In the case where  $D$  has a negative value, the energy diagrams are inverted; therefore, the side transitions are now more intense.<sup>19,21,22</sup>

EPR spectra at 94.5 GHz of complexes **1**, **2** and **3** were also obtained at 10 K. The comparison of the spectra obtained at different temperatures shows that there is a magnetic dependence as the temperature decreases, Fig. 10.

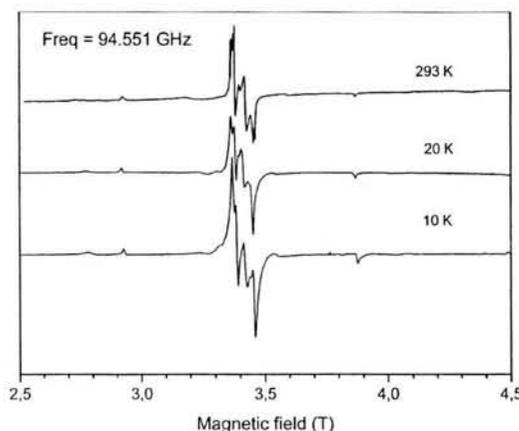


Fig. 10 HF-EPR (94.5 GHz) spectra of **1** at variable temperature showing a slight magnetic dependence as temperature decreases.

The experimental and simulated spectra at 10 K for **1** are shown in Fig. 11.

From the spectral analysis and theoretical calculations, the best fit at 293 K zero-field splitting parameters is, for **1**,  $D = -0.305$   $\text{cm}^{-1}$ ,

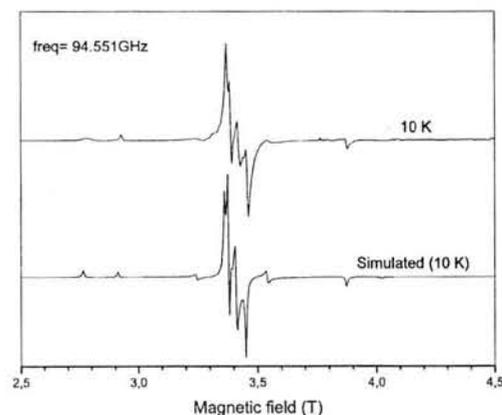


Fig. 11 Experimental and simulated HF-EPR (94.5 GHz) spectra of **1** at 10 K (see Table 5).

$E = 0.041 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = |E/D| = 0.1396$ . At 10 K both zero-field parameters  $D = -0.292 \text{ cm}^{-1}$  and  $E = 0.0515 \text{ cm}^{-1}$  change; thus,  $\lambda = |E/D| = 0.1759$  increased, indicating a larger rhombic distortion as the temperature decreased. This behaviour appeared in all complexes.

An article<sup>23</sup> dealing with the determination of the crystal field parameters of *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]Cl at X-band EPR in frozen water–ethylene glycol solution appeared recently. It is interesting to note that the values reported by these authors:  $g = 1.99$ ,  $|D| = 0.470 \text{ cm}^{-1}$  and  $E = 0.068 \text{ cm}^{-1}$  are higher than ours. This could be explained by changes in the environment of the cation, since in that case the EPR measurements were performed on frozen solutions.

It is clear that the series of compounds: *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>n</sub>X, where X = ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl are distinct in the solid state. They have the same *trans*-RSSR-configuration of the coordinated ligand and the molecular structure of the cations are practically the same. However, we have shown by crystal analysis, that these compounds have different hydrogen bonding networks due to different supramolecular interactions. Thus, the differences in  $g$  values in the spectra of the polycrystalline samples at X-band EPR and in the spectroscopic parameters,  $D$  and  $E$ , found for **1**, **2** and **3** can be attributed to these supramolecular interactions. It has been recognized that hydrogen bonding is responsible for important magnetic interactions in the solid state.

## Conclusions

The series of compounds: *trans*-RSSR-[CrCl<sub>2</sub>(cyclam)]<sub>n</sub>X, where X = ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup>·4H<sub>2</sub>O·0.5HCl were characterised by EPR spectroscopy. X-Band EPR spectra were highly broadened. Our calculations revealed that the HF-EPR (94.5 GHz) spectra are extremely sensitive to the  $D$  and  $E$  values and the full analyses of the spectra of **1**, **2** and **3** at room temperature showed clear differences in their zero-field splitting parameters, revealing that they have different rhombic distortion. As the temperature was decreased (10 K),  $D$  and  $E$  changed slightly, producing a larger rhombicity in all cases. The HF-EPR study at low temperature allowed us to confirm unambiguously the sign of  $D$ , which in all cases was found to be negative.

The differences in the effective  $g$  values observed in the EPR spectra of the polycrystalline samples permitted the characterisation and identification of compounds **1**, **2** and **3**. Additionally, they allowed us to establish the importance of intermolecular interactions in the solid state as they have different hydrogen bonding networks in their crystalline arrangements.

## Acknowledgements

We are very grateful to Prof. Rowlands for his invaluable help in the development of this work. We also express our thanks to the DGAPA-UNAM research project IN117200 for economic support. M. C. Virginia Gómez-Vidales (Instituto de Química-UNAM) is also acknowledged for the X-band EPR facilities. We also thank Dr H. Weihe (H. C. Ørsted Institute, University of Copenhagen, Denmark) for the facilities of the EPR simulation software.

## References

- (a) J. Telsler, L. Pardi, J. Krzystek and L. C. Brunel, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5769; (b) J. Krzystek, L. Pardi, L. C. Brunel, D. P. Goldberg, B. M. Hoffman, S. Licoccia and J. Telsler, *Spectrochim. Acta, Part A*,

- 2002, **58**, 1113; (c) A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abati, A. Cornia, A. C. Fabretti and M. N. Uytterhoeven, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2329; (d) D. P. Goldberg, J. Telsler, J. Krzystek, A. G. Montalban, L. C. Brunel, A. G. Barrett and B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 8722; (e) V. F. Tasarov, G. S. Shakurov and A. N. Gavrilenko, *Phys. Solid State*, 1995, **37**, 270.
- (a) A. L. Barra, L. C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi and R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 460; (b) W. R. Hagen, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190–192**, 209; (c) J. Mrozin'skia, A. Skorupaa, A. Pochabaa, Y. Dromze'eb, M. Verdaguer, E. Goovaertsc, H. Varcammenc and B. Korybut-Daszkiwiczd, *J. Mol. Struct.*, 2001, **559**, 107.
- (a) G. R. Eaton and S. S. Eaton, in *Handbook of Electron Paramagnetic Resonance*, ed. C. Poole, Jr. and H. Farach, Springer-Verlag, New York, 1999, vol. II; (b) G. R. Eaton and S. S. Eaton, *Appl. Magn. Reson.*, 1999, **16**, 161.
- (a) L. M. Flores-Vélez, J. Sosa-Rivadeneira, M. E. Sosa-Torres, M. J. Rosalez-Hoz and R. A. Toscano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 3243; (b) M. E. Sosa and M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 427; (c) C. G. Dealwis, R. W. Janes, R. A. Palmer, J. N. Lisgarten, D. Maes, C. D. Flint and D. M. M. Gazi, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1992, **48**, 1754.
- M. Flores-Alamo, M. E. Sosa-Torres, A. Solano-Peralta, R. Escudero, R. A. Toscano, M. Castro, E. Camarillo, J. M. Hernández and H. Murrieta, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, in press.
- (a) O. Jiménez-Sandoval, D. Ramírez-Rosales, M. J. Rosales-Hoz, M. E. Sosa-Torres and R. Zamorano-Ulloa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1551; (b) F. de M. Ramirez, M. E. Sosa-Torres, M. Castro, E. Basurto-Urbe, R. Zamorano-Ulloa and F. Del Rio-Portilla, *J. Coord. Chem.*, 1997, **41**, 303; (c) F. de M. Ramirez, M. E. Sosa-Torres, R. Escudero and J. Padilla, *J. Coord. Chem.*, 2000, **50**, 1; (d) A. Solano-Peralta and M. E. Sosa-Torres, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 2000, **44**, 168.
- M. E. Sosa-Torres and R. Toscano, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1998, **53**, 1585.
- A. Solano-Peralta, PhD Thesis, Estudio de resonancia paramagnética electrónica y susceptibilidad magnética de compuestos de Cr(III) con ligandos tetraazamacrocíclicos, Facultad de Química, UNAM, 2004.
- (a) G. Altomare, C. Cascarano, A. Giacovazzo, M. C. Guagliardi, G. Burla, G. Polidori and M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1994, **27**, 435; (b) A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1968, **24**, 351; (c) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andselm and E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 560.
- G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany 1997.
- C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen and H. Weihe, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1216.
- D. Walker and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 2828.
- J. C. A. Boeyens and S. M. Dobson, in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, ed. L. Bernal, Elsevier, Amsterdam, 1987, vol. 2.
- M. E. Sosa-Torres, R. Zamorano-Ulloa, V. R. Gleason and E. Muñoz-Picone, *Mol. Phys. Rep.*, 1994, **5**, 261.
- B. Mc Garvey, *Transition Metal Chemistry*, ed. R. L. Carlin, Marcel Dekker, 1966, vol. 3.
- E. Pedersen and H. Toftlund, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 1603.
- (a) S. K. Misra, *J. Magn. Reson.*, 1999, **137**, 83; (b) S. K. Misra, *J. Magn. Reson.*, 1999, **137**, 179; (c) S. K. Misra and V. Vasilopoulos, *J. Phys. C.: Condens Matter*, 1980, **13**, 1083.
- (a) M. T. Holbrook and B. B. Garrett, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 150; (b) L. E. Mohrman and B. B. Garrett, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 357.
- W. Weltner, Jr., *Magnetic Atoms and Molecules*, Dover Pub., New York, 1983.
- (a) J. Brickmann and G. Kothe, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2807; (b) S. I. Weissman and G. Kothe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 2537.
- F. E. Mabbs and D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds* (Studies in Inorganic Chemistry 16), Elsevier, Amsterdam, 1992.
- N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance* (Physical Chemistry Series), Ellis Horwood/Prentice Hall, New York, 1993.
- S. Ueki and J. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **338**, 13.

## **II. TEORIAS DEL APRENDIZAJE.**

### **2.1 Enfoques Conductistas**

#### **2.1.1 El Aprendizaje de E. L.Thorndike**

En cierto sentido, Edward Lee Thorndike puede ser considerado como un pionero en la investigación sobre el aprendizaje, su teoría dominó casi medio siglo en Estados Unidos, sobre las demás ideas que del aprendizaje se tenían. Su conexionismo o teoría de los vínculos fundamenta el aprendizaje sobre los mismos, es decir, asociaciones entre las impresiones sensoriales y los impulsos de acción (Hilgard y Bower 1973).

Hacia finales del siglo XIX Thorndike, realizaba un estudio con animales, especialmente con gatos, ocupándose de cómo aprendían a salir de una caja en la que estaban encerrados. El gato hambriento trata de escaparse de la caja para conseguir comida. La caja se abría con un dispositivo, una cuerda de la que hay que tirar, el animal al ser introducido en la jaula se mueve, se agita, araña, muerde, hasta que por azar, abre la caja. Las veces siguientes que es encerrado va disminuyendo el tiempo que tarda en abrir la caja, "aprendiendo" a abrir la caja. Para Thorndike la explicación es que el gato aprende por tanteo, o ensayo y error, eliminando las respuestas incorrectas y manteniendo las correctas. El aprendizaje se realiza por selección y conexión y obedece a varias leyes, la principal, la "ley del efecto" la cual afirma que las nuevas respuestas se fortalecen o se debilitan por sus consecuencias, de tal suerte que los movimientos del gato que le permiten abrir la caja aumentan la probabilidad de que vuelvan a realizarse porque han tenido éxito, mientras que los que no le permiten salir de ella tienden a disminuir, e incluso a desaparecer. (<http://depa.pquim.unam.mx/~paidos/articulo 10.doc> ).

Así mediante asociaciones o conexiones el organismo va formando, o aprendiendo, nuevas respuestas que serán tanto más sólidas cuanto mejores

consecuencias tengan. Un aspecto, por demás interesante, es que dicho principio no sólo puede ser aplicable en la vida de los animales filogenéticamente inferiores, sino que también explica el aprendizaje en los seres humanos. Por ejemplo, el niño aprende que cinco más siete es igual a doce, asociando la aparición del cinco y del siete unidos por el signo más al doce. Si cuando el niño produce esa respuesta el maestro la aprueba o le pone buena nota o llega al resultado correcto del problema que está resolviendo, esa conexión se verá fijada y aumentará su probabilidad, mientras que la respuesta trece u once desaparecerá, al no tener consecuencias favorables.

De tal forma es posible observar la influencia que la filosofía empirista tuvo sobre las ideas de Thorndike; puesto que este principio de “ensayo y error” implica la asociación de elementos que configuran una respuesta con efecto positivo, las cuales, según Thorndike tienden a mantenerse y afianzarse, mientras que aquellas cuyas conexiones no resultaron correctas tienden a desaparecer.

La influencia de Thorndike en los contextos educativos es palpable aún en nuestros días, ya que imprimió un gran impulso al movimiento científico en este campo, al promulgar que las prácticas educativas se regularán de acuerdo con los resultados verificados en situaciones específicas. Particularmente, dichas ideas tuvieron un gran éxito entre los psicólogos y entre los educadores pues explicaban, cómo mediante la repetición de las buenas respuestas, estas se aprendían y por qué desaparecían las malas. Su formidable estímulo dió lugar a una nutrida producción en áreas tan variadas como las escalas de escritura a mano, la redacción de diccionarios, los métodos para la enseñanza de la aritmética, de la ortografía y las pruebas de inteligencia y orientación vocacional (Hilgard y Bower 1973).

### **2.1.2 El Aprendizaje de J. B. Watson**

Otra teoría con gran influencia empirista y asociacionista fue aquella que se refiere a la psicología conductista. En 1913 John B. Watson, en su Manifiesto Conductista, mostró que siguió en muchos aspectos los pasos de Thorndike pero precisó y desarrolló otras muchas cosas sobre cómo se aprende. Este Conductismo de Watson buscó diferenciarse de otros modelos teóricos que en aquellos momentos gozaban de gran popularidad como el Psicoanálisis y la misma Psicología Experimental de su antecesor Thorndike.

Algunas de las ideas novedosas que planteó el Conductismo se orientaron hacia aspectos metodológicos y en cuanto a su objeto de estudio. Dichas ideas formaron parte central de este modelo. En primera instancia, Watson planteó la necesidad de una metodología objetiva y un cambio del estudio hacia la conducta observable; por otro lado, en cuanto al objeto de estudio, Watson negó la existencia de métodos apropiados para el estudio de los fenómenos internos y por ende planteó una especie de reduccionismo antimentalista (Millán, 1996). De hecho, llegó a afirmar en su artículo "Psychology as the Behaviorist Views It", anteriormente citado, que el concepto de conciencia, es una superstición, una reliquia de la Edad Media, que no es posible definirla ni tampoco localizarla; por tanto no puede ser objeto de estudio científico (Morris, 1987).

A manera de síntesis, Pozo (en: Millán, 1996), plantea que el Conductismo posee varios rasgos distintivos y que resultan característicos; por ejemplo, se deduce que el núcleo central de este modelo es el asociacionismo, además de la negación de los procesos mentales y su inherente dificultad para entenderlos. Otro rasgo de medular importancia es el que se refiere a que el principio motor del comportamiento es el medio, que inicia y controla el aprendizaje; pero quizá el rasgo más relevante dentro del Conductismo de Watson es el que postula que el aprendizaje es aplicable a todos los organismos, de forma que cualquier estímulo puede asociarse con cualquier otro estímulo o respuesta lo que se consideró como principio de equipotencialidad.

Por último, el Conductismo se basa en la constatación de datos observables o comprobables a través de los sentidos; por lo tanto un resultado no puede ser valorado en tanto no exista un referente físico (respuesta). Pese a lo anterior, la concepción del aprendizaje defendida por Watson y otros conductistas posteriores, era difícil de aplicar a la escuela.

### **2.1.3 El Aprendizaje de F.B. Skinner**

Pese a que Thorndike estableció las bases del famoso Condicionamiento Operante, es Skinner a quien se le considera como el responsable del desarrollo de dicho modelo de aprendizaje. Siguiendo este orden de ideas, pese a que Skinner prolonga los trabajos de Thorndike sobre la ley del efecto, argumentó que los principios del Condicionamiento Clásico sólo explicaban una pequeña parte de toda la gama de conductas que se aprenden; en otras palabras, el Condicionamiento Clásico explica cómo pueden aparearse las conductas existentes con estímulos nuevos, pero no cómo se adquieren nuevas conductas.

Skinner sostiene que un organismo produce continuamente respuestas al azar y que algunas de estas tienen un resultado que libera al sujeto de una situación de tensión, o sea que muchas conductas no son simples respuestas hacia los estímulos, sino acciones deliberadas u operantes; sin embargo, no fue esta idea lo que le dio particularidad al modelo operante de Skinner, sino el hecho de que estos comportamientos operantes eran afectados por lo que sucede después (Woolfolk, 1990).

Para Skinner la conducta humana está determinada por tres elementos eslabonados entre sí, antecedente-conducta-consecuente; en otras palabras, la conducta siempre se encuentra bajo dos conjuntos de influencias ambientales, aquellas que la preceden y aquellas que la suceden. Estas últimas, fundamentales para Skinner

ya que son las consecuencias las que determinan la permanencia o extinción de la conducta.

Según Skinner, estas consecuencias pueden ser placenteras o desagradables para la persona involucrada y observó que las variaciones en el tiempo de aparición de las consecuencias también pueden tener efecto. A estas consecuencias Skinner las denominó como reforzamiento dado que cualquier consecuencia es un reforzador si fortalece la conducta a la que sucede. El reforzamiento consolida la conducta, siempre que se encuentre una conducta que persista o que se incremente con el tiempo, (Woolfolk, 1990). Dentro del modelo de Condicionamiento Operante existen dos tipos de reforzamiento, principalmente: uno es el denominado reforzamiento positivo, el cual ocurre cuando un estímulo (por lo general placentero), se presenta después de una conducta particular; mientras que el reforzamiento negativo implica la supresión o evitación de un estímulo aversivo (desagradable).

Según Skinner otro tipo de aprendizaje, es reforzar las respuestas que se consideran deseables y no las que no se consideran así, de tal manera que terminan por extinguirse. Así por ejemplo, en la enseñanza de la aritmética sostiene que a la escuela primaria le toca impartir al niño la enseñanza de gran cantidad de respuestas de un tipo espacial. Son las respuestas verbales, consistentes en decir y escribir ciertos símbolos, palabras y números que se refieren a cantidades de operaciones aritméticas ([http://depa.pquim.unam.mx/~paidos/articulo 10.doc](http://depa.pquim.unam.mx/~paidos/articulo%2010.doc) ). Se trata entonces, según él, de reforzar numerosas respuestas en el niño para que de ese modo aprenda aritmética. El número de respuestas que deben reforzarse, para que sea eficaz la enseñanza, es muy alto y según él se situaría entre veinticinco mil y cincuenta mil contingencias de refuerzo.

Lo que sucede en el sistema tradicional, y de ahí el escaso rendimiento de este sistema, es que los reforzamientos positivos se mezclan con reforzamientos francamente aversivos y además no se establece un programa de reforzamientos

conveniente; en muchos casos pasan minutos entre una respuesta del chico y el reforzamiento por parte de la profesora, y en otros casos transcurre incluso mas tiempo. Según él, lo sorprendente es que tal sistema produzca efecto alguno (Skinner, 1954).

Es importante señalar que los modelos de aprendizaje señalados con anterioridad, han sido considerados tradicionalmente como distintos; es decir, como procesos adquisitivos muy diferentes. Pese a ello, muchas de las perspectivas contemporáneas sobre estos dos tipos de aprendizaje parecen coincidir en cuanto a que dichos modelos en realidad no son tan diferentes; de hecho hay quien piensa que se trata de la misma clase de aprendizaje, sólo que logrado de formas distintas (Schwartz, 1980 en: Morris, 1987).

## **2.2 Enfoques Cognoscitivistas**

### **2.2.1 La Gestalt**

Pero no todos los psicólogos estaban de acuerdo con las ideas sobre el aprendizaje de Thorndike y los conductistas. Algunos Psicólogos europeos, alemanes en su mayoría, que pertenecían a lo que se llamó la psicología de la forma (de la Gestalt) se opusieron vivamente a la concepción de que el aprendizaje era algo puramente repetitivo y producto del ensayo y error.

La Psicología de Gestalt fue desarrollada en Alemania por Max Wertheimer y sus asociados Kurt Koffka y Wolfgang Köhler. Estos autores enfatizaron que la percepción tiende a organizarse en patrones significativos que incluyen relaciones entre los elementos, además de los elementos mismos. Gestalt significa forma o configuración en alemán; los psicólogos de la Gestalt mostraron que la percepción implica el reconocimiento instantáneo de patrones con significado, no inferencias construidas tomando fragmentos aislados de información (Good, 1995). Uno de estos psicólogos, Wolfgang Köhler, realizó (durante la primera Guerra Mundial) una serie de

estudios, que pronto se hicieron famosos, sobre la inteligencia de los monos y observó que éstos podían aprender a resolver un problema y, una vez que habían encontrado la solución, eran capaces de producirla de nuevo sin tanteos y sin vacilaciones; es decir, sin necesidad de suprimir las respuestas incorrectas (<http://depa.pquim.unam.mx/~paidos/articulo 10.doc>).

Los gestaltistas son estructuralistas en el sentido que consideran que la unidad mínima de análisis es la globalidad y rechazan la naturaleza aumentativa y cuantitativa del conocimiento. Köhler menciona que la psicología debe estudiar el significado de las cosas, que son divisibles en elementos mas o menos simples. Enfatiza las totalidades donde existen partes en relación dinámica, de modo que el todo no es la simple suma de sus partes (Millán, 1996).

Los psicólogos de la Gestalt desarrollaron una serie de conceptos que ayudaron a ensamblar y dar coherencia a sus ideas con relación al aprendizaje, las denominaron leyes de la organización perceptual (Bower, 1989). Como ejemplos representativos están el de figura – fondo en donde ambos elementos se determinan en forma dinámica, lo que parece como figura en un momento puede dejar de serlo para formar el fondo, el cambio figura - fondo permite que tengamos mayor perspectiva en determinados momentos y conocimientos mas o menos acabados. El *insight*, que implica que el aprendizaje se produce de manera súbita junto con la sensación de que en ese momento acabamos de comprender el problema, no tiene que ver con repetir, sino con organizar los elementos en forma diferente, la persona que aprende por medio del *insight* ve la situación con una nueva óptica que implica las relaciones lógicas entre los elementos, la conexión entre medio y fines, la experiencia previa puede facilitar o también dificultar el *insight* en problemas estructuralmente similares o que tengan rasgos estructurales en común.

Otro concepto importante es el *pragnanz* que se refiere a que las percepciones tienden a ser buenas, simples, regulares, es decir, buscando una buena forma para el

*insight*; con relación al refuerzo, los gestaltistas mencionan que mientras una persona se esfuerza por resolver un problema su percepción de la situación es incompleta, lo que hace la recompensa es resolver el problema, entonces las partes que estaban separadas hasta el momento se constituyen en una figura perceptual cerrada (Gestalt) y por eso se logra comprender las relaciones determinadas (Millar, 1996).

Posteriormente, los psicólogos de la Forma, desarrollaron otros conceptos útiles para explicar distintas situaciones dentro del proceso de aprendizaje el primero se refiere al Aprendizaje Reproductivo el cual consiste en aplicar destrezas previamente adquiridas a un problema nuevo; y el segundo al Aprendizaje Productivo que implica una nueva organización perceptiva o perceptual y es mas bien un proceso (Millar, 1996).

### **2.2.2 El Constructivismo**

Uno de los enfoque cognoscitivistas que más ha tenido auge en los últimos años es el constructivismo. Aquí analizaremos al constructivismo, así como algunas de las implicaciones que tiene en la educación matemática. El constructivismo es una posición epistemológica, una manera para explicar cómo el ser humano, a lo largo de su historia personal, va desarrollando lo que llamamos intelecto y va conformando sus conocimientos.

El constructivismo, según Kilpatrick (1995), basa sus resultados en dos premisas principales: uno, *que el conocimiento es activamente construido por el sujeto cognoscente, no pasivamente recibido del entorno* y dos, *llegar a conocer, es un proceso adaptativo que organiza el mundo experiencial; no se descubre un independiente y preexistente mundo fuera de la mente del conocedor.*

Más, como precisa Vergnaud (citado en Ontiveros, 1994), la segunda está compuesta por dos ideas independientes. Se coincide con este último autor en este sentido, pues una cosa es que durante el proceso del conocimiento el ser humano adapte sus estructuras mentales de acuerdo a los antecedentes de experiencia que tiene y otra cosa es afirmar que todo lo inventamos nosotros. El mundo existe aún sin el ser cognoscente; sólo que para el interés de este ser, sólo existirá el mundo cuando lo conozca. Pero ambas ideas no son equivalentes. Ciertamente se tiene el impedimento epistemológico de saber si lo que se cree conocer es realmente la realidad, pero se tiene la "ventaja" de que el contacto social y las consecuentes negociaciones en los significados nos permiten ponernos de acuerdo. Pero esto último no se tratará más a fondo, pues como dice Moreno: "el constructivismo no estudia 'la realidad' sino la construcción de la realidad" aunque sí aclara qué se está entendiendo por ella (Moreno, 1996).

Por otro lado, Gómez (1994) expone en las siguientes ideas que parecen ser comunes a los constructivistas y, que a la sazón, proporcionan algunas de las características de esta posición:

- 1) *Todo conocimiento es construido.* El conocimiento es construido, al menos en parte, a través de un proceso de abstracción reflexiva.
- 2) *Existen estructuras cognitivas que se activan en los procesos de construcción.*
- 3) *Las estructuras cognitivas están en desarrollo continuo.* La actividad con propósito induce la transformación de las estructuras existentes.
- 4) *Reconocer el constructivismo como una posición cognitiva, conduce a adoptar el constructivismo metodológico.*

Los tres primeros puntos que expone, constituyen un punto de inicio para exponer los elementos del constructivismo. Sin embargo, faltaría lo que Piaget considera como los dos poderosos motores que hacen que el ser humano mantenga ese desarrollo continuo de sus estructuras cognitivas: *la adaptación y el*