12
2ej.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

## FACULTAD DE QUIMICA

# TIOSEMICARBAZONAS COMO LIGANTES MONODENTADOS. COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TUNGSENO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ALEJANDRA ENRIQUEZ GONZALEZ

México, D. F. 1992

FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## CONTENIDO


Introducciòn 1

CAPITULO 1

1.1 Objetivo 4
1.2 Generalidades 6
1.3 Antecedentes 9
1.4 Principio de àcidos y bases duros y blandos 11
1.5 Teoria de orbitales frontera 19

CAPITULO 2

Parte experimental 16

CAPITULO 3

Resultados y discusiòn 22

CAPITULO 4

Conclusiones 61

Referencias 63

# INTRODUCCION

Las tiosemicarbazidas (TSC), son compuestos orgánicos que presentan una alta actividad biológica. En 1946 Domagk[1] reportó que muchas TSC muestran actividad antitumoral y desde entonces se ha estudiado su acción farmacológica.

Se ha encontrado que las TSC son activas contra la gripe[2], protozoos[3] y cierta clase de tumores[4]. Se les ha sugerido como posibles pesticidas[5], fungicidas[6] y también se les atribuye utilidad como anticonvulsionantes[7], actividad antifitoviral y de anti-implantación[8,9].

Los complejos formados con tiosemicarbazidas y metales de transición se consideran importantes por que muchos de ellos manifiestan actividad biológica. Esta propiedad se ha relacionado con la capacidad que tienen para quelatar iones metálicos[10] ,de tal manera que se ha estudiado su estructura y reactividad con interes.

Estos ligantes presentan varias posibilidades de coordinación, entre las que destacan la bidentada por ser la más común y la monodentada por ser la menos común. Tales compuestos presentan las siguientes características:

Por un lado se ha encontrado que en los complejos clásicos con metales de transición de la primera serie, metales que se consideran ácidos duros o que se encuentran en el límite entre los duros y los blandos, la coordinación es bidentada a través del azufre y del átomo de nitrógeno hidrazínico.

Mientras que la coordinación monodentada solo se ha detectado en un número reducido de complejos, que presentan una característica en común, él átomo metálico se comporta como un ácido blando.

En los compuestos organometálicos el metal es normalmente blando, de tal manera que estos sistemas pueden ser adecuados para estudiar el comportamiento monodentado de los TSC, además de que su química es reciente.

Se han publicado las estructuras moleculares de algunos compuestos, donde se manifiesta el comportamiento monodentado de los TSC y la coordinación se realiza a través del S, dos de ellos son organometálicos y los otros complejos clásicos. Campbell[11] ha estudiado este tipo de compuestos y propone que en el complejo $W(CO)_5(AcTSC)$[12] ( AcTSC = Acetonatiosemicarbazona ), la coordinación monodentada se debe a factores electrónicos, no así para los otros compuestos reportados ( que posteriormente se mencionaran en los antecedentes ) donde predominan los factores estéricos.

En el presente trabajo se estudia la reacción entre el *cis* – $W(CO)_4$ (piperidina)$_2$ y diversas TSC como ligantes (Fig. 2.1), con el objetivo de confirmar si la coordinación monodentada observada en el compuesto de $W(CO)_5(AcTSC)$ se debe a factores electrónicos y no estéricos como se ha propuesto.

Existe la posibilidad de relacionar factores electrónicos, energéticos y también estructurales, que nos permiten entender el comportamiento químico de las especies. Conceptos, como lo es el principio de ácidos y bases, duros y blandos, puede relacionarse y complementarse con la teoría de orbitales moleculares y teoría de orbitales frontera. Todas estas ideas pueden reunirse para apoyar el comportamiento observado experimentalmente.

Para poder estudiar estos factores se requirió del cálculo de orbitales moleculares por el método de Hückel-extendido, que es un método semiempírico propuesto por Hoffmann y que esta incluido en un paquete de programas llamado CACAO, el cual además de permitir este calculo, genera diagramas de interacción de OM, dibujos tridimensionales de los orbitales moleculares obtenidos, así como el análisis a partir de los fragmentos de la molecula.

A continuación se presenta una breve descripción del contenido de cada capitulo:

En el capitulo 1. Antecedentes, se hace una revisión bibliográfica relacionada con los sistemas estudiados en el trabajo, y se plantean los objetivos del mismo.

En el capitulo 2. Parte Experimental, se presenta el método experimental utilizado para la sintesis de los ligantes, de $W(CO)_4(pipe)_2$ y los derivados disustituidos.

En el capitulo 3. Resultados y discusión, se describen los resultados obtenidos en la sintesis y su caracterización, así como también un breve análisis teórico.

En el capitulo 4. Conclusiones, se presentan las conclusiones obtenidos en este trabajo.

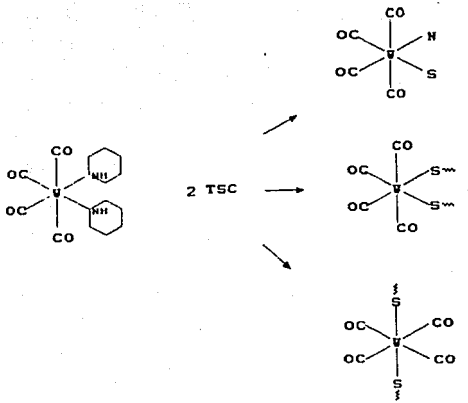
# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### I.1 Objetivo.

El objetivo que pretende alcanzar este trabajo es sintetizar compuestos organometálicos de W (0) disustituidos con tiosemicarbazonas monodentadas donde la coordinación se efectua a traves del azufre. Y asi confirmar que el comportamiento monodentado de las TSC, en este tipo de compuestos se debe a factores electrónicos como ha sido sugerido previamente para el complejo $W(CO)_5$(AcTSC).

Para lo anterior se realizo la reacción de un compuesto, producto de la interaccion entre el *cis* – $W(CO)_4(pipe)_2$ y 2 tiosemicarbazonas. Dado que la especie $W(CO)_4(pipe)_2$ presenta 2 sitios posibles de coordinación, se tienen las siguientes posibilidades:




Como ligantes se escogieron los tiosemicarbazonas siguientes:

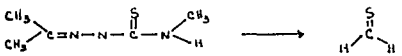
- Acetona tiosemicarbazona
- 4-metil-acetona tiosemicarbazona
- 4,4-metil-acetona tiosemicarbazona

Lo anterior da la posibilidad de analizar la influencia del volumen de los ligantes en la coordinación, el comportamiento bidentado está favorecido con un ligante poco impedido estericamente (AcTSC), mientras que el comportamiento monodentado debe aumentar al incrementarse el tamaño del ligante, en este caso la coordinacion por medio del atomo de azufre y no del nitrogeno sugiere así mismo una influencia electrónica en el proceso.

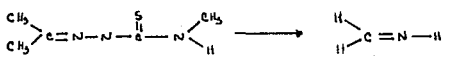
El objetivo principal del trabajo, no es hacer un estudio teorico detallado de la reactividad de los tiosemicarbazonas, pero si hacer un analisis teorico semicuantitativo que involucre los principios planteados anteriormente y que nos sirva de apoyo a los resultados obtenidos experimentalmente. Para cumplir con esta parte se determinó la estructura electrónica (cargas y traslapes) de 2 sistemas, donde uno de ellos presenta una coordinacion monodentada entre el metal y el azufre y en el otro una coordinacion por medio del nitrogeno, para poder explicar la preferencia del metal hacia uno de los dos atomos.

Tambien se calculo la dureza absoluta a partir de las energias del HOMO y LUMO y se determinò que especies quimicas son mas blandas para tener interacciones blando - blando que son estables.

Para facilidad de calculo se ha simplificado la estructura del ligante y se ha respetado al metal y los carbonilos. Para la coordinacion por azufre el ligante se redujo a :



Y para nitrògeno a :



Los sistemas que se eligieron para ser estudiados son: $W(CO)_5(SCH_2)$, $W(CO)_5(NHCH_2)$ que tienen como objetivo proporcionar diferencias que expliquen la preferencia del metal para coordinarse por el àtomo de azufre y no con el nitrògeno, teniendo como evidencia que la mayoria de los metales de transiciòn hasta ahora estudiados en complejos con estos ligantes, se coordinan a travès de los dos àtomos[25]. La razòn para incluir al sistema $W(CO)_5(SCH_2)$ es que funciona como anàlogo del complejo $W(CO)_5(AcTSC)$ del que se tiene la estructura de rayos-X y la evidencia de que la coordinacion monodentada es a travès del azufre. Los valores que se obtienen sirven como parànetros de comparaciòn para los obtenidos en los sistemas *cis* y *trans* - $W(CO)_4(SCH_2)_2$ .

## 1.2 Generalidades.

### Bases de Schiff.

Las bases de Schiff se obtienen mediante la reaccion de condensaciòn de una amina primaria y un grupo carbonilo activo, utilizando acidos débiles como catalizadores. Estos compuestos contienen un grupo azometino o imino C=N.

Estas bases forman complejos estables con iones metálicos especialmente si la amina y/o el grupo carbonilo contienen un segundo grupo funcional, cercano al sitio de condensación que actue como donador, por ejemplo oxigeno y azufre.

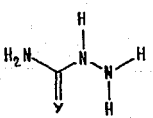
Se pueden dividir los ligantes segun la amina de la que se derivan en:

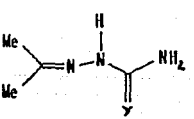
-Derivados de α-aminoacidos
-Derivados de aminoalcoholes
-Derivados de o-aminofenol
-Derivados de tiosemicarbazidas.

Derivados de tiosemicarbazidas.

En la Fig. 1.1, se muestra el grupo fundamental que caracteriza a los derivados de las tiosemicarbazidas (a). Que al sufrir la reacción de condensación con un grupo carbonilo activo forma una tiosemicarbazona (b).

TSC




(a)
y= s = tiosemicarbazida
y= o = semicarbazida

(b)
y= s = tiosemicarbazona
y = o = semicarbazona

Fig. 1.1

Se ha reportado que estos ligantes actuan como :

1.-monodentados, coordinandose al ion metalico a través del azufre.

2.-bidentados, la coordinación se realiza por medio del azufre y el nitrógeno de la imina.

3.-tridentados, ligantes derivados de TSC con grupos ó donadores adicionales unidos al grupo carbonilo que contienen O ó S como átomos donadores.

Gasparri[13] reportó la estructura molecular por difraccion de rayos -X para la tiosemicarbazida libre y encontró que presenta una estructura *anti* ( Fig. 1.2), esto es que los átomos donadores se encuentran en posición *trans* , mientras que su estructura asume una estructura *sin* , cuando se coordina como bidentado. (Fig. 1.2 y 1.3)

tiosemicarbazidas

Fig. 1.2

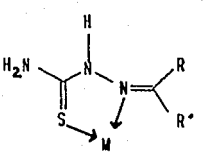


Fig. 1.3 Coordinación bidentada

## 1.3 Antecedentes.

El estudio de la química de coordinación de las TSC se inició en 1943 con los trabajos de Jensen[14] y a partir de entonces se han sintetizado una gran cantidad de complejos, su estereoquímica y reacciones han sido estudiadas.

Hasta 1986 los únicos ejemplos reportados donde la TSC actua como un ligante monodentado son: Ag(I)[15], Co(II)[16], y Hg(II)[17]. La explicación que se da a este comportamiento se basa en razones de tipo estérico, como posteriormente se explica.

Con respecto al complejo de plata, $Ag[SC(NH_2)NHNH_2]Cl$, se determinó su estructura molecular por difracción de rayos-X y se encontró que en el complejo el ligante presenta una estructura *trans*, el comportamiento monodentado se explica en función de la coordinación que se presenta, no se encuentran dos sitios lo bastante cercanos para ser ocupados por dos átomos de la misma molécula. El ligante asume la conformación *anti* como resultado del empaquetamiento requerido.

En los complejos de mercurio (II), se manifiesta la capacidad de la TSC para actuar como ligante mono y bidentado, en la formación de los compuestos del tipo $HgX_2(TSC)$ y $HgX_2(TSC)_2$ donde X=Cl. En $HgX_2(TSC)_2$ la coordinación es monodentada y la estructura de la TSC es la misma que presenta la molécula libre y que es la más adecuada para éste tipo de coordinación. En $HgX_2(TSC)$ el ligante actua como bidentado.

Los complejos de cobalto (II) de formula general $CoL_2\ X_2$ donde L = $NH_2C(S)NHN{=}CR_1R_2$ y $R_1 = R_2 =$ Me ; $R_1 =$ Me , $R_2 =$ Ph ; $R_1 = R_2 =$ ciclohexanona ; $R_1 =$ H , $R_2 =$ Ph, y X = Cl. Han sido preparados y caracterizados por Tomlinson y colaboradores[16]. Del análisis espectroscópico que hacen concluyen que cuando $R_1$ y $R_2$ son grupos arilo, la estructura en estado sólido es tetraédrica, mientras que el ligante es monodentado. Y cuando $R_1$ y $R_2$ son grupos alquilo el ligante es bidentado y se obtienen complejos con estructura piramide-trigonal. Los factores estéricos se usan para explicar cambios estructurales en los compuestos. Diferencias importantes y útiles resultan del análisis del IR para estos compuestos. Se observa que la banda en 1500 y 1530 $cm^{-1}$ asignada a la vibración $\nu$ (CN) + $\delta$ (NH2) es desplazada ligeramente en complejos monodentados, aproximadamente de 10 a 20 $cm^{-1}$, mientras que en los bidentados el desplazamiento es a frecuencias más altas, de 50 a 60 $cm^{-1}$.n

En 1985 se inicia el estudio de la química organometálica de las TSC con los trabajos pioneros de Campbell, que reportó la síntesis de complejos del tipo [ $MoX(CO)_2R_1R_2(NNHCSNH2)(\eta^3-C_3H_4R)$ ][18] con $R_1$=H ó Me, $R_2$= Me, Et, Pr ó Ph, posteriormente también trabajó con compuestos de molibdeno y semicarbazonas[19]. En éste tipo de compuestos, los tiosemicarbazonas presentan coordinación bidentada.

En 1987 Campbell reportó el primer compuesto organometálico con una TSC monodentada[20], [ $Fe(CO)_2L(\eta^5-C_5H_5)$ ] $\{PF_6\}$, donde el ligante = L= $H_2NNHCSNH_2$, $R_1$=$R_2$= Me; $R_1$=H, $R_2$= Ph; $R^1$=H, $R_2$= P-$NO_2$Ph; $R_1$=Me, $R_2$= P-MePh y también comenzó el estudio de su reactividad, pero no fue sino hasta un año después que se reportó la primera estructura de rayos-x de un compuesto organometálico de este tipo, $W(CO)_5$(AcTSC)[12], donde la coordinación es monodentada a través del átomo de azufre.

El análisis espectroscopico de IR para el compuesto de tungsteno muestra un desplazamiento para la banda de $\nu$ (CN)+ $\delta$ (NH) de 1510 a 1520 $cm^{-1}$ para $W(CO)_5$(AcTSC) y de 1480 a 1490 $cm^{-1}$ para $W(CO)_5$(4MeAcTSC), que concuerda con lo observado por Tomlinson y colaboradores[21] para TSC coordinadas como monodentadas. Con respecto a su estructura molecular, se tiene una desviación en la simetría octaédrica, como lo indican los ángulos de $C_3$-W-$C_5$ (176.313 ºC) y $C_4$-W-S (171.912 ºC ) que se desvian del ideal (180 ºC ). La estructura del ligante presenta diferencias poco significativas con respecto a la TSC libre, por lo que se llegó a la conclusión de que la molécula es practicamente plana.

Con base en estos resultados concluyen que la molécula no es simétrica y así explican la presencia de las 5 bandas en IR asignadas a los carbonilos, ya que ninguno de ellos es equivalente, la banda a 365 $cm^{-1}$ que no se observa en el espectro del ligante libre se atribuye a la vibración W-S.

Hasta el año de 1989, se habian registrado en el Cambridge Data[24], la estructura de alrededor de 100 compuestos de coordinación con TSC, pero sólo en algunos, mencionados anteriormente, la TSC se comporta como ligante monodentado. Campbell[22] ha propuesto que en los complejos de Fe y Co el ligante actua como monodentado por razones estéricas, no así en el compuesto de tungsteno donde propone que la coordinación se debe a factores electrónicos.

## I.4 - Principio de ácidos – bases, duros y blandos.

Los factores electrónicos y estéricos pueden definirse de la siguiente manera:

1.-Electrónicos. Dentro de los factores electrónicos se considera la naturaleza del enlace, electronegatividades, tamaño de los átomos, energías de estabilización.

2.-Estéricos. Los factores estéricos se refieren al tamaño, forma y estructura de los ligantes así como también a los efectos provocados por el empaquetamiento cristalino.

Existe un concepto empírico de carácter electrónico introducido por Pearson en 1963, donde clasifica a los ácidos y bases de Lewis en dos grupos que posteriormente denomina como duros y blandos.

Se han hecho muchos trabajos, tratando de ordenar los diferentes especies químicas de acuerdo a algun parámetro ( o parámetros ) con el propósito de predecir su comportamiento futuro. Las contribuciones iniciales al tema fueron hechas por Edward, Ahrland, Chatt, Davis entre otros. La clasificación se hizó empíricamente, una gran variedad de criterios fueron usados para éste propósito. Entre las que se incluyen: energías de enlace, constantes de equilibrio, tiempos de reacción. No obstante en términos generales fuè posible definirlos como:

Acido blando. Es un átomo aceptor en estado de oxidación bajo, tamaño grande y con electrones externos polarizables.

Acido duro. Atomo aceptor, con carga positiva grande, tamaño pequeño y sus electrones externos no son fáciles de oxidar.

Base blanda. Es un átomo donador de baja electronegatividad, facilmente oxidable y muy polarizable.

Base duro. Atomo donador de alta electronegatividad, difícil de oxidar, poco polarizable y con orbitales vacíos de alta energía.

Esta descripcion cualitativa no permite la cuantificación de la dureza o blandura, pero resume una gran cantidad de información quimica, en el principio de acidos y bases, duros y blandos conocido como el principio de HSAB, que dice que los ácidos duros prefieren coordinarse a las bases duras y ácidos blandos con bases blandas. Expresa también que hay una estabilización extra en una combinación duro - duro o blando - blando y una desestabilización en una combinación duro - blando.

Parr[23] y colaboradores en 1978, estudiaron la aplicación de la teoria de funcionales de la densidad ( DFT ) a sistemas quimicos. A partir de sus conclusiones determinaron el potencial quimico de la siguiente manera:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right)_v = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho}\right)_v \qquad \ldots (1)$$

Donde :

E = energia electrónica
N = número de electrones
v = potencial devido al nucleo

Posteriormente junto con Pearson[24] y teniendo como base sus trabajos anteriores, definieron la dureza absoluta como:

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta \mu}{\delta N}\right)_v = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2}\right) \qquad \ldots (2)$$

y también dieron una definición operacional para asignar valores:

$$\eta = \left(\frac{I - A}{2}\right) \qquad \ldots (3)$$

Donde :

I = Energia de ionización
A = afinidad electrónica

Al mismo tiempo que Parr y colaboradores hacian importantes avances por el lado teórico. Parr y Yang relacionaban la DFT con la reactividad quimica de la Teoria de orbitales Frontera. De acuerdo al teorema de Koopmans, la energia de los orbitales frontera es dada por:

$$-E_{HOMO} = I$$
$$-E_{LUMO} = A$$

Estas consideraciones nos permiten calcular la dureza ( $\eta$ ) como se muestra en la Fig. 1.5

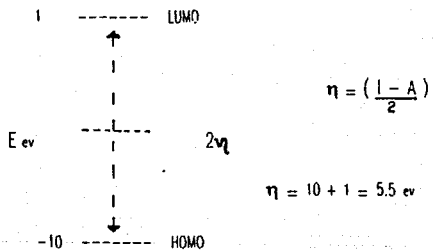



Fig. 1.5

La dureza absoluta se muestra como una linea vertical. La distancia es igual a dos veces el valor de $\eta$. Esto da un nuevo significado a la dureza : Una molecula dura se caracteriza por tener una distancia grande HOMO – LUMO, mientras que en una blanda la diferencia es pequeña.

## 1.5 Teoría de Orbitales Frontera.

Empleando la teoría de orbitales moleculares puede hacerse una aproximación de la reactividad de especies químicas. Este principio se basa en que los orbitales importantes en la interacción de 2 reactivos son: el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital vacío de menor energía (LUMO), debido a que son éstos los que energéticamente pueden favorecer o no la formación de un enlace.

Cuando dos especies se acercan existe una perturbación en los OM de ambos reactantes producida por diversos efectos :

- Efectos de vecinos y entorno
- efectos de transferencia de electrones
- influencia del disolvente.

Klopman[25], empleando teoría de perturbaciones, derivó una expresión para el cambio de energía ( $\Delta E$ ) provocado por éstos efectos.

$$\Delta E_{total} = -q_r q_s (1 / E) + solv. (1) + 2 \quad (C_r^m)^2$$

$$(C_s^n)^2 B^2 / E_{m*} - E_{n*}$$

Donde:

$q_r q_s$ = densidades electrónicas en los orbitales atómicos r y s
solv. = influencia del disolvente.
$C^m$ y $C^n$ = coeficiente del orbital molecular,
B = integrales de resonancia,
E = energía del orbital

Donde $E_{m*} - E_{n*}$ es la diferencia en energía entre el orbital de mayor E, del nucleófilo ( donador) $E_{m*}$ y el orbital vacío de menor E del electrófilo ( aceptor ) $E_{n*}$.

Cuando la diferencia energética es grande, se dice que la energía de perturbación está determinada principalmente por las cargas totales de ambos reactivos, hay poca transferencia de densidad electrónica y se habla de una reacción de carga controlada ( Fig. 1.6 ). Esto se da en especies altamente cargadas, cuando el donador presenta una $E_{m*}$ baja, lo que provoca que presente dificultad para ionizarse, polarizarse, y el aceptor una $E_{n*}$ alta que le confiere poca habilidad para aceptar electrones. Todas estas propiedades corresponden a una interacción del tipo ácido duro– base dura.

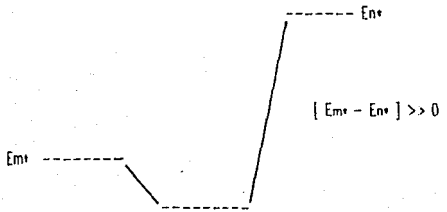



Fig. 1.6 Efecto controlado por carga
Interacción ácido duro–base dura.

También se presenta el caso donde la interacción de los orbitales atómicos es la que predomina. La energía de los orbitales frontera es parecida, lo que provoca que haya una fuerte transferencia de electrones y se habla de reacciones controladas por orbitales frontera ( Fig. 1.7 ). Esto se da generalmente entre nucleófilos de baja electronegatividad y electrófilos de alta, en especies débilmente o no cargadas, altamente polarizables. Estas características se asocian a interacciones del tipo ácido blando -- base blanda. La diferencia energética es menor a la encontrada para el caso anterior.

Fig. 1.7 Efecto controlado por orbitales frontera, interaccion ácido blando-base blando.

Resumiendo sólo 2 combinaciones nos permiten una alta reactividad, caso 2 y 3. ( Tabla I )

TABLA I

| Caso | Donador | Aceptor | Em* - En* | reactividad |
|---|---|---|---|---|
| 1 | blando | duro | medio | baja |
| 2 | | blando | pequeño | alta |
| 3 | duro | duro | medio | alta |
| 4 | | blando | pequeño | baja |

Estos resultados nos muestran que las interacciones duro-duro y blando-blando son las más favorables.

Por todo lo anterior se puede concluir que :

--- La fuerza del enlace entre dos entidades ( A : B ) depende principalmente de la naturaleza de los reactivos . Habrá una estabilizacion extra en una combinacion duro - duro o blando - blando que en una duro - blando.

--- La dureza absoluta ( $\eta$ ) es una propiedad global del sistema pero, puede hablarse de dureza local. En una reaccion quimica, la interacción más eficiente ocurre entre las partes más blandas ò duras de cada molècula.

--- Atomos grandes, neutros o negativos tienen valores pequeños de $\eta$ , atomos pequeños con cargas positivas tienen valores grandes de $\eta$.

--- La transferencia de electrones entre dos molèculas està determinada por los orbitales llenos del donador y los vacios del aceptor.

--- El orbital màs importante del donador es el orbital molecular ocupado de mayor energia ( HOMO ) y para el aceptor es el orbital molecular vacio de menor energia ( LUMO ).

--- La reacción mas probable ocurre entre las molèculas donde la orientacion permite un máximo de traslape entre el HOMO y LUMO.

--- Una diferencia HOMO – LUMO pequeña corresponde a una especie blanda y una grande a una entidad dura.

# CAPITULO 2

## PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos. Se utilizaron directamente de la casa distribuidora los siguientes reactivos:
De Aldrich Chemical Company, Inc. :
-- Hexacarbonil de tungsteno (0)
99% de pureza, P.M. 351.91, d 2650
-- 4-Metil-3-tiosemicarbazida
97% de pureza, P.M. 105.16, pf =135-138
-- 4,4, dimetil-3-tiosemicarbazida
97% de pureza,
--3-tiosemicarbazida
97% de pureza,

Disolventes. Los siguientes disolventes ya destilados se utilizaron directamente del almacen, acetato de etilo y hexano.
-- Decahidronaftaleno
99% , mezcla de cis y trans
P.M. 138.25, peb = 181-191°C, $D^{20}$ -1.4742, d=.896
Aldrich Chemical Company, Inc.

-- Piperidina

Este reactivo se destiló antes de usarlo, el destilado se guardo en un frasco ambar y se mantuvo en refrigeración.

-- Acetona

La acetona es calentada bajo reflujo con cantidades sucesivas de permanganato de potasio hasta que persista el color violeta, entonces es destilada y secada con carbonato de potasio anhidro y por ultimo se destiló en atmosfera de nitrógeno para mantenerla anhidra.

Instrumentos.

El equipo donde se realizó la RMN de $^{1}H$ y $^{13}C$ de los materias primas fué en un aparato de resonancia Gemini-200 de 200 y 50 MHz respectivamente.

Para los complejos organometálicos se utilizó un VXR - 300s de 300 MHz para hidrógeno y de 75 MHz en $C^{13}$.

Los infrarojos se realizarón en solución ($CCl4$), para la región de carbonilos y en suspensión de nujol para abarcar la zona de 200 a 600 $cm^{-1}$. El equipo fué un Espectrofotómetro IR Perkin Elmer 283 y un Nicolet FT - IR, 5 SX.

La Espectrometría de masas se realizó mediante la técnica de impacto electrónico y de ionización química en un equipo Hewlett Packard, modelo 5985 GC/MS System, a un potencial de ionización de 70 ev y a una temperatura en la camara de 230 $^{0}C$.

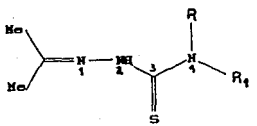
Reactivos sintetizados.

Experimentalmente se efectuarón tres sintesis:

a) De ligantes,
b) $W(CO)_4(pipe)_2$, pipe= piperidina
c) y $W(CO)_4L_2$

Los ligantes que se prepararon son:

1)1-acetona-3-tiosemicarbazona = AcTSC
2)4-metil-1-acetona-3-tiosemicarbazona = 4MeAcTSC
3)4,4-dimetil-1-acetona-3-tiosemicarbazona = 4,4diMeAcTSC




R = $R_1$ = H , AcTSC
R = Me,$R_1$= H , 4MeAcTSC
R = $R_1$= Me , 4,4diMeAcTSC

Fig.2.1

Sintesis a)

Los ligantes se obtuvieron por condensacion de la tiosemicarbazida correspondiente y acetona, utilizando ácido acético como catalizador. 1 gr de TSC ( 0.007 mol de 4MeTSC ) se disuelven en acetona, se adicionan 2 ml de ác. acetico. La solución se calienta para concentrar hasta la aparición del precipitado. El pp. blanco obtenido se filtra y lava con hexano.

Sintesis b)

Para la preparación de $W(CO)_4(pipe)_2$ , se utilizó la técnica reportada por Darensbourg[26]que consiste en colocar en un sistema de reflujo 1gr. de $W(CO)_6$ (0.00284 mol) más 2.5 ml de piperidina (0.0253mol) y 12 ml de decahidronaftaleno como disolvente. Poner a reflujo a 160°C aproximadamente 2 hrs.. El pp. amarillo que se obtiene se filtra y lava con hexano .

Síntesis c)

Preparación del derivado. La reacción se efectuó en atmósfera inerte y usando acetona anhidra como disolvente. El compuesto *cis* - $W(CO)_4(pipe)_2$ se hace reaccionar con el ligante en una relación 1:2, en un reflujo de aproximadamente 4 horas. La mezcla de reacción obtenida se separó en una columna cromatográfica, eluyendo con hexano y aumentando la polaridad con acetato de etilo. La fracción que contiene al complejo es la menos polar. Se evapora el disolvente y se obtiene un precipitado amarillo claro.

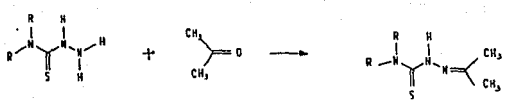
# CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Resultados experimentales.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la reacción entre los ligantes y el compuesto $W(CO)_4(pipe)_2$.

Todos los ligantes se sintetizaron por medio de una reacción de condensación entre la TSC correspondiente y la acetona, utilizando ác. acetico como catalizador. ( esquema 1)



Esquema 1

Para comprobar la estructura de los derivados de TSC, se recurrió a la Espectroscopia de IR, RMN de $^1H$ y espectrometría de masas. A continuación se dan las características espectroscópicas de los compuestos involucrados en esta parte:

Ligante 4MeAcTSC. La vibración correspondiente al estiramiento ν NH, aparece en la tiosemicarbazida en forma de una banda ancha en 3200 con hombros en 3310 y 3120 $cm^{-1}$, mientras que en la tiosemicarbazona ésta se define observandose una sólo banda en en 3220 $cm^{-1}$. En Espectrometría de masas se detectó el ion molecular en 145 m/e, en la literatura[27] se ha propuesto que para los derivados de TSC, los fragmentos mas abundantes tienen la carga localizada tanto en el átomo de N del grupo imino como en el átomo de azufre, algunos de los cuales fueron detectados, por ejemplo : { $NH_2$-C=S+($NH_2$) }, { S=C-NH-R }

En cuanto a la RMN de $^1H$ se encontraron señales para 4 clases de protones diferentes, las esperadas si se analiza la estructura del ligante, $(CH_3)_2$=N ( 1.9 y 2.0 ppm ), N-NH ( 8.4 ppm ), NH ( 7.55 ppm ) y N-$CH_3$ ( 3.2 ppm )

Ligante AcTSC. En IR se encuentran bandas definidas en 3156.63 $cm^{-1}$ para la ν NH, en RMN de $^1H$, hay señales para 5 clases de hidrógenos y en espectrometría de masas el ion molecular en 131 m/e, asi como el patrón de fragmentación propuesto en la literatura[27].

Se ha reportado previamente[21] que cuando las tiosemicarbazonas se comportan como ligantes bidentados el IR es útil para su caracterización, debido a que hay un desplazamiento de 50 ó 60 $cm^{-1}$ de la región atribuida a la vibración ( ν CN + δ NH ), mientras que en compuestos monodentados el desplazamiento es de sólo 10 ó 20 $cm^{-1}$.

En la tabla 3.1 se presenta esta vibración para los ligantes utilizados

TABLA 3.1

| | ν CN + δ NH ($cm^{-1}$) |
|---|---|
| AcTSC | 1493.60 |
| 4MeAcTSC | 1480.0 |

$W(CO)_4(pipe)_2$. Este compuesto que fué útil como precusor presentó los siguientes características espectroscópicas. En RMN $^{13}C$, se tienen 2 señales en 206.173 y 206.312 ppm que corresponden a los carbonilos, considerando que se trata de un compuesto de estructura *cis*, se esperan 2 señales, una para los CO axiales y otra para los ecuatoriales, ésto provocado por la influencia de los piperidinas que hacen que su entorno electrónico sea diferente. En el IR se confirma lo anterior ya que se observan 4 bandas para las vibraciones de los carbonilos. En la espectrometría de masas se detectan los siguientes fragmentos: $[WCO_4pipe]^+$ (381m/e), $[WCO_3pipe]^+$ (353m/e), $[Wpipe_2]^+$ (354m/e), $[pipe]^+$ (85 m/e).

Reacciones de síntesis.

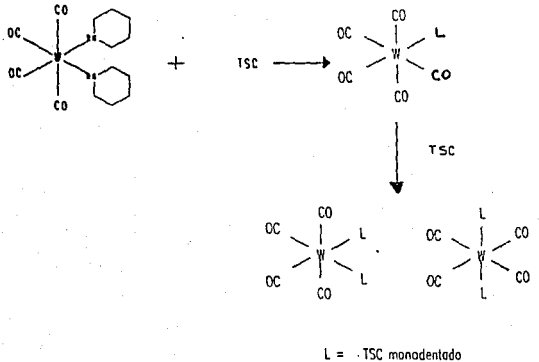
A continuación se presentan los resultados obtenidos de la reacción entre las tiosemicarbazonas y el compuesto $W(CO)_4(pipe)_2$ (Esquema 2). Los Ligantes utilizados (fig. 2.1) presentaron durante el desarrollo experimental las siguientes características:

AcTSC. Con el ligante menos impedido estéricamente, se observó que la reacción no es cuantitativa, el complejo obtenido es de color amarillo claro ligeramente inestable. Después de la separación se obtiene un sólo producto. ( Comp. C )

4MeAcTSC. Con esta tiosemicarbazona se obtuvieron los mejores resultados, (aumento en el rendimiento), se obtienen dos compuestos, ambos de color amarillo. ( Comps. A y B )

4,4 diMeAcTSC. Las condiciones de reacción utilizadas con este ligante fueron las mismas que se manejaron con los otros, sin embargo no hubo reacción.

Entre los objetivos del trabajo está el verificar la coordinación monodentada de las TSC, por lo cual se consideró evaluar esta posibilidad en los compuestos obtenidos con la 4MeAcTSC, debido a que la reacción con este ligante reportó los mejores resultados.




L = TSC monodentado

Esquema 2

Resultados para 4MeAcTSC.

El análisis por IR ( Tabla 3.2 ), para ambos compuestos presenta la banda correspondiente a la vibración ν CH + δ NH en 1495 para el compuesto A y en 1488.2 $cm^{-1}$ para el B, las dos desplazadas aproximadamente 1ti $cm^{-1}$ con respecto al valor asignado en el ligante libre que es de 1480 $cm^{-1}$ (Tabla 3.1) lo que sugiere una coordinación monodentada, tal como lo propone Jamlinson[19] y similar a la observada en el complejo $W(CO)_5$(AcTSC) reportado por Valdés-Martínez[12].

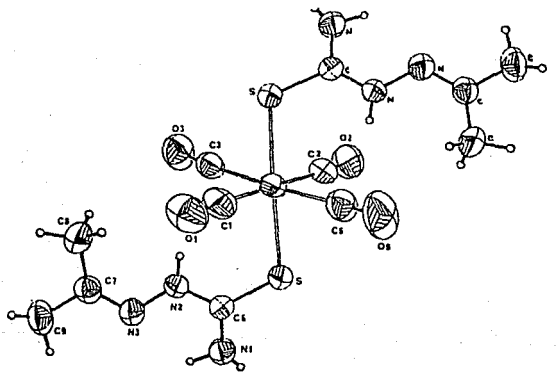
Con respecto a las bandas asignadas a los carbonilos, por simetría se esperan 4 señales para un compuesto de estructura *cis* y una para la *trans*. En este caso se tienen tres señales para estas vibraciones, lo que se atribuye a que la molécula no presenta una geometría octaédrica altamente simétrica, como se ha reportado previamente para el compuesto $W(CO)_5$(AcTSC).

En $^{13}C$ (Tabla 3.4) se observan señales para C=S, C=N y tres para los correspondientes grupos metilo, lo que pone de manifiesto la estructura del ligante. En cuanto a las señales para los carbonilos hay diferencia entre A y B, para el compo. B se tiene una sola señal, lo que indica que todos los CO presentan el mismo entorno electrónico, mientras que para el A hay dos señales, lo que haría suponer que existen dos tipos diferentes de grupos carbonilo.

En RMN de $^1H$ (Tabla 3.3), se tienen las señales correspondientes a los hidrógenos unidos a nitrógeno ( N-NH y NH ) así como para el metilo presente en el $N_4$ ( Fig. 2.1 ). Para los $CH_3$ unidos al carbono del grupo amino, se tiene una señal para el compuesto A y 2 para el B. Esto puede explicarse en base a la geométria que presentan.

El comp. B tiene una sola señal para los CO y probablemente una geométria tipo *trans*, si es así presentaría la siguiente estructura :

( Tomando como referencia la estructura molecular de rayos-x del complejo $W(CO)_5(AcTSC)$ ).




En RMN $^1H$ se esperan dos señales para los grupos metilo unidos al carbono de la imina, debido a que uno de ellos recibe la influencia de los carbonilos. Y efectivamente se obtienen dos singuletes en 2.05 y 1.9 ppm que integran para 3 hidrógenos cada uno. En cambio para el compuesto B sólo se observa una señal en 1.95 ppm, para los $CH_3$ probablemente el entorno en que se encuentran dichos grupos metilo, es equivalente en este tipo de isomería, en la que los Me estarían alejados de los carbonilos.

En lo que se refiere a la espectrometría de masas se detectó un patrón lógico de fragmentación, encontrándose los más típicos que se reportan en la Tabla 3.5 .

TABLA 3.2

IR

| | Compuesto A | Compuesto B |
|---|---|---|
| CO | 2070 $cm^{-1}$ | 2071.8 $cm^{-1}$ |
| | 1980 | 1984.0 |
| | 1930 | 1931.6 |
| ν NH | 3330 | 3373.7 |
| δ NH | 1560 | 1552.6 |
| ν CN + δ NH | 1495 | 1468.2 |

TABLA 3.3

RMN de $^1H$

| | Compuesto A | Compuesto B |
|---|---|---|
| N-NH | 8.7,s,1H ppm | 8.5,s,1H ppm |
| NH | 7.75,s,1H | 7.55,s,1H |
| $N-CH_3$ | 3.05,d,3H | 3.2,d,3H |
| $C-CH_3$ | 1.95,s,6H | 2.05,s,3H |
| $C-CH_3$ | | 1.9,s,3H |

TABLA 3.4

RMN de $^{13}C$

| | Compuesto A | Compuesto B |
|---|---|---|
| CO metálicos | 200.140 ppm | 197.08 ppm |
| | 196.93 | |
| C=S | 173.40 | 178.51 |
| C=N | 153.66 | 149.04 |
| Metilos | 30.94 | 30.83 |
| | 24.93 | 25.0 |
| | 16.71 | 16.49 |

TABLA 3.5

Espectrometría de masas

| | Compuesto A | Compuesto B |
|---|---|---|
| $WCO_3L_2$ | --- | 558 m/e |
| $WCOL_2$ | --- | 502 |
| $WL_2$ | --- | 474 |
| ---- | --- | --- |
| $WCO_4L$ | 441 | 441 |
| WL | 329 | 329 |
| L | 145 | 145 |

Resultados obtenidos con el ligante AcTSC.

En el IR (Tabla 3.6) se encontro la banda atribuida a $\nu$ CH + $\delta$ NH en 1512.65 $cm^{-1}$ para el complejo, mientras que en el ligante libre esta en 1493.6 $cm^{-1}$, lo que manifiesta una coordinación monodentada, como ya se hizo notar anteriormente, en lo que respecta a las vibraciones asignadas a los grupos carbonilo éstos siguen el mismo patron observado en los compuestos anteriores, 3 bandas en 2092.11, 1983.97 y 1932.65 $cm^{-1}$. Lo cual se atribuye también a la baja simetria de dichos compuestos.

En RMN de $^{13}C$ (Tabla 3.8), hubo ciertas dificultades para asignar las señales, debido a que se detectó ruido en los espectros, pero aun así se establecieron para C=S en 175, C=N en 154.9 ppm y las correspondientes dos señales para los grupos metilo, además de la señal en 200.2 ppm para los carbonilos.

En RMN de $^{1}H$ (TAbla 3.7), se tienen tres señales que se intercambian con $D_2O$ para los hidrógenos unidos a N y para los 2 grupos $CH_3$ señales en 2.1, 2.09 ppm respectivamente.

**TABLA 3.6**

**IR**

| | Compuesto C |
|---|---|
| CO | 2072.11 $cm^{-1}$ |
| | 1983.97 |
| | 1932.56 |
| | |
| νNH | 3373.16 |
| | 3313.12 |
| νCN+δNH | 1512.65 |

**TABLA 3.7**

**RMN de $^{1}H$**

| | Compuesto C |
|---|---|
| C-NH2 | 7.4, s , 1H ppm |
| | 6.5, s , 1H |
| N-NH | 8.9, s , 1H |
| Metilos | 2.1, s , 3H |
| | 2.09, s , 3H |

TABLA 3.8

RMN $^{13}C$

| | Compuesto C |
|---|---|
| CO | 200.22 ppm |
| C=S | 175.0 |
| C=N | 154.93 |
| $CH_3$ | 25.34 |
| | 17.02 |

TABLA 3.9

Espectrometría de Masas

| | Compuesto C |
|---|---|
| $WCO_4$ | 296 m/e |
| WL | 315 |
| L | 131 |

Los tres compuestos obtenidos presentan características similares, en ellos se advierte un comportamiento monodentado del ligante y dado que la reacción de obtención de los mismos genera un derivado disustituido, ésto da la posibilidad de isomería geométrica, la cual es encontrada en los compuestos A y B, el átomo de azufre sería el responsable de la coordinación con el metal de acuerdo a lo reportado con anterioridad. Para el compuesto B, se tiene 1 señal para los CO en $^{13}C$, lo que sugiere una isomería *trans*, esto puede reforzarse con los dos señales encontradas para los metilos unidos al grupo amino, donde uno de ellos recibe con más intensidad la influencia de los carbonilos poe encontrarse más cerca del plano ecuatorial de los mismos.

Para los compuestos A y C se tienen 2 señales en $^{13}C$ para los CO, una estructura *cis* sería la más adecuada para explicar esto, además de que hay sólo una señal para los dos metilos del grupo amino en $^{1}H$, que en este tipo de isomería se encuentran más alejados de los carbonilos.

**Análisis teórico.**

Como ya se mencionó anteriormente la estructura de los compuestos $W(CO)_5(AcTSC)$ y $W(CO)_4(4MeAcTSC)_2$ ha sido interpretada en términos de factores electrónicos, debido a que se atribuye a éstos el comportamiento monodentado del ligante.

El principal objetivo de esta sección es determinar la estructura electrónica y la interacción de los orbitales moleculares para cada uno de los sistemas propuestos y tener bases para predecir que especie es más reactiva, azufre o nitrógeno para interactuar con compuestos carbonílicos de tungsteno.

Es importante aclarar que el Hückel-Extendido es un método semicuantitativo, que no realiza cálculos de tipo autoconsistente, por lo tanto los valores de energía y el cálculo de propiedades que las involucren deben considerarse como aproximaciones, únicamente como parámetros cualitativos para predecir el comportamiento químico de diferentes especies.

Para facilitar el estudio se presentan primero los sistemas $W(CO)_5(SCH_2)$ y $W(CO)_5(NHCH_2)$, posteriormente serán tratados los disustituidos. Para realizar los cálculos y obtener los diagramas de interacción de orbitales se dividió cada uno de los sistemas en dos fragmentos (FMO), uno de ellos formado por el metal y los carbonilos y el otro FMO por el ligante.

En la Tabla 3.10 se muestran las energías de los orbitales frontera para las especies involucradas. De acuerdo a la teoría de OM, el potencial de ionización es la energía del HOMO y la afinidad electrónica la energía del LUMO, con cambios en el signo.

A partir de los resultados de la Tabla 3.10 se calculó la dureza absoluta, utilizando la definición de Pearson y Parr[23].

$$\eta = \frac{(I - A)}{2}$$

TABLA 3.10

( Ev )

| Sistema | -E TOTAL | -E HOMO | -E LUMO | - H OMO-LUMO |
|---|---|---|---|---|
| $WCO_5$ | 1075.113 | 11.751 | 10.140 | 1.611 |
| $SCH_2$ | 202.569 | 12.890 | 10.047 | 2.843 |
| $NHCH_2$ | 220.694 | 13.309 | 9.095 | 4.214 |
| $WCO_5SCH_2$ | 1279.134 | 11.598 | 9.924 | 1.674 |
| $WCO_5NHCH_2$ | 1296.778 | 11.680 | 9.355 | 2.325 |

La dureza absoluta para éstos sistemas se presentan en la Tabla 3.11.

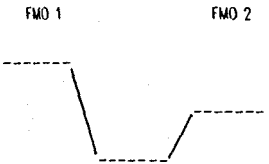
TABLA 3.11

| | Sistema | Dureza absoluta |
|---|---|---|
| FMO 1 | $WCO_5$ | 0.8055 |
| FMO 2a | $SCH_2$ | 1.4215 |
| FMO 2b | $NHCH_2$ | 2.1070 |
| | $WCO_5SCH_2$ | 0.8370 |
| | $WCO_5NHCH_2$ | 1.1623 |

Los resultados de la Tabla 3.11 nos indican que el ligante NHCH2 es la especie que presenta mayor dureza, por lo tanto la menos reactiva para reaccionar con el W, que se considera blando. También se observa que el $WCO_5$ puede considerarse una entidad blanda lo que implica que la interacción con el FMO 2a se vea más favorecida por ser del tipo ácido blando-base blanda. ( Fig. 3.1 )

Anteriormente se planteó que los especies duros se caracterizan por tener una separación HOMO-LUMO más grande que los blandos. Analizando el [ HOMO-LUMO ] de la Tabla 3.10 ,tenemos que la especie más duro es ( $NHCH_2$ ) y la más blanda ( $WCO_5$ ), por lo cual la interacción entre éstas dos especies no es favorable, es una reacción ácido-blando -- base-duro, lo anterior es consistente con lo esperado. Azufre blando y nitrógeno duro. ( Fig. 3.2)

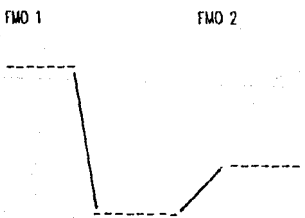
$WCO_5SCH_2$




[Em*-En*]=[12.890-10.140] =2.75

Fig. 3.1 Interacción blando-blando

$WCO_5NHCH_2$




Em*-En*]=[ 13.309-10.140] = 3.169

Fig. 3.2 Interacción blando-duro

Con el programa CACAO se construyeron los diagramas de interaccion de orbitales moléculares para ambos sistemas, y se muestran en las Figs. 3.3 y 3.4 .

También se presentan los orbitales moléculares que más contribuyen a la formación del enlace así como también los orbitales frontera en las Figs. 3.5 y 3.6 para $WCO_5SCH_2$ y en la 3.7 para $WCO_5NHCH_2$. En estos diagramas se observa que la simetría de los orbitales atómicos que participan es la adecuada para favorecer el enlace.

También se efectuó un análisis de Mulliken, los datos obtenidos para las poblaciones totales de traslape se presentan en las Figs. 3.8 y 3.10 y en las 3.9 y 3.11 la distribución de cargas netas por átomo para sistemas con azufre y nitrógeno respectivamente.

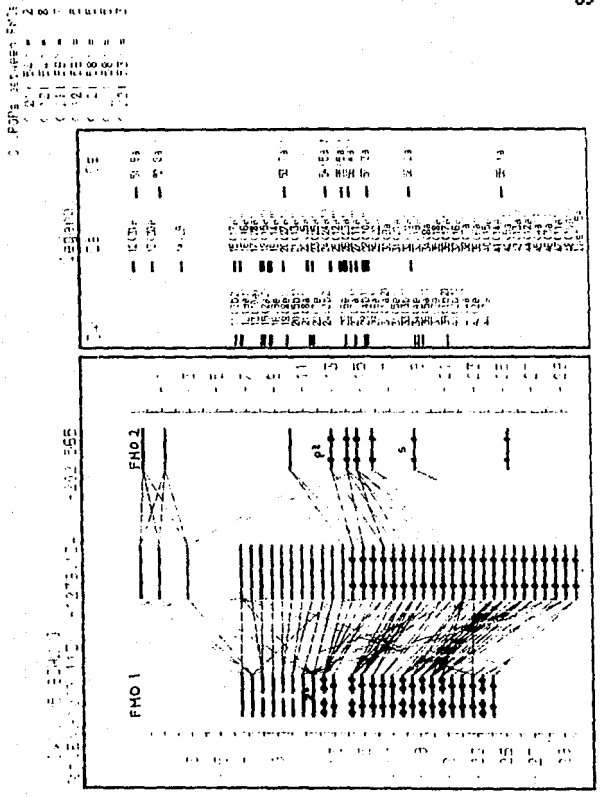



Diagrama de orbitales moleculares
$W(CO)_5(SCH_2)$

Fig. 3.3

# $W(CO)_5SCH_2$

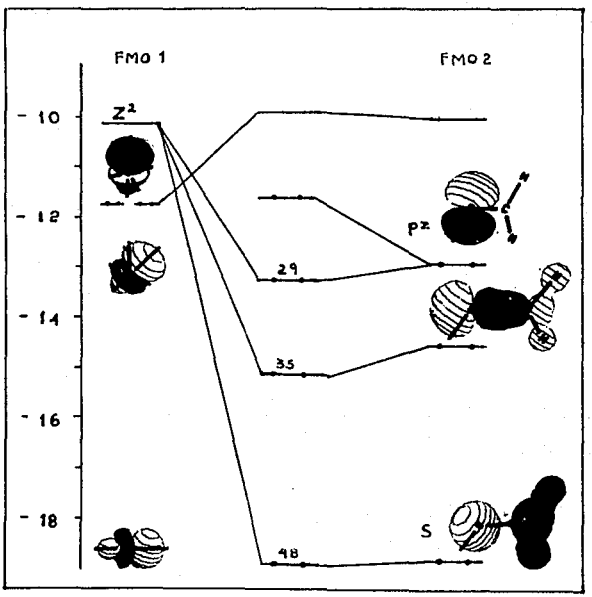



Diagrama de orbitales moleculares
$W(CO)_5(SCH_2)$
Fig. 3.3

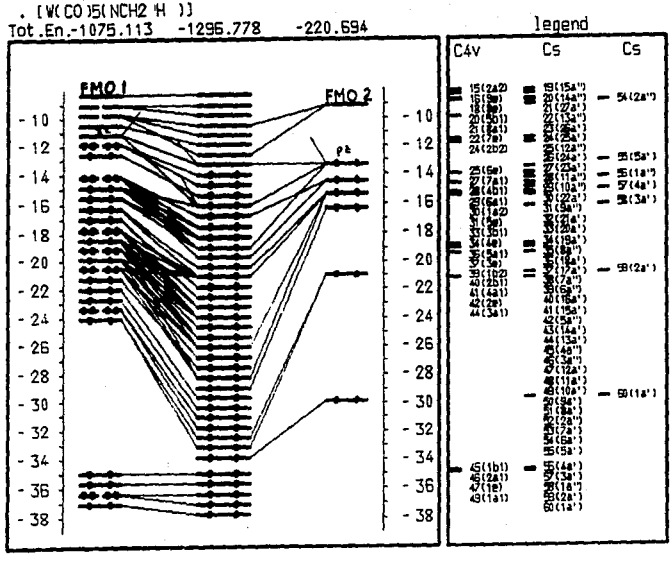



Diagramme de orbitales moleculeres
$W(CO)_5(NHCH_2)$
Fig. 3.4

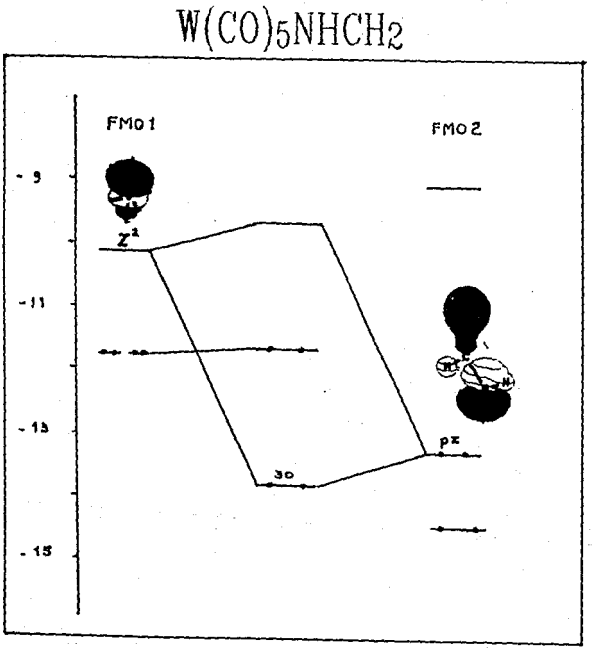



Diagrama de orbitales moleculares
$W(CO)_5(NHCH_2)$
Fig. 3.4

Orbitales Moleculares
$W(CO)_5(SCH_2)$

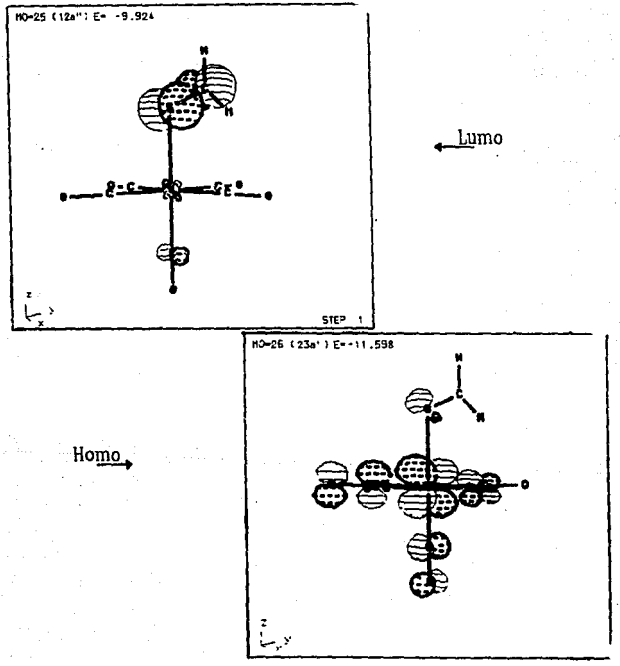



Fig. 3.5

Orbitales de enlace

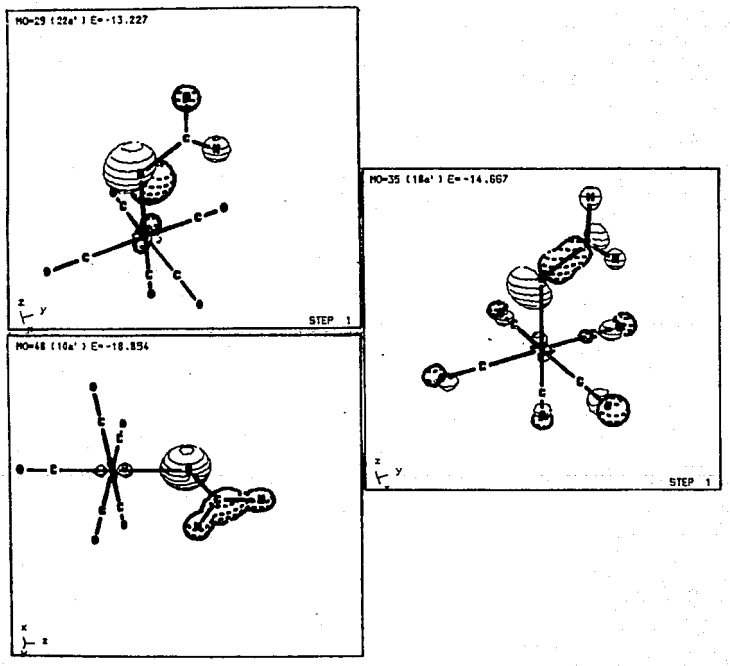
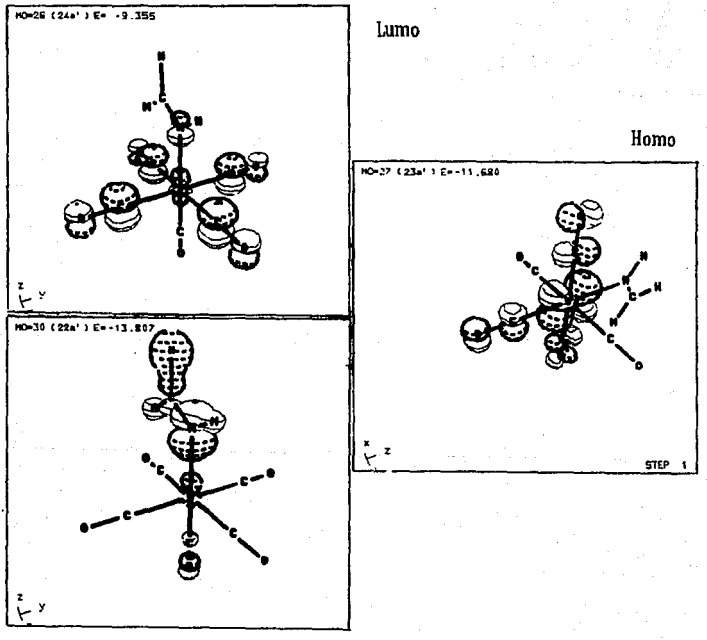



Fig. 3.6

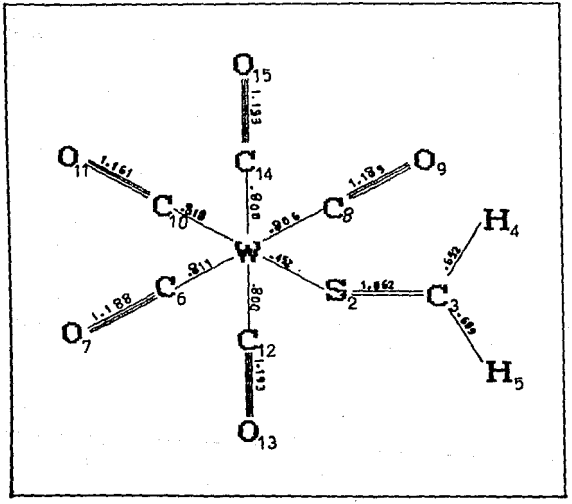
Orbitales Moleculares




$W(CO)_5(NHCH_2)$

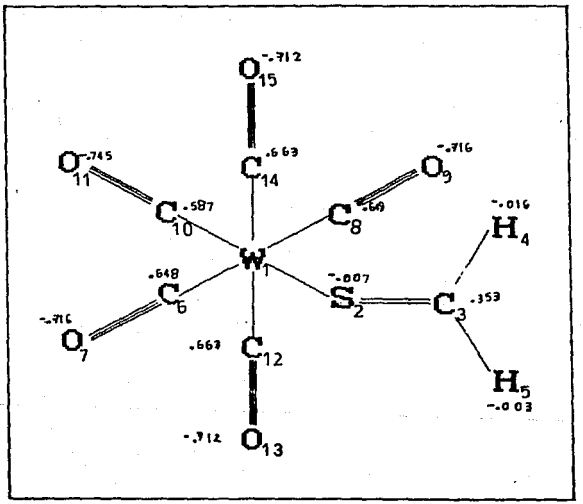
Fig. 3.7

# $W(CO)_5SCH_2$



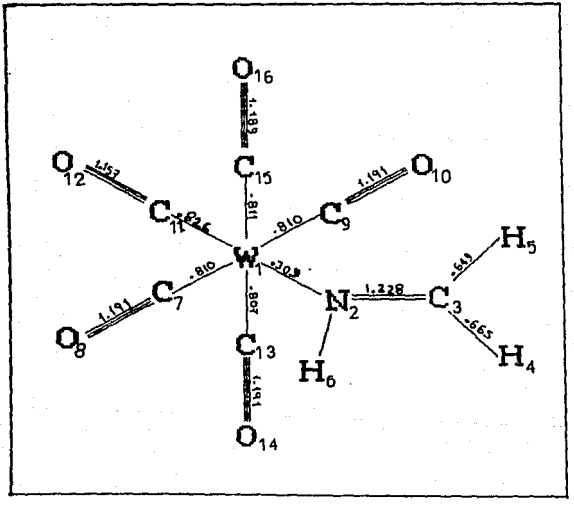

Poblaciones reducidas de traslape
Fig. 3.8

# $W(CO)_5SCH_2$



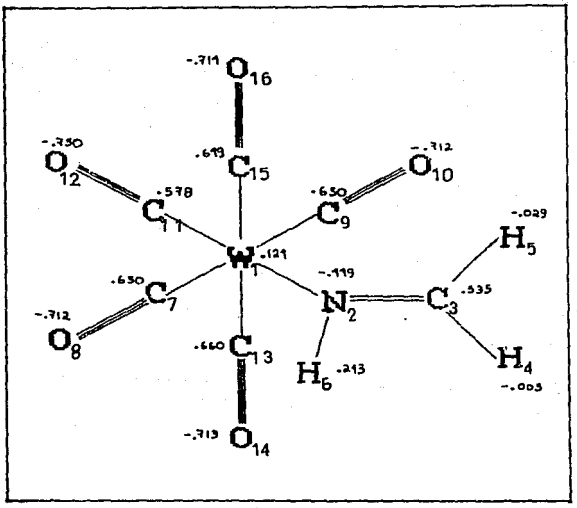

Distribución de cargas netas por átomo
Fig. 3.9

# $W(CO)_5NHCH_2$




Poblaciones reducidas de traslape
Fig. 3.10

# $W(CO)_5NHCH_2$




Distribucion de cargas netas por atomos
Fig. 3.11

Las poblaciones de traslape nos indican de manera cualitativa que tan favorecido se encuentra un enlace. De los valores de la Fig. 3.8 podemos observar que el enlace M-CO es más fuerte comparado con el de azufre. Esto se debe a que los carbonilos no sólo poseen capacidad de donadores sino también orbitales pi vacíos, favoreciendose así el mecanismo de retrodonación que fortalece el enlace M-CO. Por lo tanto es más fuerte el enlace del metal con el $C_{10}$ que ésta trans al ligante, que el formado con el azufre

En la Fig. 3.9 tenemos que la carga en el metal es prácticamente cero, lo esperado para un complejo con ligantes de enlace pi, los que pueden estabilizar bajos estados de oxidación, además se sabe que el metal es de tamaño grande lo que le da características de ácido blando. La carga insipiente negativa en el azufre indica que los electrones del mismo y que participan en el enlace de coordinación están verdaderamente comprometidos con el metal haciendo posible la unión y más factible que por el lado del nitrógeno. Además de que la carga pequeña y su tamaño grande le da un comportamiento de base blanda. En este sistema tenemos una interacción ácido blando - - base blanda

Los grupos CO, que permanecen en el sistema deben aceptar densidad electrónica del metal, para evitar una acumulación de carga negativa sobre el mismo, esta densidad en el carbonilo se ve desplazada hacia los átomos de oxígeno, que son más electronegativos, lo cual se ve reflejado en las cargas negativas que presentan y que es mayor en el carbonilo trans al ligante.

En la Fig. 3.9 se ve más fuerte el efecto trans del CO antagónico al ligante nitrógenado que el observado para el azufre, el enlace W-CO es mas fuerte debilitando la interacción W-N, ésto podría ser un elemento de apoyo a la coordinación a través del átomo de azufre, además de que el traslape que existe entre los orbitales del metal y el N es menor que la encontrada para el azufre, hay una diferencia de 0.135 . Lo anterior tiene como consecuencia que el enlace con los carbonilos se fortalezca, lo cual se confirma, debido a que los traslapes W - CO son ligeramente mayores que los encontrados para $W(CO)_5SCH_2$ .

En la Fig. 3.11 los valores nos dan un apoyo más en favor de la coordinación vía el átomo de azufre , la distribución de carga negativa en el átomo de nitrógeno es importante por que sugiere que este átomo de tamaño pequeño y alta densidad electrónica se comporta como una base dura, de tal forma que la interacción W-N es poco estable por tratarse de una combinación base dura - ácido blando.

De todo lo hasta aqui planteado se puede concluir que el comportamiento monodentado de los tiosemicarbazonas se efectua a través del azufre y disminuye la posibilidad de coordinación por el átomo de nitrógeno en sistemas donde predominan los factores electrónicos.

Sistemas $W(CO)_4(SCH_2)_2$ *cis y trans.*

Como trabajo previo se tiene el estudio de los sistemas $W(CO)_5(SCH_2)$ y $W(CO)_5N(NHCH_2)$. Para verificar que la naturaleza de la coordinación monodentada obedece a factores electrónicos, se consideró importante evaluar sistemas que contengan 2 ligantes en su estructura, los que pueden encontrarse en posición *cis* ó *trans* Y determinar su estructura electronica para observar si la presencia de los ligantes favorece el comportamiento monodentado.

*Trans*- $W(CO)_4(SCH_2)_2$

En el diagrama de interacción de orbitales moleculares ( Fig. 3.12 ) se muestran los orbitales que participan en el enlace tanto del ligante ( FMO 2 ) como del metal ( FMO 1), asi como los orbitales frontera ( Fig. 3.13 ), enlaces y fragmentos que lo componen en las Figs. 3.14 y 3.15.

En las Fig. 3.16 y 3.17 se muestran las cargas y traslapes totales para el sistema *trans* – $W(CO)_4(SCH)_2$ .

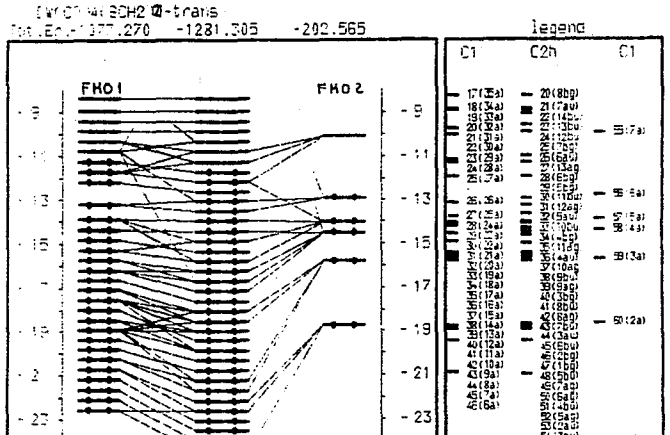
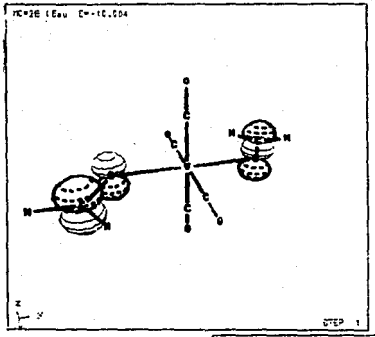


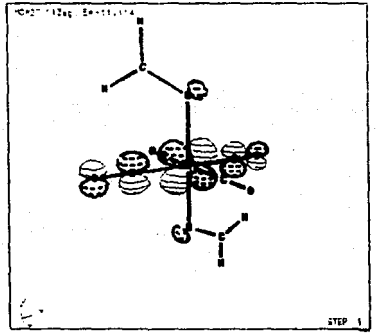

Diagrama de orbitales moleculares
*trans* - $W(CO)_4(NCH_3)_2$

Fig. 3.12

Orbitales Moleculares



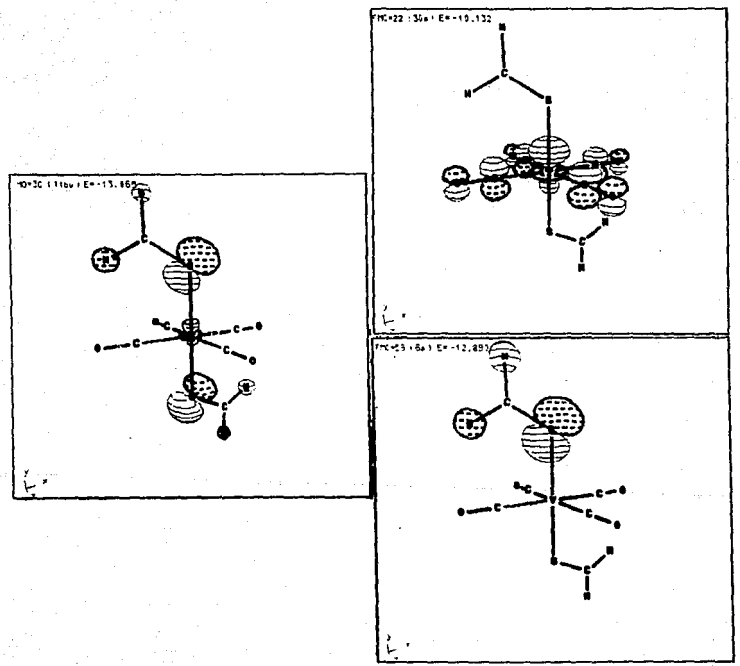
Lumo



Homo

Sistema – *trans*
Fig 3.13

Orbital de enlace y FMOs



Sistema *trans*

Fig 3.14

Orbital Molecular y FMO

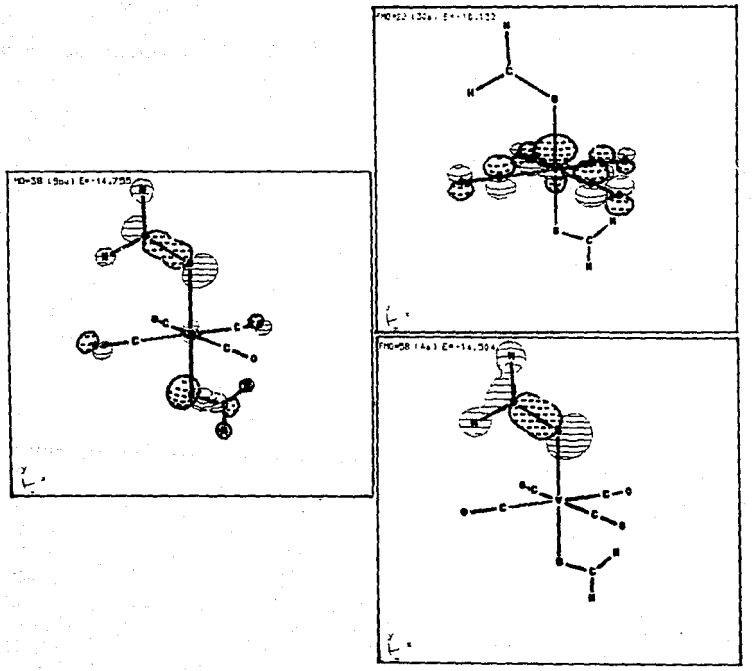
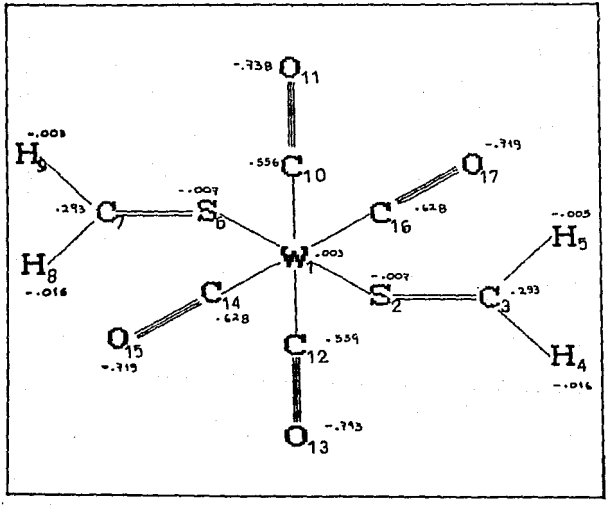


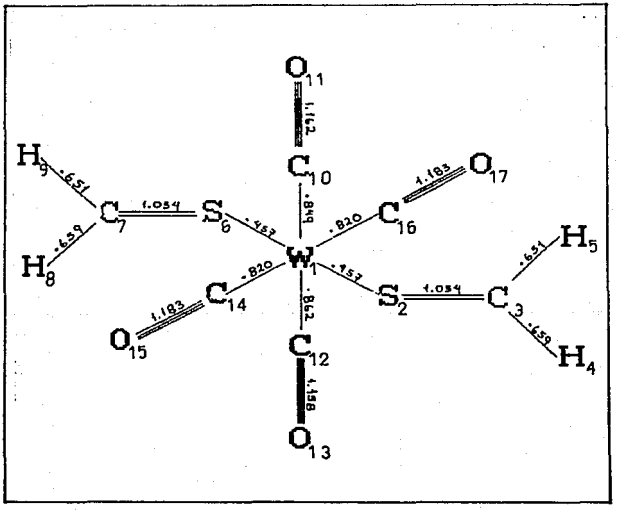
Fig 3.15

# *Trans* – $W(CO)_4(SCH_2)_2$




Distribución de cargas netas por átomo
Fig. 3.16

# *trans*- $W(CO)_4(SCH_2)_2$

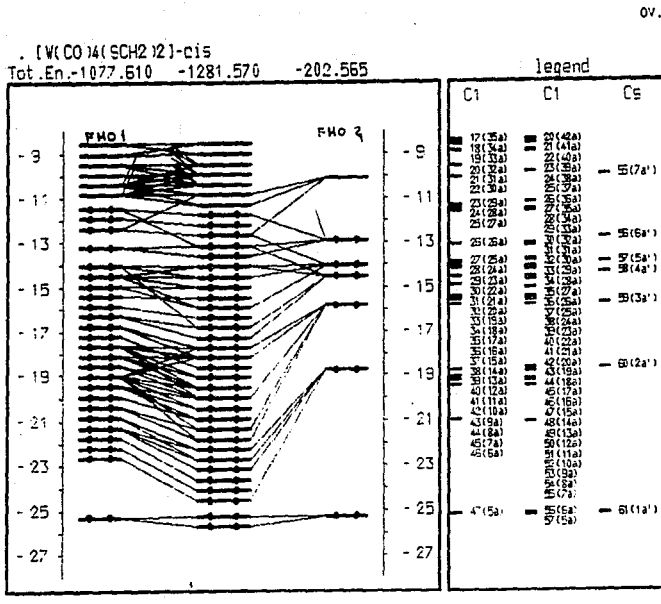



Poblaciones reducidas de traslape
Fig. 3.17

La presencia de los ligantes en posición *trans* favorece el enlace metal–azufre, la magnitud del traslape es de 0.457 para ambos azufres, lo esperado para 2 ligantes equivalentes. El efecto *trans* observado en el sistema $WCO_5$ L se elimina.

*cis*-$W(CO)_4(SCH_2)$

A continuación se muestran los traslapes y cargas netas para el sistema *cis* (Fig 3.21 y 3.22), así como el diagrama de orbitales moleculares generados en la Fig. 3.18 y los correspondientes orbitales de enlace en la 3.19 y 3.20.



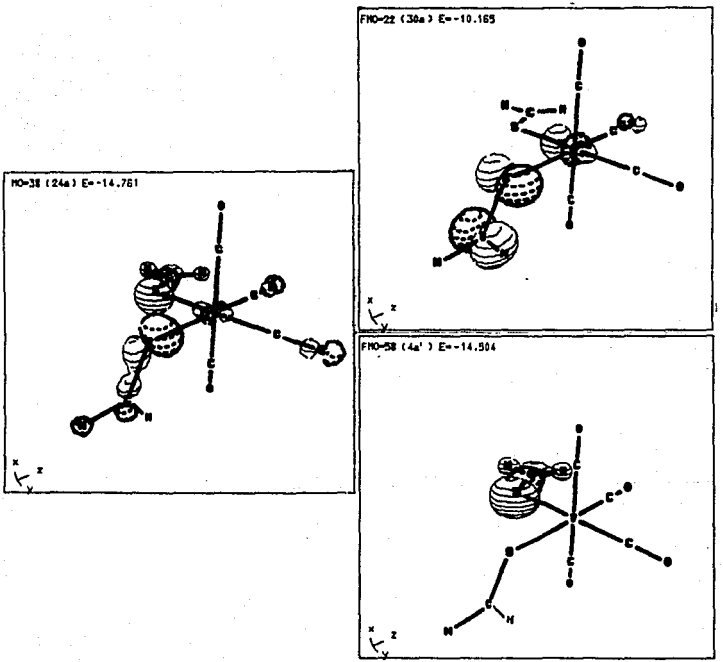

OV.POPs between FMOs

| | |
|---|---|
| < 15\| 56> = | 7 |
| < 22\| 56> = | 7 |
| < 21\| 56> = | 4 |
| < 22\| 58> = | 4 |
| < 15\| 60> = | 4 |
| < 25\| 55> = | 3 |
| < 15\| 58> = | 3 |
| < 16\| 58> = | 3 |
| < 21\| 58> = | 3 |
| < 22\| 60> = | 3 |
| < 16\| 60> = | 2 |
| < 21\| 60> = | 2 |

Diagrama de orbitales moleculares *cis* - $W(CO)_4(SCH_2)_2$

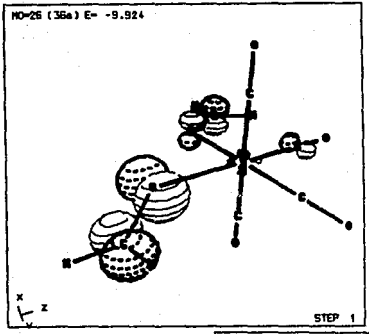
Fig. 3.18

Orbitales de enlace




Sistema – *cis*
Fig. 3.19

## Orbitales Moleculares



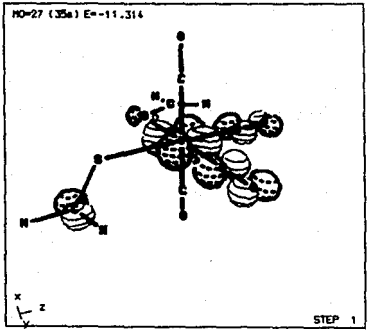
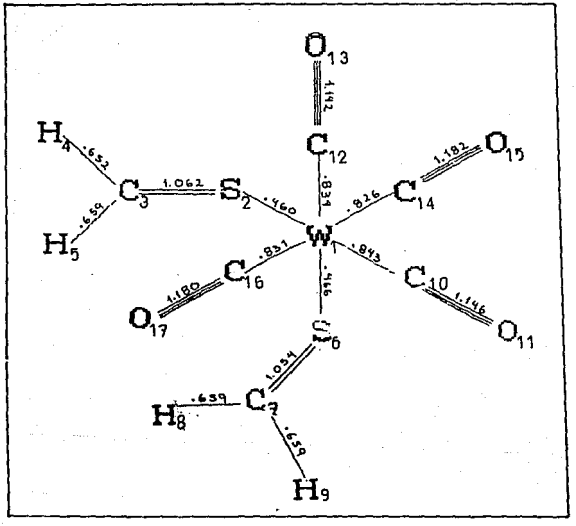




Fig. 3.20

# *cis*- $W(CO)_4(SCH_2)_2$

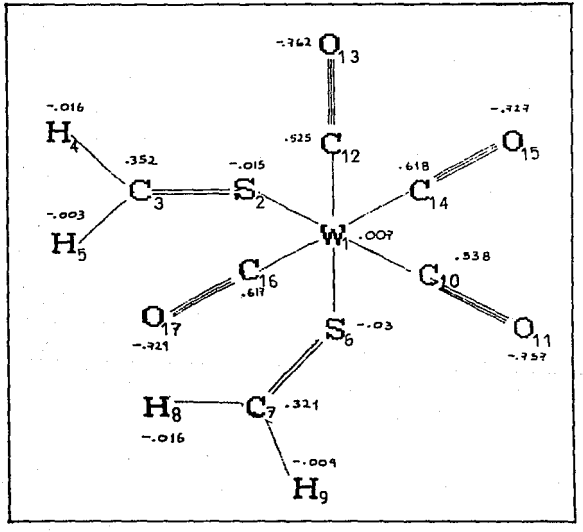



Poblaciones reducidas de traslape
Fig. 3.21

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



*cis* - $W(CO)_4(SCH_2)_2$




Distribución de cargas netas por átomo
Fig 3.22

Tanto en el sistema *cis* como en el *trans* observamos un ligero incremento en el traslape total comparado con el obtenido para $W(CO)_5L$, en el cual el enlace entre los carbonilos y el metal es fuerte, el traslape es del doble al encontrado para W-S. En cuanto a las cargas de los azufres e hidrógenos son practicamente cero, para los carbonilos la densidad electrónica es desplazada hacia el oxigeno dejando deficiente al carbono.

Estos resultados nos indican que ambos sistemas son probables de obtener, ya que ninguno se favorece más que otro.

Los resultados de esta sección nos muestran que es el átomo de azufre el que presenta las características más adecuadas para enlazarse al tungsteno ( W ) y que en los compuestos organometálicos con este metal es poco probable la coordinación por el nitrógeno, lo que disminuye la posibilidad de una coordinación bidentada por parte de las TSC.

Esto permite complementar los resultados obtenidos en la sección anterior ( resultados experimentales) donde se manifiesta el comportamiento monodentado de las tiosemicarbazonas.

# CAPITULO 4

## CONCLUSIONES

- Se llevo acabo la reacción entre el compuesto $W(CO)_4(pipe)_2$ y 2 equivalentes de tiosemicarbazonas obteniendose productos donde las evidencias sugieren la existencia de compuestos disustituidos.

- La obtención de dos compuestos disustituidos para el ligante 4MeAcTSC, permite predecir isomeria geométrica y en base al análisis obtenido para cada uno de ellos se propone una estructura tipo *cis* para el compuesto A y una *trans* para el B.

- En base a criterios reportados previamente, asi como al estudio teórico de las posibilidades de coordinación se encuentra que es el átomo de azufre el responsable de la coordinación, debido a que se encontro que el ligante con azufre es una entidad más blanda que la que contiene nitrógeno.

-- Tanto los resultados obtenidos experimentalmente como el análisis teórico sugiere que los factores electrónicos son importantes para la formación de compuestos organometálicos de W con TSC como ligantes monodentados.

-Se encuentra un comportamiento monodentado para los ligantes utilizados.

## BIBLIOGRAFÍA


1.-G. Domagk,R. Behnish,F. Naturwiss., 33, 315 (1949).

2.-N.N. Orlova, V.A. Aksenova, Russ. Pharm. Toxic., 348 (1968).

3.-K.Butler, U.S. Patent NO 3,382,260 (1968).

4.-H.C. Petering, H.H. Buskirk, Cancer Res., 64, 367 (1964).

5.-C.W.Johson,J.W.Joyner, Antibiotics and Chemotherapy,2,639 (1952)

6.-B.G. Benns, B.A. Gingras, Appl. Microbiol., 8, 353 (1961).

7.-M.J. Kornet y J. Yeou-Ruoh Chu, J. Pharm. Sci., 72, 1213 (1983).

8.-G. Schuster, L. Heinish, Phylopathology 2, 111, 97 (1984).

9.-K. Nagarajun, P.K. Talwalker, Indian J. Chem., 23B, 1243 (1984).

10.-H. G. Petering, H.H. Burskirsk, y J.A. Crim; Cancer Res, 27, 1115 (1967).

12-J. Valdés-Martinez, A. Sierra, C Alvarez-Toledano, R.A. Toscano J. Organomet. Chem.,352,321 (1988)

13.-G.E. Gasparri, A. Mangia, Acta Crystallogr. B24, 367 (1968).

14-.K.A. Jensen y E.Rancke-Madsen, Z. Anorg.Allg. Chem., 219, 243 (1934)

15.-a) M. Nardelli,G. Fava Gasparri, J.Chem.Soc., Chem.Commun.,187 (1985)

b)G. Fava Gasparri, A.Mangia, Acta Crystallogr., B24, 367 (1968).

16.-a)C. Bellitto, A.A. Tomlinson, Inorg. Chim. Acta, 27, 269 (1978).

b)G. Besy y V. Fares, J.Chem. Soc D, 11, 1349 (1978).

17-a)C. Chieh, Can. J. Chem., 55, 1583 (1977).

b)D.R. Goddard, M.J.M. Campbell, J. Chem. Soc. A., 506 (1969).

18.-a)M.J.M. Campbell, P.K. Baker, Trans. Met. Chem. 11, 381 (1986).

b)P.K. Baker, M.J.M. Campbell, Inorg. Chim. Acta, L27, 98 (1985).

c)M.J.M. Campbell, E. Morrison, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 16, 1237 (1986).

19.-M.J.M. Campbell, P.K. Baker, Inorg. Chim. Acta, L17, 127 (1987).

20.-M.J.M. Campbell, E. VandB, Polyhedron 7, 1719 (1988).

21.-G.Dessy, A.A.G. Tomlinson, J. Chem. Soc. Dalton C. 549 (1978).

M.J.M. Campbell, polyhedron, 8, 2371 (1989).

22.-R.G. Pearson y R.G. Parr, J.Am. Chem. Soc. 105, 7512 (1983).

23.-R.G. Pearson, J.of Chem. Education, 64, 561 (1987).

24.- G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968).

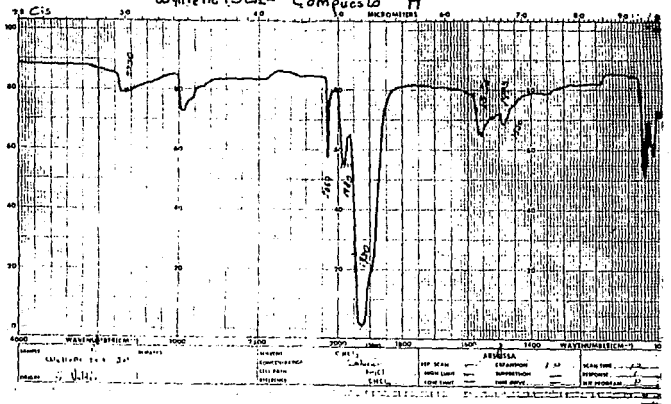
25.-a)M.J.M. Campbell, Coord. Chem.Rev. 15, 279 (19759.

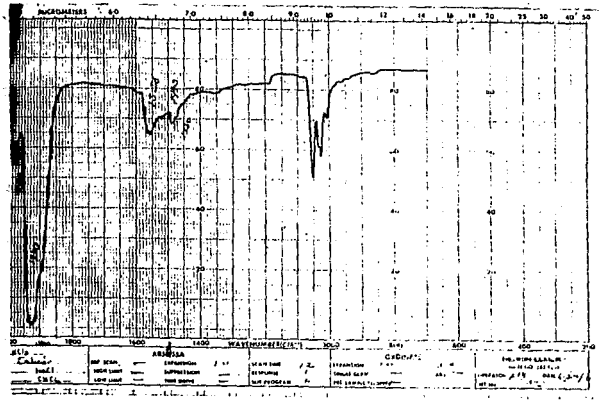
b)S. padhye y G.B. Kauffmann, Coord. Chem. Rev. 63, 127 (1985).

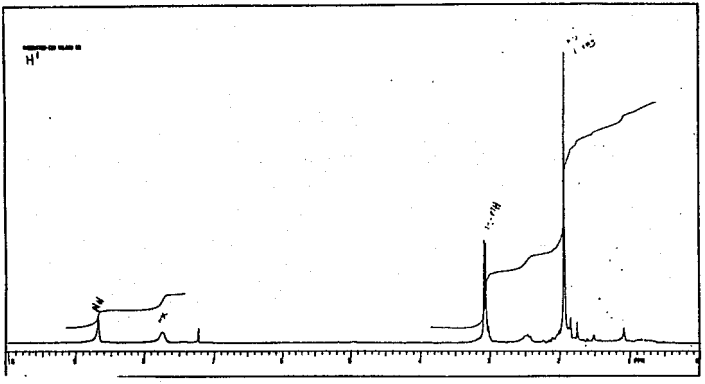
26.- D.J.Darensbourg, R.L. Kump, Inorg. Chem. 17 (1978)

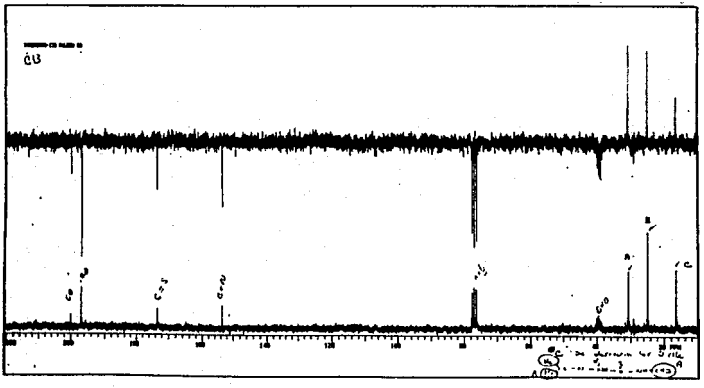
27.-Y.M. Sheikh, A.M. Duffield, Organic. Mass Spectrometry, 1 633 (1968).

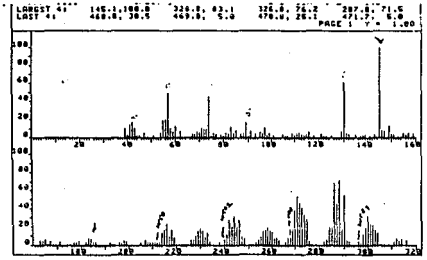
$W_4(N_2A_6TSCl_2)$ - Compuesto A

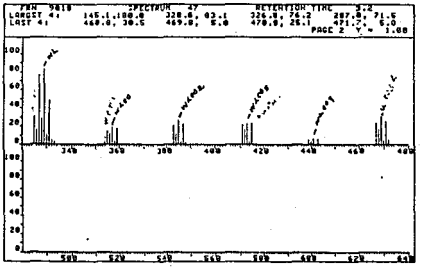


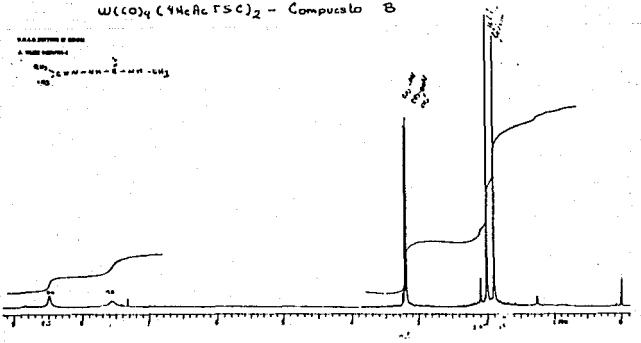


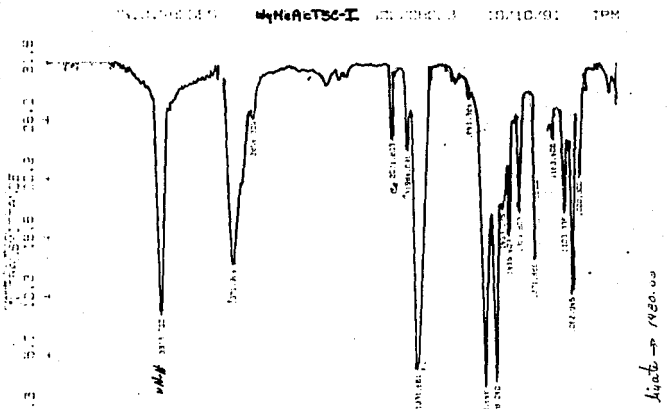


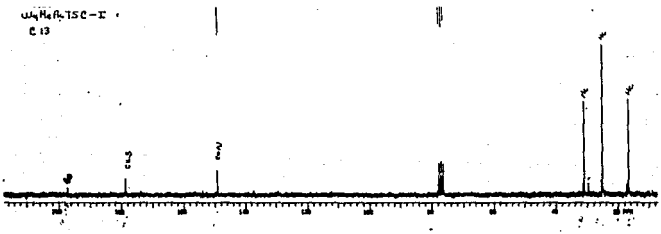
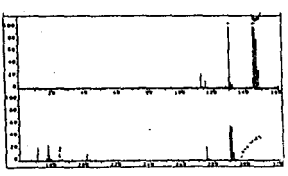
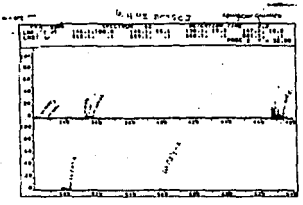




$W(CO)_4(4HcAcTSC)_2$ - Compuesto 8




WyNeAcTSC-I
4000
3640
3280
2920
2560
2200
1840
1480
1120
760
WAVENUMBERS


WyNeAcTSC-I
C13