

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Estudios de síntesis inorgánicas ?

TRABAJO DE INVESTIGACION

Que para obtener el título de:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (INORGANICA)

PRESENTA:

JAIME ENRIQUE ROJAS FLOREZ

México, D. F.

1973



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

PRESIDENTE	Dr. Francisco Javier Garfias Ayala
1er.VOCAL	Dr. Jacobo Gómez Lara
2ndo.VOCAL	Dr. Sara Meza de Höjer
3er.VOCAL	Dr. Jaime Keller Torres
SECRETARIO	Dr. Francisco Esparza Herrada
SUPLENTE	Mtra. Ma. Esther Ruiz de Viscaya


Sitio donde se desarrolló el trabajo:

División de Estudios Superiores

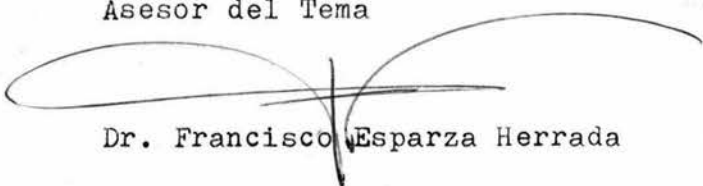
Facultad de Química

U. N. A. M.

Sustentante


Jaime Enrique Rojas Flórez

Asesor del Tema


Dr. Francisco Esparza Herrada

Agradezco al Dr. Francisco Esparza Herrada sus sabias enseñanzas y valiosas orientaciones que hicieron posible la realización de este trabajo.

Mi reconocimiento y gratitud a los Drs. Germund Höjer
y Sara Meza de Höjer.

La importancia de las estructuras cíclicas inorgánicas se hace evidente por el aumento constante de las publicaciones científicas que profundizan los conocimientos acerca de tales sistemas y abren nuevos frentes de investigación, hasta el punto de hacer, de este campo, uno de los más promisorios de la química inorgánica moderna.

Los compuestos homocíclicos y heterocíclicos fueron por mucho tiempo característicos de la química orgánica, pero en el presente, se conoce un número apreciable de anillos que no contienen átomos de carbono en su estructura, motivo por el cual podemos considerar su estudio como una rama de la química inorgánica, comparable a la de los compuestos de coordinación.

Entre los principales sistemas homocíclicos inorgánicos podemos citar⁽¹⁾

N_5 , Si_n ($n=4,5,6,7$) , P_n ($n=3,4,5,6$) , S_n ($n=6,8,10,12$)

Ge_n ($n=4,5,6$) , As_n ($n=4,5,6$) , Se_n ($n=6,8$) , Sn_n ($n=4,5,6,9$)

La facilidad que tiene el carbono para formar cadenas se atribuye, entre otros factores, a su posición en la escala de electronegatividad, lo cual indica que tiene muy poca tendencia a formar iones y en consecuencia los enlaces que origina, son predominantemente covalentes y sobre todo en el caso de los compuestos saturados, no es susceptible de ataque por parte de agentes nucleofílicos o electrofílicos.

Los elementos que tienen electronegatividad mayor que la del

carbono, tienden a recibir electrones y en consecuencia son atacados fácilmente por agentes nucleofílicos, lo cual reduce su estabilidad y las cadenas que pudieran formar, como en el caso del nitrógeno, se descomponen en cadenas más cortas que están favorecidas tanto electrónicamente como energéticamente.

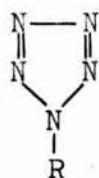
Los elementos que tienen electronegatividad menor que la del carbono tienden a oxidarse y sus posibles cadenas serán inestables frente a los agentes oxidantes como sucede con: B, Si, Ge, Sn, P(III), As(III). Sin embargo como estos elementos son incapaces de formar dobles enlaces consigo mismos del tipo $R_n E = E R_n$

(E=B, Si, Ge, Sn, P, As) se favorece en cierta forma una estructura en cadena la cual puede estabilizarse por medio de sustituyentes apropiados, como los grupos aromáticos.

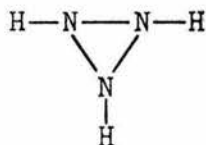
El azufre y el selenio que tienen electronegatividades comparables a la del carbono presentan una marcada tendencia a formar cadenas en condiciones normales y así se les encuentra en forma de anillos S_8 y Se_8 o en cadena abierta Se_x , pero debido a la presencia de pares electrónicos solitarios y de orbitales "d" vacíos, tales cadenas pueden ser atacadas por agentes electrofílicos y nucleofílicos.

Cabe anotar que en la estabilidad de este tipo de compuestos influyen, además de la electronegatividad, presencia de orbitales vacíos y de pares electrónicos solitarios, otros factores entre los que se pueden citar: conformación de la molécula, posibilidad de delocalización electrónica, etc.

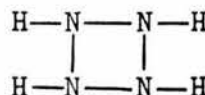
El único sistema homocíclico conocido formado por átomos de nitrógeno es el pentazol o ciclopentazadieno (Ia) y aunque hay evidencias de espectrometría de masas⁽²⁾ sobre la existencia de N_3H_3 (Ib) y N_4H_4 (Ic), no se ha elucidado su estructura.



(Ia)



(Ib)



(Ic)

A pesar de que el anillo de cinco átomos de nitrógeno es inestable, ha sido posible aislar, en forma cristalina, algunos arilciclopentazadienos⁽³⁾ que se descomponen a temperatura ambiente a veces en forma explosiva.

El espectro ultravioleta de algunos arilciclopentazadienos⁽⁴⁾ muestra una marcada influencia de los sustituyentes donadores de electrones unidos al grupo arilo (Tabla I), indicando una posible distribución en la cual el anillo de ciclopentazadieno adquiere una carga parcial negativa.

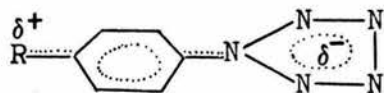


Tabla I.

Fenilpentazol	λ max. 249 $m\mu$	ϵ max. 7100
p-Etoxifenilpentazol	λ max. 272 $m\mu$	ϵ max. 12300
p-Dimetilaminofenilpentazol	λ max. 329 $m\mu$	ϵ max. 14900

Los cálculos por Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA) indican que la ciclación de las cadenas de diazoazida es tan rápida como la descomposición y el ciclo está favorecido energéticamente frente a la cadena abierta flexionada en diferentes puntos⁽⁵⁾.

La existencia de ciclopentazadieno hace pensar en la posibilidad de la síntesis de su homólogo inmediatamente superior o sea el N_6 , ciclohexazeno o ciclohexazino como lo llaman algunos autores (II).



(II)

Es necesario anticipar que la síntesis del ciclohexazeno debe presentar dificultades, porque el calor de formación calculado implica que su disociación en tres moléculas de nitrógeno debe ser exotérmica en unas 174 Kcal/mol.⁽⁶⁾

Al hacer un análisis de la posible estructura del N_6 se encuentra que la molécula debe ser plana, con ángulos de 120° y en consecuencia el nitrógeno debe presentar una hibridación sp^2 ; dos de los orbitales híbridos se usarían para formar enlaces σ con los átomos de nitrógeno vecinos, el tercero estaría ocupado por un par electrónico no enlazante y el orbital "p", no hibridado, estaría semiocupado de tal manera que podría formar un orbital molecular π delocalizado sobre toda la molécula.

En estas condiciones cada uno de los átomos de nitrógeno estaría formando dos enlaces σ y estaría contribuyendo con un electrón al orbital molecular π delocalizado de manera que no se presenta una reducción drástica de enlaces con relación a la molécula de nitrógeno.

Estas primeras consideraciones presentan un panorama favorable para la síntesis del ciclohexazeno pero antes de intentar cualquier trabajo experimental, se hace necesario un estudio más profundo sobre la viabilidad del proyecto y el paso siguiente consiste en la elaboración de un diagrama de niveles de energía para los orbitales moleculares del compuesto en cuestión, haciendo uso del método simple de Hückel que separa los enlaces σ de los orbitales π y trata solamente los últimos. En este método se hacen algunas simplificaciones tales como la coplanaridad de los orbitales π dado que comparten el mismo plano nodal, igualdad de todas las distancias de enlace y desprecio de todas las interacciones entre no vecinos⁽⁷⁾. Se supone que el conjunto de enlaces σ puede dividirse en enlaces individuales localizados con interacciones prácticamente nulas de manera que el Hamiltoniano puede escribirse como una suma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\sigma + \mathcal{H}_\pi$$

y la función de onda total como un producto de la función de onda de los enlaces σ por la función de onda de los enlaces π :

$$\Psi = \Psi_\sigma \Psi_\pi$$

De esta manera el sistema π se separa del sistema σ y se tratan matemáticamente en forma independiente lo cual equivale a decir que todos los electrones π sufren el mismo tipo de interacción con la corteza de electrones internos formada por los electrones σ .

Para poder elaborar el diagrama mencionado antes, es necesario determinar la simetría de los orbitales que se va a obtener, usando los seis orbitales p_π como conjunto base.

La molécula tiene una simetría D_{6h} y al aplicar todas las operaciones de simetría al conjunto de orbitales p_π se obtiene el siguiente resultado:

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_{p_π}	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

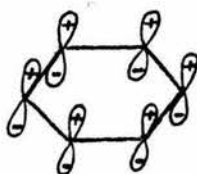
La tabla de carácter para el grupo puntual D_{6h} es ⁽⁸⁾

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0

La representación reducible del sistema es:

$$\Gamma_{p\pi} = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$$

No es necesario utilizar la simetría completa de la molécula debido a que el plano nodal presente en los orbitales $p\pi$ es común a todos(III) y basta con analizar su comportamiento frente al eje C_6 , de manera que se usará solamente la simetría C_6 .



(III)

La tabla de carácter para éste grupo puntual es:

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	1	$+\epsilon$	$-\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	ϵ^*
	1	ϵ^*	$-\epsilon$	-1	$-\epsilon^*$	ϵ
E_2	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$
	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$

Aplicando todas las operaciones de simetría se obtiene el siguiente resultado:

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
$\Gamma_{p\pi}$	6	0	0	0	0	0

La representación reducible es:

$$\Gamma_{p\pi} = A + B + E_1 + E_2$$

resultado que está de acuerdo con el que se obtuvo cuando se tomó la simetría completa del grupo puntual D_{6h} .

Los coeficientes de cada uno de los orbitales atómicos que van a dar origen a los orbitales moleculares, son los caracteres de las representaciones irreducibles participantes:

$$A \longrightarrow A_{2u}: \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$B \longrightarrow B_{2g}: \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6$$

$$E_1 \longrightarrow E_{1g}: \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 + \epsilon\phi_2 - \epsilon^*\phi_3 - \phi_4 - \epsilon\phi_5 + \epsilon^*\phi_6 \\ \phi_1 + \epsilon^*\phi_2 - \epsilon\phi_3 - \phi_4 - \epsilon^*\phi_5 + \epsilon\phi_6 \end{array} \right\}$$

$$E \longrightarrow E_{2u}: \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 - \epsilon^*\phi_2 - \epsilon\phi_3 + \phi_4 - \epsilon^*\phi_5 - \epsilon\phi_6 \\ \phi_1 - \epsilon\phi_2 - \epsilon^*\phi_3 + \phi_4 - \epsilon\phi_5 - \epsilon^*\phi_6 \end{array} \right\}$$

Estos orbitales moleculares no están normalizados y cuatro de ellos contienen coeficientes imaginarios los cuales deben ser eliminados antes de proceder a su normalización.

Para A_{2u} :

$$N_a^2 \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) d\tau = 1$$

$$N_a^2 \left[\int \phi_1\phi_1 d\tau + \int \phi_2\phi_2 d\tau + \int \phi_3\phi_3 d\tau + \int \phi_4\phi_4 d\tau + \int \phi_5\phi_5 d\tau + \int \phi_6\phi_6 d\tau + \int \phi_1\phi_2 d\tau + \int \phi_1\phi_3 d\tau + \int \phi_1\phi_4 d\tau + \int \phi_1\phi_j d\tau \right] = 1$$

Como: $\int \phi_i\phi_i d\tau = 1$ y por otra parte: $\int \phi_i\phi_j d\tau = 0, i \neq j$

$$N_a^2(6) = 1$$

$$N_a = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\Psi_{a_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

Para B_{2g} :

$$N_b^2 = \int (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) d\tau = 1$$

$$N_b = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\Psi_{b_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

Para E_{1g} :

Como los orbitales moleculares que pertenecen a una representación E, tienen la misma energía, cualquier combinación lineal de ellos también tendrá la misma energía y así:

a) Sumando

$$E_{1g}^1 = 2\phi_1 + (\epsilon + \epsilon^*)\phi_2 - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_3 - 2\phi_4 - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_5 + (\epsilon + \epsilon^*)\phi_6$$

b) Restando

$$E_{1g}^2 = (\epsilon - \epsilon^*)\phi_2 + (\epsilon - \epsilon^*)\phi_3 - (\epsilon - \epsilon^*)\phi_5 - (\epsilon - \epsilon^*)\phi_6$$

Como

$$\epsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{6}\right) = \cos\frac{2\pi}{6} + i\sin\frac{2\pi}{6}$$

$$\epsilon^* = \exp\left(-\frac{2\pi i}{6}\right) = \cos\frac{2\pi}{6} - i\sin\frac{2\pi}{6}$$

Entonces

$$(\epsilon - \epsilon^*) = 1 \quad \text{y} \quad (\epsilon - \epsilon^*) = i\sqrt{3}$$

Además

$$N_{e_1}^1 = \frac{1}{2\sqrt{3}}$$

Luego

$$\Psi_{e_1^1} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

Para el segundo orbital degenerado

$$N_{e_1^2} = \frac{1}{2} \quad \text{y}$$

$$\Psi_{e_1^2} = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

Para E_{2u} :

a) Sumando

$$E_{2u}^1 = 2\phi_1 - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_2 - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_3 + 2\phi_4 - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_5 - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_6$$

$$-E_{2u}^1 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi_{e_{2u}^1} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

b) Restando

$$E_{2u}^2 = (\epsilon - \epsilon^*)\phi_2 - (\epsilon - \epsilon^*)\phi_3 + (\epsilon - \epsilon^*)\phi_5 - (\epsilon - \epsilon^*)\phi_6$$

$$E_{2u}^2 = i\sqrt{3} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{e_{2u}^2} = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

Las energías de estos orbitales moleculares se calculan de la siguiente manera:

$$E_i = \frac{\int \psi_i^* H \psi_i d\tau}{\int \psi_i^* \psi_i d\tau}$$

Como $\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1$ $E_i = \int \psi_i^* H \psi_i d\tau$

$$\psi_i = N_i \sum_j a_{ij} \phi_j$$

$$E_i = \int N_i^* \sum_j a_{ij}^* \phi_j^* H N_i \sum_k a_{ik} \phi_k d\tau$$

$$E_i = N_i^2 \sum_j a_{ij}^* a_{ij} \int \phi_j^* H \phi_j d\tau + N_i^2 \sum_j \sum_{k > j} a_{ij}^* a_{ik} \int \phi_j^* H \phi_k d\tau$$

Como

$$\int \phi_j^* H \phi_j d\tau = \alpha_j \quad \text{y además} \quad \int \phi_j^* H \phi_k d\tau = \beta_{jk}$$

Entonces

$$E_i = N_i^2 \sum_j |a_{ij}|^2 \alpha_j + N_i^2 \sum_{j > k} |a_{ij} a_{ik}| \beta_j$$

Como todos los orbitales de los átomos de nitrógeno contribuyen en la misma proporción y además

$$N_i^2 \sum_j |a_{ij}|^2 = 1$$

Entonces

$$E_i = \alpha + N_i^2 \sum_{j>k} \sum_k |a_{ij} a_{ik}| \beta_{jk}$$

$$E_{a_{2u}} = \frac{1}{6} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) H (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) d\tau$$

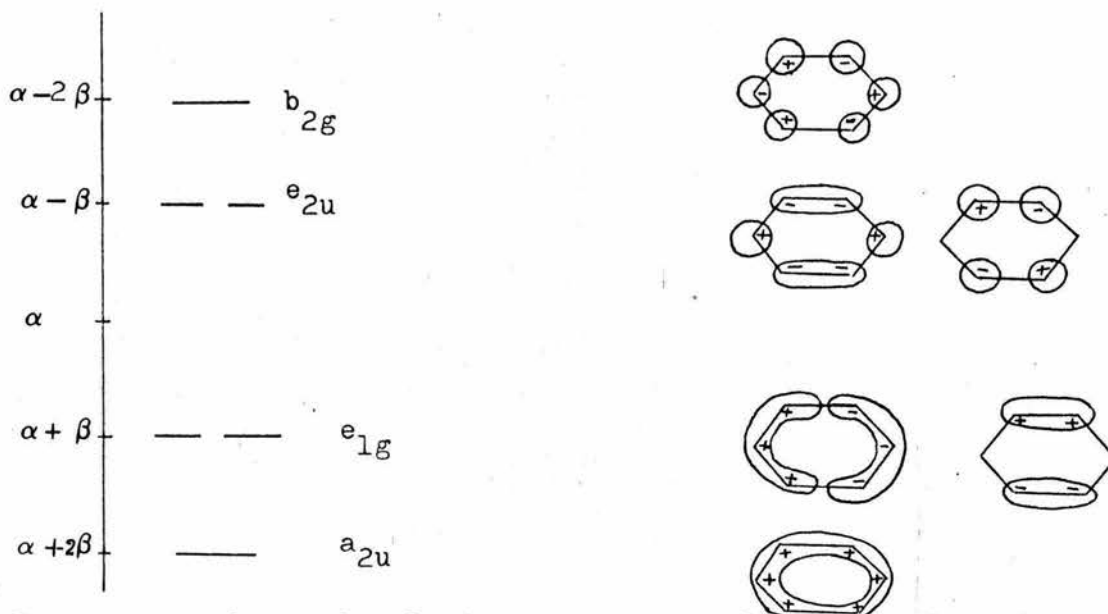
$$E_{a_{2u}} = \alpha + 2\beta$$

$$E_{b_{2g}} = \alpha - 2\beta$$

$$E_{e_{1g}} = E_{e_{2g}} = \alpha + \beta$$

$$E_{e_{2u}} = E_{e_{1u}} = \alpha - \beta$$

El diagrama de niveles de energía para estos orbitales moleculares, en unidades de β queda



Como se ve, los seis electrones ocupan orbitales enlazantes y la situación es completamente similar a la del benceno excepto que en éste último, uno de los orbitales híbridos sp^2 del átomo de carbono se utiliza para formar un enlace σ con el hidrógeno y en el caso del ciclohexazeno, el orbital híbrido sp^2 del nitrógeno,

está ocupado por un par electrónico no enlazante.

Como los resultados anteriores son puramente cualitativos, para encontrar datos cuantitativos se hizo el cálculo de la molécula usando la modificación al método CNDO hecha por Germund Hojer y Sara Meza⁽¹⁰⁾.

Al programa mencionado es necesario suministrarle, entre otros datos, las coordenadas de los átomos que componen la molécula y como obviamente no existe dato experimental de la distancia a la que se encuentran los átomos de nitrógeno en el ciclo, fueron utilizados varios valores con el objeto de poder proponer una.

Los resultados obtenidos son:

DISTANCIA (A.)	ENERGIA DE ENLACE (eV.)
1.25	-59.4233
1.30	-63.1782
1.35	-63.9625
1.40	-62.4596
1.45	-59.2303

De acuerdo con los valores obtenidos para la energía, la distancia de enlace N-N en el ciclohexazeno que se propone, es del orden de 1.35 A.

El análisis anterior lleva a la conclusión de que la molécula de ciclohexazeno debe tener estabilidad y con esta base se inició la búsqueda de una cinética adecuada que permitiera el aislamiento y la caracterización de este interesante compuesto, que abriría, como es lógico, un campo de investigación muy atractivo.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

En esta sección se presenta una descripción detallada de los criterios que se tuvieron en cuenta para seleccionar reactivos, disolvente y método de preparación, anticipando que los resultados experimentales no son del todo concluyentes.

1. REACTIVOS.

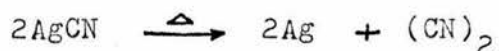
Los reactivos analizados tenían la propiedad común de tener va-
rios átomos de nitrógeno unidos y se escogió el grupo de sustan-
cias que, además de tener el mayor número de átomos de nitrógeno
unidos, fuera de fácil adquisición en el comercio o de fácil sín-
tesis en el laboratorio. Las azidas reúnen este tipo de condicio-
nes y fueron seleccionadas en primer término: la azida de metilo
(CH_3N_3), la clorazida (ClN_3) y la azida de plata (AgN_3).

Los intentos de romper homolíticamente el enlace C-N de la azi-
da de metilo fueron infructuosos debido a que era necesario uti-
lizar condiciones extremas en las cuales, si se llegaba a formar
el ciclohexazeno, inmediatamente se descomponía.

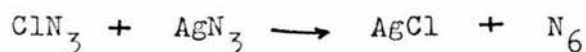
La azida de plata ofrece mejores perspectivas debido a que el en-
lace Ag-N es más débil y puede romperse con facilidad incluso por
acción de la luz visible, reacción que puede ser acelerada con el
empleo de luz de menor longitud de onda (ultravioleta), que con-
duciría la síntesis, via radicales libres, con formación de pla-
ta metálica y posiblemente de N_6



Esta reacción sería similar a la de la obtención del cianógeno por descomposición térmica del cianuro de plata⁽⁹⁾.



La clorazida ofrece la posibilidad de un mecanismo de tipo iónico y se pensó hacerla reaccionar con la azida de plata con el propósito de obtener el N_6 según la reacción siguiente:



2. DISOLVENTE .

Las propiedades del ciclohexazeno derivadas de la estructura propuesta indican que el disolvente que debe usarse en la reacción debe ser no polar y de tipo orgánico.

Entre la gran cantidad de disolventes que cumplen estas condiciones, es necesario eliminar todos los aromáticos, porque como se postula que el ciclohexazeno debe tener propiedades aromáticas, éstas pueden utilizarse como medio de comprobación de la formación real de la sustancia y en consecuencia el disolvente no debe interferirlas.

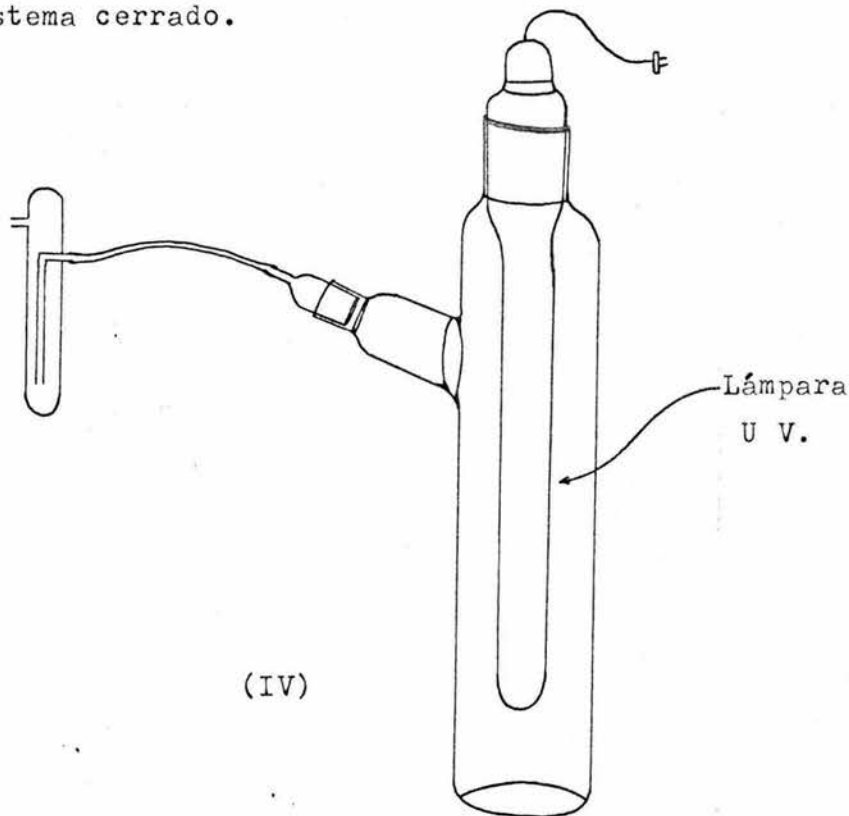
En estas condiciones se reduce el número de posibles disolventes y solamente quedan en la lista los del tipo del: n-hexano, n-heptano, ciclohexano, etc. Ante la imposibilidad de escoger uno de estos disolventes en forma teórica, se planeó una experiencia para determinar cuál de ellos permite una descomposición más rápida de la azida de plata al irradiarla con luz ultravioleta

ta y tomando como criterio el cambio de color más acentuado para una irradiación de igual tiempo e intensidad y realizada a la misma temperatura.

El experimento mostró que la sustancia indicada para servir de disolvente en la reacción es el ciclohexano.

3. METODO DE PREPARACION.

Una vez seleccionados: reactivo, disolvente y mecanismo de reacción se diseñó un reactor cilíndrico (IV), con dos bocas, una para la lámpara ultravioleta y la otra para que permitiera la salida de los gases que eventualmente se pudieran producir en la reacción y conectada a un sello de aceite de silicón que mantendría el sistema cerrado.



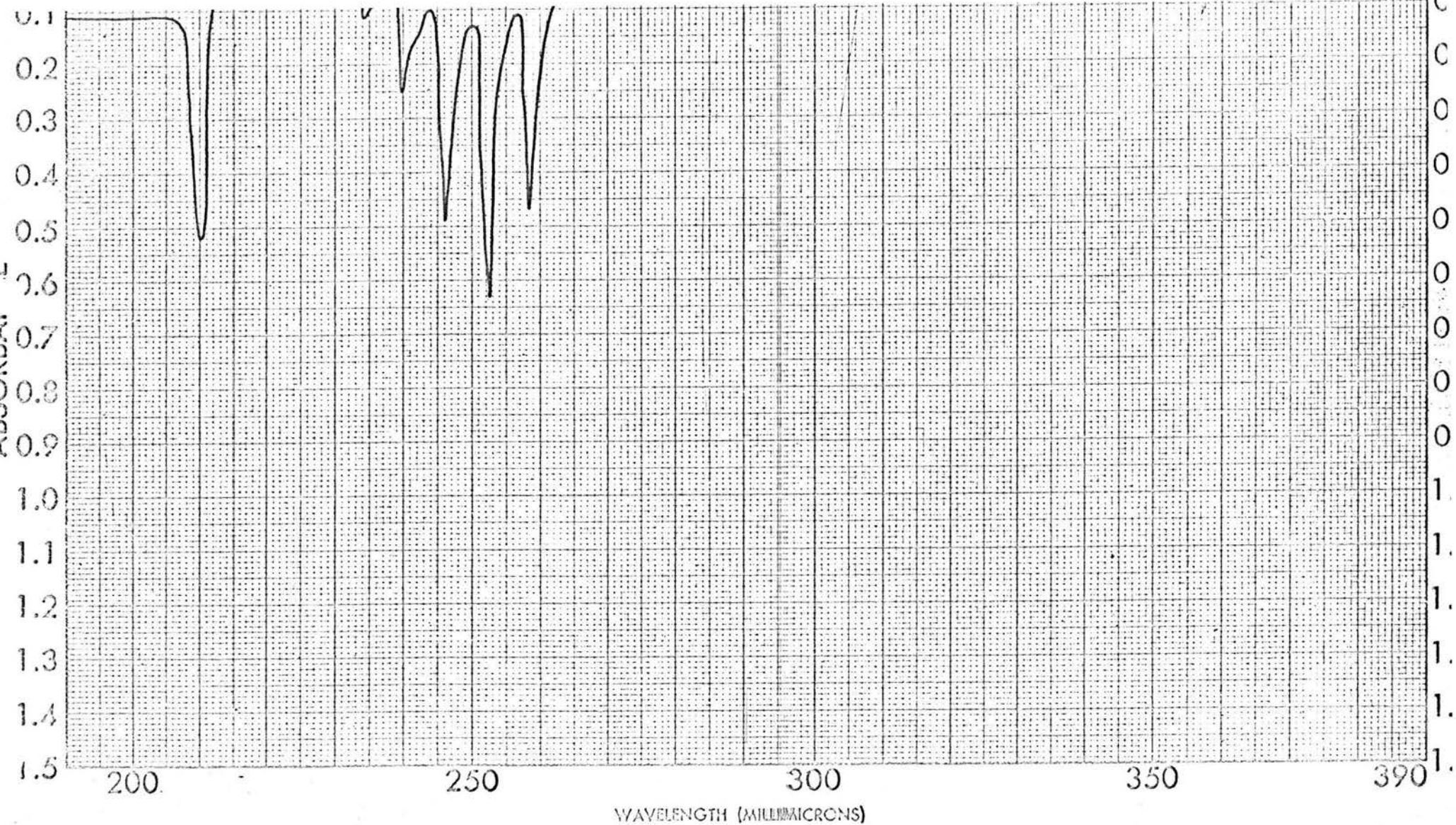
La mezcla de ciclohexano y azida de plata se colocó en el reactor y se sometió a irradiación con agitación vigorosa durante periodos de tiempo diferentes y a distintas temperaturas para seleccionar las condiciones óptimas que resultaron ser: temperatura ambiente y seis horas de irradiación, utilizando como criterio la intensidad de las bandas que aparecen en el espectro ultravioleta.

La azida de plata cambió a color negro lo cual indica presencia de plata metálica y ruptura homolítica del enlace Ag-N y como no se presentó un desprendimiento de gases apreciable se puede concluir que los radicales azida reaccionaron de alguna manera y que el compuesto resultante no se descompuso.

El espectro ultravioleta tomado con blanco de ciclohexano (V) muestra una estructura fina con λ_{max} . a $252.5 \text{ m}\mu$ y su aspecto indica la presencia de una sustancia con propiedades aromáticas. Para descartar la posibilidad de que tales bandas pudieran deberse a la azida de plata disuelta en el ciclohexano, se preparó un testigo el cual fue sometido a un tratamiento igual al de la reacción anterior excepto que no fue sometido a irradiación y al tomarle el espectro ultravioleta no mostró bandas de absorción en la región de interés.

Para tratar de separar el producto de la reacción se llevaron a cabo las siguientes experiencias:

1. Destilación fraccionada a presión de laboratorio.



SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT _____	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		

Los resultados de esta primera experiencia fueron negativos por que al tomar los espectros ultravioleta de las porciones obtenidas se encontró que las bandas habían desaparecido y por otra parte la temperatura prácticamente no cambió durante el transcurso de la destilación.

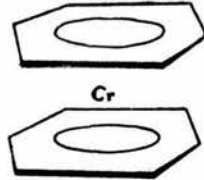
2. Destilación fraccionada a presión reducida.

También con resultados negativos, dado que en la primera porción del destilado disminuyó la intensidad de la estructura fina y en las siguientes desapareció por completo.

Como los intentos anteriores para concentrar la sustancia fueron infructuosos, se puede concluir que es demasiado volátil o que se descompone al tratar de concentrarla. Finalmente se intentó una separación aprovechando las diferencias en presión de vapor, a presión de laboratorio, colocando la mezcla en un matraz enfriado a 0°C. y conectado a otro que se sumergió en aire líquido, encontrándose una disminución en intensidad de las bandas del espectro y un aumento de la presión interior del sistema que hacía volar los tapones en repetidas ocasiones, lo cual implica, que algo se estaba descomponiendo.

Como la sustancia solo es estable en solución, se pensó tratar de formar con ella un compuesto que fuera mucho más estable y el primer paso en tal sentido fue hacerla reaccionar con carbonilo de cromo, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, con la esperanza de que se produjera una reacción análoga a la que se produce entre ésta sustancia y el ben-

ceno, es decir, que se formara un compuesto de tipo sandwich en -
tre el cromo y el ciclohexazeno.



A pesar de que fueron usadas diferentes condiciones de reacción, la sustitución de las moléculas de monóxido de carbono por las del anillo, no se verificó debido posiblemente, entre otras causas, a la baja concentración del ciclohexazeno.

Ante la imposibilidad de encontrar una evidencia experimental que despejara toda duda sobre la existencia del ciclohexazeno, se hizo el cálculo teórico de las bandas de absorción en la región del ultravioleta, utilizando el programa Höjer/PPPMEX y se obtuvo el siguiente resultado:

λ Experimental (m μ)	λ Teórica (m μ)
210	200
234	210
240	230
246	260
252.5	304
258	330

Como se puede observar, hay coincidencia parcial entre los datos teóricos y los experimentales.

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

1. Experimentalmente no se logró obtener, por los medios descritos en el trabajo, una evidencia totalmente concluyente sobre la existencia del compuesto motivo de investigación.

2. Los cálculos teóricos indican que la molécula debe ser estable, lo cual constituye un valioso estímulo para que se continúe la búsqueda de una prueba experimental de su existencia.

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

1. Haiduc, I., "The Chemistry of Inorganic Ring Systems".
Wiley-Interscience, 1970, pg. 9.
2. Foner, S.N., R.L. Hudson, J. Chem. Phys. 29, 442 (1958).
3. Ugi, I., Tetrahedron, 19, 1801 (1963).
4. Ugi, I., "Advanced Heterocyclic Chemistry"., Ed., A.R. Katritzky,
Academic Press, New York, London, 1964, Vol. 3, pg. 373.
5. Roberts, J.D., "Cálculos con Orbitales Moleculares"
Reverté S.A., 1969, pgs. 113-118.
6. Dewar, M.J.S., G.J. Gleicher, J. Chem. Phys., 44, 759 (1966).
7. Streitwieser, A., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"
John Wiley Sons, Inc., New York, London, 1961, pg. 31
8. Hall, L.H., "Group Theory and Symmetry in Chemistry"
McGraw-Hill Book Company, 1969, pg. 349.
9. Brauer, G., "Química Inorgánica Preparativa".
Reverté S.A., 1958 pg. 407
10. Hojer, G., S. Meza, Acta Chem. Scand., 26, 3723 (1972)