

21
2^{ej}



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACION DE RODIO (III) CON UN LIGANTE MACROCICLICO PENTADENTADO

T E S I S

Que para obtener el título de:

QUIMICO

Presenta:

OMAR JIMENEZ SANDOVAL



FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1992



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 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.

INDICE

	PAGINA
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO I: ANTECEDENTES	3
CAPITULO II: RESULTADOS Y DISCUSION	
2.1 EL COMPLEJO PRECURSOR CLORURO TETRAHIDRATO DE DIACUO(2,13-DIMETIL-3,6,9,12,18 -PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),2,12,14,16-PENTAENO) MANGANESO (II).	42
2.2 EFECTO DEL TIEMPO DE REDUCCION SOBRE LOS PRODUCTOS DE SINTESIS DEL LIGANTE PYANO N ₅ .	44
2.3 LIGANTE (2S,13R)-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),14,16-TRIENO. (SR-PYANO N ₅).	51
2.4 MEZCLA DE (2S,13R)- Y (2SR,13SR)-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),14,16-TRIENO. [MEZCLA DE SR- Y SS(RR)-PYANO N ₅].	60
2.5. SEPARACION DE LOS EPIMEROS SR- Y SS(RR)-PYANO N ₅ .	65
2.6 COMPUESTOS DE COORDINACION	
2.6.1 COMPUESTOS DE Rh(III) DE SR-PYANO N ₅ , EN METANOL.	66
2.6.1.1 BIS(METANOL)TETRACLORORODIATO DE CLORO(2S,13R-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),14,16- TRIENO) RODIO (III). (COMPUESTO A).	68
2.6.1.2 CLORURO NITRATO MONOHIDRATO DE CLORO(2S,13R-DIMETIL-3,6,9,12,18 - PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),14,16-TRIENO) RODIO (III). (COMPUESTO B).	70

2.6.1.3 PERCLORATO HEMIHDRATO DE CLORO (2S,13R- DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),14,16-TRIENO) RODIO (III). (COMPUESTO C).	72
2.6.2 COMPUESTOS DE Rh(III) DE SR-PYANO N ₅ , EN AGUA.	75
2.6.2.1 CLORURO BIS(HEXAFLUOROFOSFATO) DE ACUO (2S,13R-DIMETIL-3R,6,9,12S,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA-1(18),14,16-TRIENO) RODIO (III). (COMPUESTO D).	77
2.6.2.2 CLORURO HEXAFLUOROFOSFATO TETRAHDRATO DE CLORO (2S,13R- DIMETIL-3R,6,9,12S,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA- 1(18),14,16-TRIENO) RODIO (III). (COMPUESTO E).	86
2.6.2.3 ESPECTRO UV-VISIBLE DE LA MEZCLA DE COMPUESTOS D Y E.	93
2.6.3 COMPUESTOS DE Rh(III) CON LA MEZCLA SR- Y SS(RR)-PYANO N ₅ , EN AGUA.	94
2.6.3.1 CLORURO HEXAFLUOROFOSFATO TETRAHDRATO DE HIDROXO(2S,13S- DIMETIL-3R,6,9,12S,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECA- 1(18),14,16 -TRIENO) RODIO (III). (COMPUESTO F).	96
CONCLUSIONES	104
CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL.	
3.1 REACTIVOS Y EQUIPO.	108
3.2 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS.	
3.2.1 EL COMPLEJO PRECURSOR [Mn(Pydieno N ₅)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·4H ₂ O.	110
3.2.2 SR-PYANO N ₅ ·4HNO ₃ ·2H ₂ O.	110
3.2.3 MEZCLA DE SR- Y SS(RR)-PYANO N ₅ ·4HNO ₃ ·2H ₂ O.	111
3.2.4 SEPARACION DE LA MEZCLA DE EPIMEROS SR-PYANO N ₅ Y SS(RR)-PYANO N ₅ .	112

3.2.5	$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano } N_5)\text{Cl}][\text{RhCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2 \cdot$	112
3.2.6	$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano } N_5)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}.$	113
3.2.7	$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano } N_5)\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}.$	114
3.2.8	$[\text{Rh}(2\text{S}, 3\text{R}, 12\text{S}, 13\text{R-Pyano } N_5)\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.1\text{EtOH}.$	114
3.2.9	$[\text{Rh}(2\text{S}, 3\text{R}, 12\text{S}, 13\text{R-Pyano } N_5)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{PF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}.$	115
3.2.10	$[\text{Rh}(2\text{S}, 3\text{R}, 12\text{S}, 13\text{S-Pyano } N_5)\text{OH}]\text{Cl}(\text{PF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}.$	116
BIBLIOGRAFIA		118
AGRADECIMIENTOS		127

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

Pyano $N_5 = 2,13$ -Dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca-1(18),14,16-trieno.

Pydieno $N_5 = 2,13$ -Dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaeno.

SR-Pyano $N_5 = (2S,13R)$ -Dimetil- 3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca -1(18),14,16-trieno.

SS(RR)-Pyano $N_5 = (2SR,13SR)$ -Dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca-1(18),14,16-trieno.

edta = sal de sodio del ácido etilendiaminotetraacético

en = etilendiamina

DAP = 2,6-diacetilpiridina

pir = piridina

TMS = tetrametilsilano

DMSO- $d_6 = \text{DMSO}-[{}^2\text{H}_6]$ = dimetilsulfóxido deuterado

MeOH = metanol

EtOH = etanol

RMN- ${}^1\text{H}$ = resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1

RMN- ${}^{13}\text{C}$ = resonancia magnética nuclear de carbono-13

EPR = resonancia paramagnética electrónica

UV = ultravioleta

IR = infrarrojo

MHz = megahertz

nm = nanómetros

ppm = partes por millón

μS = microsiemens

tij = vibración de deformación de tijera

arom = aromático

ν_s = vibración de elongación simétrica

ν_{as} = vibración de elongación asimétrica

δ = desplazamiento químico

δ_s = vibración de deformación simétrica

δ_{as} = vibración de deformación asimétrica

λ = longitud de onda

Å = angstroms

K = grados kelvin

°C = grados centígrados

INTRODUCCION

El estudio de la química de coordinación de ligantes macrocíclicos ha crecido extraordinariamente durante las últimas décadas, hasta convertirse actualmente en una de las subdivisiones principales de la química inorgánica, y de gran importancia para áreas afines, como la bioinorgánica. Esto se debe al interés que existe por investigar las propiedades poco usuales frecuentemente asociadas a los complejos macrocíclicos, principalmente de tipo estructural, termodinámico, cinético, etc., así como a la posibilidad de utilizar estos compuestos como modelo para fenómenos biológicos de vital importancia, como la fotosíntesis o el transporte de oxígeno en mamíferos. Se infiere entonces que el creciente interés por estos compuestos continuará, sin duda alguna, en el futuro.

Así, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de seis nuevos compuestos de coordinación de rodio (III) con dos diastereoisómeros del ligante macrocíclico pentadentado PYANO N_5 , uno de los cuales no había sido sintetizado anteriormente.

OBJETIVOS

- 1) Sintetizar y caracterizar el ligante macrocíclico pentadentado 2,13-dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca-1(18),14,16-trieno, abreviado como PYANO N₅.
- 2) Establecer cuál es el factor o factores que determinan la obtención de uno o dos diastereoisómeros del macrociclo.
- 3) Sintetizar nuevos compuestos de coordinación de Rh(III) con los dos diastereómeros del ligante PYANO N₅ y caracterizarlos mediante técnicas analíticas apropiadas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 ¿QUE ES UN LIGANTE MACROCICLICO?¹

Un ligante macrocíclico se define como un compuesto cíclico con nueve o más miembros (incluyendo a los heteroátomos) y con tres o más átomos donadores de pares electrónicos.

Los ligantes macrocíclicos pueden dividirse en dos clases, de acuerdo al tipo de átomos donadores que contengan:

a) Ligantes con nitrógeno, azufre, fósforo y/o arsénico. Estos macrociclos tienen gran afinidad por los iones de metales de transición y otros metales pesados; en contraste, muestran poca tendencia a formar complejos estables con los iones alcalinos y alcalinotérreos. El ligante PYANO N₅ (fig.1.1), estudiado en este trabajo, es un excelente ejemplo de este tipo de compuestos.

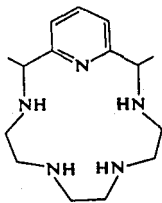


Fig.1.1.- Ligante Pyano N₅

b) Ligantes con oxígeno (poliéteres corona).- Estos compuestos presentan varias funciones éter como donadores y muestran gran capacidad de complejación hacia los iones alcalinos y alcalinotérreos, sin embargo, su afinidad por los iones metálicos de transición es menor que la que presentan los macrociclos de la primera categoría. Como ejemplo, se muestra el éter conocido como *dibenzo-18-corona-6* (fig 1.2).

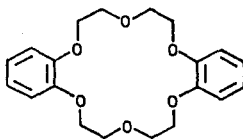


Fig.1.2.- Eter *dibenzo-18-corona 6*

1.2 IMPORTANCIA DE LA QUIMICA DE MACROCICLOS.^{1,2}

Los compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos se conocen desde principios de este siglo, sin embargo, hasta antes de 1960, su número y variedad era muy limitado; por ejemplo, Linstead, Elvidge y colaboradores³⁻⁶ reportaron, en los años 50's, la síntesis de varios compuestos macrocíclicos, algunos de los cuales son ligantes potencialmente tri y tetradentados, relacionados con las porfirinas y las ftalocianinas, además de sus complejos metálicos de cobre, níquel, cobalto, etc.

La síntesis del compuesto 1,4,8,11-tetraazaciclodecane se publicó por primera vez en 1936⁷, sin embargo, sus compuestos de coordinación, de níquel y cobalto, no se obtuvieron sino hasta 1965⁸⁻⁹. Los ejemplos

mencionados no son los únicos que se conocen, anteriores a los 60's. pero sirven para ilustrar el estado de la química de coordinación de estos compuestos, anterior a su desarrollo actual; más aun, generalmente estos macrociclos no se obtenían con objeto de estudiar su química de coordinación, dado el poco interés que sobre ella existía, sino que la síntesis de sus complejos metálicos era accidental.

Sin embargo, a partir de 1960, el interés por estos compuestos ha ido creciendo notablemente, debido a las propiedades poco usuales asociadas a ellos, recibiendo particular atención los aspectos termodinámicos, cinéticos, estructurales, electroquímicos y espectroscópicos de su síntesis. Algunas de estas propiedades, tan especiales, son las siguientes:

a) Muchos complejos macrocíclicos presentan el denominado *efecto macrocíclico*, esto es, poseen una estabilidad termodinámica muy alta, comparada con la de los complejos de ligantes de cadena abierta de estructura similar, siendo este efecto varias veces mayor al efecto quelato, encontrado en los compuestos del último tipo^{10,11}.

El origen termodinámico de este fenómeno, en función de las contribuciones entálpicas y entrópicas al mismo, está aun en discusión¹²⁻¹⁸. Por su parte, Busch, Jones y colaboradores^{19,20} han abordado el tema desde el punto de vista cinético, en términos de la inercia de los complejos macrocíclicos hacia la sustitución del ligante, aun en presencia de ácidos fuertes, fenómeno al que han denominado *estabilidad yuxtaposicional múltiple*.

b) Por su similitud estructural, muchos complejos macrocíclicos sirven como modelo para sistemas biológicos que contienen iones metálicos coordinados a macrociclos, contribuyendo así al desarrollo de la química bioinorgánica²¹⁻²³. Se han estudiado, por ejemplo, complejos de porfirinas sintéticas²⁴⁻²⁶ y ftalocianinas²⁷⁻²⁹ por su relación con especies tan importantes como los citocromos y las hemoproteínas (hemoglobina, mioglobina, etc.), los cuales contienen al grupo *hemo*, que consta de un anillo de porfirina (fig.1.3.a) quelatado a un átomo de hierro.

También se han investigado complejos metálicos de los macrociclos *clorina* (fig.1.3.b) y *corrina* (fig.1.3.c), los cuales están presentes en la clorofila y la vitamina B₁₂, respectivamente.

Los poliéteres cíclicos también encuentran aplicación, dado su parecido con ciertos antibióticos naturales de gran importancia; así por ejemplo, el antibiótico *nonactina* (fig.1.4) se coordina selectivamente al potasio y actúa como acarreador de este ion a través de la membrana celular.

Asimismo, no ha sido casualidad que la naturaleza escogiese derivados macrocíclicos para formar parte de tan importantes especies, ya que son precisamente los macrociclos quienes confieren estabilidad termodinámica y cinética a sus respectivos complejos, puesto que estando el metal firmemente unido en la cavidad del macrociclo, sus funciones biológicas no se ven impedidas por reacciones de competencia, por ejemplo, de desmetalación.

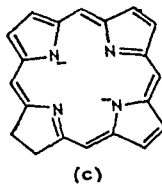
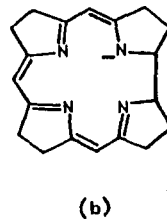
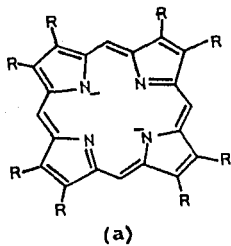


Fig.1.3.- Compuestos macrocíclicos de importancia biológica: anillos de (a)porfirina, (b)clorina y (c)corrina (los grupos -R se han omitido en los dos últimos casos, para mayor claridad de las figuras).

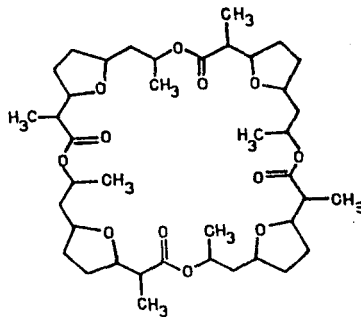


Fig.1.4.- El antibiótico *nonactina*

3) Se ha planteado la posibilidad de emplear complejos macrocíclicos como agentes terapéuticos en el tratamiento de algunas enfermedades, aprovechando nuevamente la estabilidad intrínseca de estos compuestos. En el caso del envenenamiento por plomo³⁰⁻³², por ejemplo, se suministra el macrociclo a la persona intoxicada, en forma de su complejo de calcio, éste es reemplazado por el plomo en la cavidad del anillo -sus radios iónicos son muy similares y lo reemplaza fácilmente en los sitios biológicos-, resultando un complejo removible de plomo; sin embargo, aun falta investigación sobre la toxicidad de los ligantes y su comportamiento bajo condiciones fisiológicas.

4) Los sistemas constituidos por complejos macrocíclicos son especialmente atractivos para ser estudiados electroquímicamente, puesto que son menos susceptibles de experimentar equilibrios de competencia interferentes, como la disociación del ligante, que los sistemas acíclicos; asimismo, es ampliamente reconocida la capacidad de los ligantes macrocíclicos para estabilizar estados de oxidación poco comunes de sus iones coordinados, tales como Ni(III) y Cu(III)⁷⁰, Ag(II)⁷¹, Ni(I)⁷², Cu(I)⁷³, Fe(I)⁷⁴ y Co(I)⁷⁵. Adicionalmente, existe interés por obtener reactivos redox estables, solubles en agua, que puedan sintetizarse con materiales baratos, para ser usados en celdas fotoelectroquímicas y baterías redox, y los sistemas macrocíclicos parecen ser candidatos a tales aplicaciones⁷⁶.

1.3 SINTESIS DE MACROCICLOS

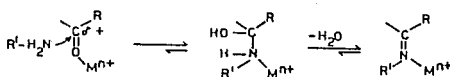
¹Los métodos sintéticos de macrociclos son muchos y muy variados, pero pueden agruparse en dos categorías principales. En la primera, las reacciones requieren la presencia de un ion metálico, que actúe como agente de hormado, para poder efectuar la ciclización (reacciones de hormado), mientras que en la segunda categoría, la ciclización sigue una ruta orgánica convencional y no depende de la influencia de un ion metálico (reacciones a alta, moderada y baja dilución). Sin embargo, muchos sistemas de este tipo se obtienen por procedimientos multietapas, que pueden involucrar tanto reacciones de hormado, como de no-hormado, por lo que es difícil precisar el papel que juega el ion metálico en tales casos.

1.3.1 REACCIONES DE HORMADO

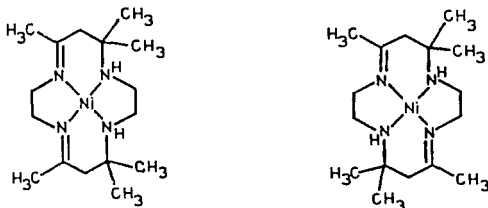
Este tipo de reacciones requieren, como ya se mencionó, de un ion metálico adecuado para que se efectúe el cierre del anillo, obteniéndose el macrociclo en forma de cristales del complejo del metal en cuestión, constituyendo así la técnica más difundida para la síntesis de este tipo de compuestos; se ha empleado de forma particularmente importante en la obtención de ligantes tipo base de Schiff¹. Un ejemplo de lo anterior lo constituye la reacción de hormado que se realiza en este trabajo para obtener un complejo macrocíclico de Mn(II), el cual es intermediario en la síntesis de Pyano N₅.

Los macrociclos tipo base de Schiff, que contienen un grupo imino, C=N, se obtienen por condensación de diaminas primarias con dialdehídos o dicetonas en presencia, en este caso, de iones metálicos, como lo

demuestra el siguiente esquema general¹:



En los años 60's, varios grupos de investigadores, trabajando independientemente, sintetizaron cierto número de complejos macrocíclicos por esta vía. Uno de estos pioneros, Curtis³³, informó por primera vez la reacción entre $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{ClO}_4]_2$ y acetona anhidra, cuyo producto cristalino fue luego caracterizado^{34,35} como la mezcla de complejos de Ni(II) de los siguientes ligantes isoméricos:



Posteriormente, fue estudiada³⁶ la autocondensación del o-aminobenzaldehído en presencia de Ni(II), determinándose que el producto consistía en un complejo de este metal con el ligante representado en la fig.1.5, abreviado como $\text{Bzo}_4[16]\text{octaeno N}_4$.

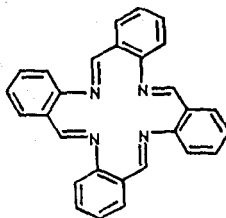


Fig.1.5.- Bzo₄[16]octaeno N₄

Asimismo, Busch³⁷, Dabrowiak³⁸ y Stucky³⁹ han investigado las reacciones de hormado verificadas entre la 2,6-diacetilpiridina (DAP) y 3,3'-diaminodipropilamina, en presencia de sales de Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) y Zn(II), las cuales dan como resultado los respectivos complejos metálicos del ligante conocido como Me₂pyo[14]trieno N₄ (fig.1.6).

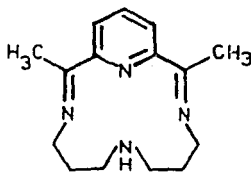
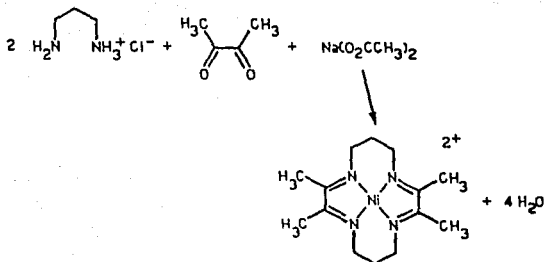


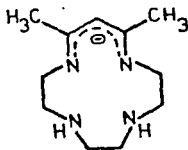
Fig.1.6.- Me₂pyo[14]trieno N₄

En otra reacción de este tipo⁵⁹, la condensación entre el monoclóridato de 1,3-diaminopropano y diacetilo, únicamente se verifica en presencia de Ni(II), produciendo el complejo metálico de la tetralmina cíclica

correspondiente:

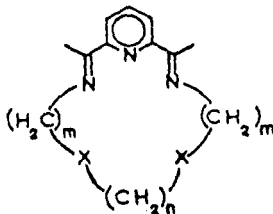


Un comportamiento similar se observó⁶⁰ para la reacción entre 1,3-diaminopropano y dibencilo, la cual sólo tiene lugar en presencia de un ion como Co(II). En 1970, Cummings y Sievers⁶¹ estudiaron el sistema de reacción entre la trietiléntetraamina, ácido acético, acetilacetona y acetato de níquel, cuando se calientan en agua, a reflujo, determinando que la posterior adición de I^- (como contralón) y el ajuste del pH a un valor adecuado, conduce a la formación del complejo de Ni(II) del siguiente macrociclo aniónico, extendiéndose posteriormente este método al uso de Cu(II) como agente de hormado⁶²:



Los ejemplos anteriores son sólo algunos de los muchos que existen sobre ligantes macrocíclicos de base de Schiff sintetizados via hormado, sin embargo, en todas las reacciones de este tipo, la importancia del ion metálico es innegable, pues los intentos por realizarlas en su ausencia generalmente han fracasado.

Sin embargo, no todos los iones metálicos son igualmente efectivos para este fin. En relación a esto, se han probado una serie de iones metálicos, representativos y de transición, como agentes de hormado para la síntesis de los macrociclos L_1-L_4 ^{40,41}:



donde: L_1	$m = n = 2$	$X = NH$
L_2	$m=2, n=3$	$X = NH$
L_3	$m=3, n=2$	$X = NH$
L_4	$m = n = 2$	$X = O$

Los resultados se resumen en la tabla 1.1., la cual muestra que algunos iones metálicos conducen a la formación de los macrociclos más pequeños (L_1 y L_4 , de 15 miembros y L_2 , de 16 miembros), pero no al de mayor tamaño (L_3 , de 17 miembros); la razón de lo anterior probablemente está relacionada con la compatibilidad de los tamaños del ion metálico y de la

Tabla 1.1.- Eficacia de algunos iones metálicos como agentes de hormado en la síntesis de macrociclos pentadentados tipo N_5 y $N_3O_2^{41}$.

Ion	Radio iónico ^a	L_1	L_2	L_3	L_4	Ref.
Mg ²⁺	0.72	Sí	Sí	No	Sí	42
Ca ²⁺	1.00	No	-	-	No	42
Sr ²⁺	1.16	-	-	-	Sí ^b	43
Ba ²⁺	1.36	-	-	-	Sí ^b	43
Al ³⁺	0.53	No	-	-	-	42
La ³⁺	1.05	-	Sí	No	-	44
Mn ²⁺	0.82	Sí	Sí	Sí	Sí	45, 46
Fe ³⁺	0.65	Sí	Sí	-	Sí	45, 47
						48
Fe ²⁺	0.78	Sí	Sí	-	Sí	49
Co ²⁺	0.74	Sí	Sí	-	Sí	44
Ni ²⁺	0.70	No	No	No	No	50
Cu ²⁺	0.73	No	No	No	No	50
Ag ⁺	1.15	?	Sí	Sí	Sí ^b	51
Zn ²⁺	0.75	Sí	Sí	No	Sí	52
Cd ²⁺	0.95	Sí	Sí	Sí	Sí	51, 53
Hg ²⁺	1.02	Sí	Sí	Sí	No	51, 53
Sn(IV)	0.69	Sí	Sí	Sí	No	54
Pb ²⁺	1.18	Sí	No	Sí	Sí ^b	55, 32
						56

^a Radios referidos a los iones hexacoordinados, de alto spin (Ref. 57).

^b En estos casos, se forma un macrociclo tipo N_6O_4 , de 30 miembros.

cavidad del macrociclo. Así, los iones de radio menor a 0.80 Å aproximadamente, parecen no formar complejos con L_3 ; en contraste, el caso contrario no se observa, pues un ion relativamente grande, como Hg^{2+} , sí se compleja con L_1 . Para algunos compuestos de este último tipo, existe evidencia de que el metal está desplazado fuera del plano del anillo, y en otros casos, se forma un ciclo "doble" en lugar de uno sencillo, via una condensación [2 + 2] de dos moles de dicetona con dos moles de diamina primaria (ver más adelante).

También es interesante el hecho de que ni el Ni(II), ni el Cu(II), funcionan como agentes de hormado para alguno de los ligantes L_1-L_4 , siendo que ambos iones son ampliamente utilizados en la síntesis de macrociclos tetradentados- N_4 . Esto se debe probablemente a que estos iones prefieren estereoquímicas (octaédrica, tetragonal, pirámide cuadrada y plano cuadrada) en las que los orbitales enlazantes están en relación ortogonal, lo cual no es el caso de la bipirámide pentagonal, estructura que adoptan, en la mayoría de los casos, los complejos de los ligantes L_1-L_4 , debido a la rigidez que los dobles enlaces confieren a los anillos. Así pues, de los iones analizados, algunos funcionan en el hormado de los cuatro macrociclos, y otros, para sólo algunos de ellos, sin embargo, todas las síntesis estudiadas comparten un hecho común: la importancia de la presencia del ion metálico, pues al intentar realizarlas en su ausencia, se obtuvieron únicamente aceites viscosos de constitución poli u oligomérica; ésto es, bajo tales condiciones, estadísticamente se prefiere una condensación de base de Schiff intermolecular, en lugar de intramolecular (ciclización), excepto, como se verá después, en soluciones muy diluídas.

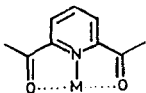
Adicionalmente, para explicar el papel que juega el ion metálico en las reacciones de hormado, Thompson y Busch⁵⁸ han propuesto dos mecanismos posibles. En el primero, se cree que el ion metálico "secuestra" al producto cíclico de una mezcla en equilibrio, por ejemplo, entre reactivos y productos, promoviendo así la formación del macrociclo; de esta manera, el metal participa en el desplazamiento de una posición de equilibrio, por lo que se le ha denominado *efecto termodinámico de hormado*.

El segundo mecanismo postula que el ion metálico orienta a las especies reactivas de un modo tal, que se facilita la formación del producto cíclico, dirigiendo así el curso estérico de la reacción, por lo cual es conocido como *efecto cinético de hormado*.

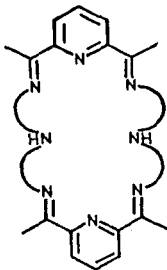
No obstante que se conocen ejemplos en los que opera uno y otro mecanismo en varias de estas reacciones *in situ*, el papel del metal puede ser mucho más complejo o bien involucrar, por ejemplo, aspectos de ambos efectos.

Con relación también a la parte mecanística de las reacciones de hormado de macrociclos tipo base de Schiff, se han establecido otros hechos interesantes, que se discutirán a continuación. Lindoy⁶³ señala, por ejemplo, que aunque el procedimiento más común para estas síntesis es añadir el metal durante o poco después de mezclar los reactivos, es más adecuado coordinar primero el compuesto dicarbonílico al metal y añadir después la diamina, lo cual provoca una mayor polarización del grupo carbonilo, haciendo al carbono más susceptible de ser atacado nucleofílicamente por el par electrónico de la amina; no así en el caso contrario, pues la coordinación de la amina reduce severamente el carácter nucleofílico del átomo de nitrógeno. Sin embargo, el método tiene la desventaja de que el oxígeno carbonílico es un donador pobre hacia ciertos

iones metálicos y, por lo tanto, estando en solución, por lo general es fácilmente desplazado de la esfera de coordinación por moléculas de disolvente; ésto puede evitarse si la especie carbonílica contiene otro donador, nitrógeno por ejemplo, capaz de formar un quelato estable y así ayudar al oxígeno a permanecer coordinado, facilitándose la condensación; tal es el caso de la 2,6-diacetilpiridina (DAP), ampliamente utilizada en este tipo de reacciones:



Otro aspecto interesante es el siguiente: al hacer reaccionar dipropiléntetraamina con DAP, en presencia de iones relativamente pequeños, como Mn(II), Co(II), Ni(II), etc., ocurre una condensación entre un mol de DAP y un mol de la diamina, condensación [1 + 1], la cual conduce a los complejos metálicos del ligante Me₂pyo[14]trieno N₄ (fig.1.6)³⁷⁻³⁹. Sin embargo, si se realiza con iones de mayor tamaño, como Ag⁺ (tabla 1.1), se obtiene un complejo bimetalico de un ligante octadentado de 28 miembros, resultado de la condensación de dos moles de DAP con dos moles de la amina, condensación [2 + 2], cuya estructura es la siguiente:



Nelson y colaboradores⁴¹ consideran que el tamaño del ion Ag^+ , demasiado grande para acomodarse en un macrociclo [1 + 1], provoca la formación del macrociclo "doble". Casos similares se han informado^{32,55} para el ion Pb^{2+} .

Algunas rutas posibles para la formación de estos macrociclos [1 + 1] o [2 + 2], han sido propuestas por el mismo grupo de investigadores (fig.1.7).

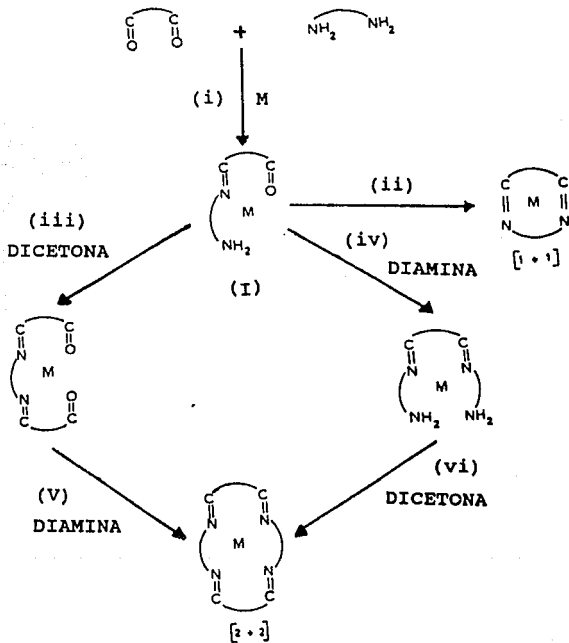


Fig.1.7.- Posibles rutas para la formación de macrociclos de base de Schiff [1 + 1] y [2 + 2]⁴¹.

Como se observa en la figura 1.7, en todos los casos se propone que el producto inicial de la reacción entre el compuesto dicarbonílico y la diamina sea la especie monocarbonílica-monoamínica (I); de aquí en adelante, si la reacción ha de proceder via una condensación intramolecular [paso (ii)] para formar un anillo [1 + 1], o bien, por una segunda condensación intermolecular [pasos (iii) o (iv)], seguida del cierre intermolecular del anillo [pasos (v) o (vi)] para producir un ciclo [2 + 2], dependerá de varios factores. En primer lugar, si la longitud de la cadena de la diamina no es lo suficientemente grande (generalmente, mayor de 6 o 7 átomos) para lograr cerrar el ciclo, no se formará un anillo [1 + 1]. Como ya se vió, también el tamaño del metal de hormado es importante, pues si éste es demasiado grande en relación al tamaño de la cavidad del anillo [1 + 1], se preferirá formar un ciclo [2 + 2]. El tercer factor radica en la conformación del intermediario no-cíclico (I), la cual depende a su vez de la naturaleza y las demandas estereoquímicas del metal de hormado, por lo que se espera que afecte el curso posterior de la reacción.

1.3.1.1 MODIFICACIONES A LOS MACROCICLOS SINTETIZADOS POR HORMADO¹

Una vez obtenido el ligante macrocíclico por un método de hormado, éste puede ser modificado de diversas maneras. Entre las más comunes está la adición de nucleófilos a los grupos imino, por ejemplo, de iones alcóxido^{65,66}, así como reacciones redox sobre el anillo y la reducción de las funciones imino coordinadas, en aminas secundarias. Estas reducciones pueden efectuarse químicamente (por ejemplo, con borohidruro de sodio, en MeOH), catalíticamente (por ejemplo, con H₂ y un catalizador como Pd/C, o

bien con Níquel-Raney, en medio alcalino) o electroquímicamente.

Una de las modificaciones más importantes consiste en la *desmetalación*, es decir, la eliminación del ion metálico de la cavidad del ligante, y aunque muchos macrociclos de base de Schiff son inestables en ausencia de iones metálicos, se ha observado que al reducir los grupos imino a amino, los compuestos resultantes son mucho menos sensibles a la degradación hidrolítica en ausencia de un ion metálico, que sus precursores imínicos. Entre los métodos de desmetalación más comunes está la adición de exceso de ácido a complejos de ligantes amínicos, pues para sistemas químicamente lábiles, el ácido protona las funciones amino, disociándose éstas del metal y liberando al macrociclo.

Otro método consiste en la adición de un ligante fuertemente coordinante que compita por el metal (por ej., CN^- , EDTA, etc.) y, en algunos casos, si el ligante usado es el ion OH^- o S^{2-} , el metal se elimina como el hidróxido o el sulfuro insoluble, dejando en solución al macrociclo libre. En casos especiales, cuando el ion de hormado está débilmente coordinado, la desmetalación puede lograrse simplemente por disolución del complejo en un solvente coordinante, en el que el macrociclo libre sea poco soluble⁶⁷. En algunos casos, cuando el metal de hormado es cinéticamente inerte en su estado de oxidación original [por ej., Cr(III) o Co(III)], hay que convertirlo, mediante una reacción redox (generalmente una reducción), a una especie más lábil que pueda ser fácilmente removible del macrociclo, por alguno de los métodos anteriormente descritos.

1.3.2 REACCIONES A ALTA, MODERADA Y BAJA DILUCION

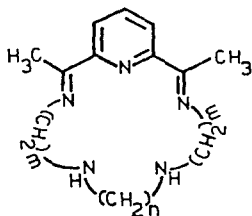
En este tipo de síntesis se hacen reaccionar únicamente los dos reactivos que constituyen las "partes" del anillo, en relación 1:1, en ausencia de iones metálicos.

Al efectuar la reacción bajo condiciones de alta dilución, aumenta la posibilidad de que el intermediario "parcialmente condensado" reaccione con sí mismo, en vez de experimentar una condensación intermolecular con una segunda molécula en la solución, favoreciéndose así la ciclización. Experimentalmente, se disponen dos buretas con motor, que suministren volúmenes medidos de ambos reactivos en el disolvente elegido, a muy baja velocidad, por lo que las concentraciones de los reactivos son extremadamente pequeñas. Las reacciones de este tipo pueden durar varios días, pero para sistemas favorables, se pueden alcanzar rendimientos muy altos; en contraste, presentan también algunas desventajas: la formación de productos secundarios indeseados, la necesidad de usar grandes volúmenes de disolvente, así como rendimientos muy variables (a causa de la falta de control estereoquímico durante la etapa de ciclización).

Se conoce también cierto número de síntesis a dilución moderada o baja, pero en estos casos, circunstancias muy especiales favorecen la ciclización con buenos rendimientos, tales como la presencia de grupos voluminosos que facilitan la ciclización, en relación a la polimerización⁶⁸ y la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares que actúan de modo similar a los iones metálicos, favoreciendo la formación del anillo y estabilizándolo una vez formado⁶⁹.

1.4 COMPLEJOS METALICOS. CON LIGANTES MACROCICLICOS PENTADENTADOS.

Uno de los primeros ligantes macrocíclicos pentadentados que se sintetizaron es el compuesto $\text{Me}_2\text{pyo}[15]\text{trieno } \text{N}_5$, aquí abreviado como $222-\text{N}_5$ (fig.1.8) y fue obtenido en forma de su complejo de Fe(III) , por condensación de DAP y 1,4,7,10-tetraazadecano, en presencia de dicho metal⁷⁷:



$222-\text{N}_5$	$m = 2, n = 2$
$232-\text{N}_5$	$m = 2, n = 3$
$323-\text{N}_5$	$m = 3, n = 2$

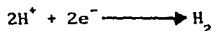
Fig.1.8.- Primeros ligantes macrocíclicos pentadentados sintetizados

Este compuesto fue originalmente formulado como $[\text{Fe}(222-\text{N}_5)\text{OH}][\text{ClO}_4]_2$, sin embargo, al ser reinvestigada la reacción⁴⁷, incluyendo un estudio de rayos X⁷⁸, fue caracterizado como el dímero $[\text{Fe}(222-\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})]_2-\text{O} [\text{ClO}_4]_4$, que contiene un puente de oxígeno y presenta intercambio magnético a lo largo del enlace $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ ⁷⁹. A partir de este compuesto, se generan también las especies monoméricas $[\text{Fe}(222-\text{N}_5)\text{X}_2]\text{Y}$, donde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-$; $\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ y también $\text{X} = \text{Y} = \text{NCS}^-$, además del dímero $[\text{Fe}(222-\text{N}_5)(\text{SCN})]_2[\text{ClO}_4]_2$.

Alexander y colaboradores⁸⁰ sintetizaron la segunda serie de complejos metálicos con este ligante, del tipo $Mn(222-N_5)Cl_2 \cdot x H_2O$ ($x = 0, 1, 6$) y $Mn(222-N_5)(ClO_4)_2$, los cuales presentan un comportamiento poco usual a la EPR⁸¹. Drew y Nelson informaron⁵² posteriormente la síntesis y estructura cristalina del compuesto $Zn(222-N_5)(NCS)_2 \cdot 0.5 C_2H_4Cl_2$.

En todos los compuestos anteriores se encontró que el ion metálico y los cinco átomos de nitrógeno se encuentran en el plano ecuatorial y las posiciones axiales están ocupadas por ligantes monodentados, resultando una geometría de bipirámide pentagonal, la cual, en ese tiempo, era bastante rara en metales de la primera serie de transición. Nelson y colaboradores después extendieron sus estudios a los macrociclos 232-N₅ y 323-N₅ (fig.1.8), obtenidos mediante métodos de hormado, por condensación de DAP y la tetraamina correspondiente; se sintetizaron⁴⁸ primeramente complejos de Fe(III) del tipo $[Fe(232-N_5)X_2]Y$, donde $X = N_3^-, Cl^-, Br^-$, etc. y $Y = ClO_4^-, PF_6^-$, etc.

En 1976 se obtuvieron^{82-84,49} los primeros complejos de Fe(II), del tipo $[Fe L_5 X_2]$, $[Fe L_5 X(H_2O)]X$, $[Fe L_5(H_2O)_2]X ClO_4$, donde $L = 222-N_5, 232-N_5$, $X =$ halógeno, pseudohalógeno; la geometría de estos compuestos es de bipirámide pentagonal y fueron sintetizados por reducción del complejo férrico $[Fe L_5 Cl_2]Y$, con ditionito, o por hormado directo con Fe(II), en presencia del mismo reductor, además de haberse probado que dichos compuestos catalizan la siguiente reducción electroquímica:



Diez años después, se sintetizaron⁸⁵ los complejos $[Fe L_5(CN)_2]$, con $L_5 = 222-N_5$ y $232-N_5$, los cuales, a diferencia de sus antecesores de Fe(II), son hexacoordinados, con el metal unido a dos grupos CN^- y a sólo

cuatro nitrógenos del anillo (quedando uno sin coordinar); este comportamiento excepcional se explicó en términos de la gran energía de estabilización de campo cristalino asociada a la presencia de los ligantes de alto campo CN^- . Drew *et al*⁴⁶ estudiaron algunos complejos de $Mn(II)$, obtenidos por hormado, del tipo $[MnL_5X_2] \cdot xH_2O$ y $[MnL_5(ClO_4)X] \cdot xH_2O$, con $L_5 = 222-N_5$, $232-N_5$ y $323-N_5$, $X = Cl^-$, NCS^- ó BPh_4^- y $x = 0, 0.5, 2$ y 6 , todos los cuales son estables en solución, a excepción de los compuestos de $323-N_5$, que se hidrolizan; se propuso, por evidencias en el infrarrojo y medidas de conductancia, que los compuestos formulados como $[Mn(222-N_5)Cl_2] \cdot 6H_2O$ y $[Mn(222-N_5)(BPh_4)_2] \cdot 2H_2O$ contienen al catión $[Mn(222-N_5)(H_2O)_2]^{2+}$, heptacoordinado, mientras que todos los demás complejos hidratados contienen al menos una molécula de agua coordinada, siendo también heptacoordinados; asimismo, se sintetizaron dos compuestos poliméricos con puentes de tiocianato: $[Mn(222-N_5)(NCS)]_n [ClO_4]_n$ y $[Mn(232-N_5)(NCS)]_n [ClO_4]_n$.

En cuanto a los compuestos de $323-N_5$, todos son hexacoordinados excepto uno, $[Mn(323-N_5)(NCS)_2]$, que es heptacoordinado (bipirámide pentagonal distorsionada); en estos compuestos se encontró que el anillo está doblado respecto al plano, lo cual provoca un impedimento estérico en una de las posiciones axiales; el mismo grupo de investigadores propuso que cuando se tiene un ligante pequeño, de alto poder coordinante, como NCS^- , ambas posiciones axiales pueden ser ocupadas y resultan compuestos heptacoordinados, sin embargo, si el ligante en cuestión es ClO_4^- , relativamente grande y débilmente coordinante, la posición axial estéricamente impedida queda vacía y se forman así complejos hexacoordinados.

Simultáneamente, Dabrowiak et al³⁸ informaron la oxidación de algunos complejos de Mn(II) del ligante 222-N₅, empleando NOPF₆⁻ y Br₂, para producir complejos estables de Mn(III), del tipo [Mn(222-N₅)X₂][PF₆] con X= Cl⁻, Br⁻, cuya estructura se propone sea de bipirámide pentagonal; cabe señalar que la oxidación de compuestos de otros ligantes condujo a productos inestables. Adicionalmente, estos investigadores sintetizaron nuevos complejos de Zn(II), de fórmula [Zn L₅(NCS)(ClO₄)], con L₅= 222-N₅, 232-N₅ y 323-N₅, para los cuales proponen nuevamente, en base a estudios de IR y RMN, geometrías de bipirámide pentagonal; asimismo, obtuvieron nuevos complejos de Mn(II) de los macrociclos 232-N₅ y 323-N₅, entre los que destacan nuevamente los del último ligante, por su diversidad estructural, ya que uno de ellos, [Mn(323-N₅)Cl]PF₆, se propone que sea octaédrico (número de coordinación = 6), con el anillo notablemente distorsionado del plano, y otro, [Mn(323-N₅)(NCS)₂], heptacoordinado, con geometría de bipirámide pentagonal.

Posteriormente, se reportó⁸⁶ un aducto 1:1 formado entre el complejo [Mn(232-N₅)(H₂O)₂][ClO₄]₂ y 1,10-fenantrolina, cuya estructura de rayos X demuestra que la fenantrolina no se encuentra coordinada al metal, sino que está en forma de "sandwich" entre dos cationes [Mn(232-N₅)(H₂O)₂]²⁺ adyacentes, en una estructura laminar, mantenida principalmente por puentes de hidrógeno y probablemente por interacciones π-donador-π-aceptor y fuerzas de dispersión.

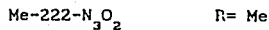
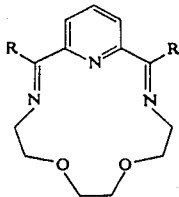
En 1975 se emplea por vez primera⁸⁷ un ion metálico no perteneciente a las series de transición, Mg(II), en métodos de hormado, con la síntesis de los compuestos [Mg(222-N₅)(H₂O)₂]²⁺ y [Mg(323-N₅)(H₂O)₂]²⁺, heptacoordinados, lo cual puede ser bastante significativo en relación a

los sistemas vivos, particularmente en los procesos de biosíntesis de porfirinas y la activación de enzimas. Asimismo, los intentos por realizar las reacciones sin Mg^{2+} y empleando un ácido de Lewis, como $AlCl_3$, fracasaron.

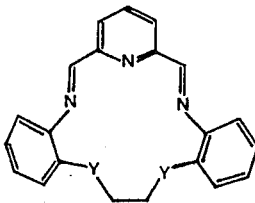
Nelson y colaboradores⁸⁸ informan la síntesis de un complejo dimérico, $[Ag(232-N_5)]_2[ClO_4]_2$, en el que ambos cationes están unidos por interacciones electrónicas π , así como la obtención³² de varios complejos de Pb(II) con los tres ligantes, para los que proponen estructuras penta y hexacoordinadas. También obtuvieron^{51,53} complejos de Cd(II) y Hg(II) de los macrociclos 232- N_5 (poliméricos) y 323- N_5 (hexacoordinados), así como compuestos aproximadamente octaédricos de Ni(II)⁵⁰, de fórmula $[Ni(323-N_5)X]ClO_4$, con $X = ClO_4^-$, NCS^- , N_3^- .

Como se puede inferir de todos los ejemplos anteriores, existen ciertas tendencias estructurales generales; una de ellas es la preferencia del macrociclo 222- N_5 (15 miembros) por permanecer en un plano ecuatorial, debido a la rigidez que le confieren los dobles enlaces y al hecho de no ser lo suficientemente grande para doblarse, imponiendo, casi invariablemente, una geometría de bipirámide pentagonal a gran variedad de iones metálicos, inclusive a los que normalmente no presentan esta estructura. En contraste, el macrociclo más grande, 323- N_5 (17 miembros), sí puede doblarse para estabilizar compuestos octaédricos e incluso al encontrarse en un plano, se ve severamente distorsionado, debido probablemente a su mayor tamaño (aunque también contenga dobles ligaduras rígidas), acoplándose así a las demandas estereoquímicas del ion metálico; el caso del ligante 232- N_5 es intermedio entre los dos anteriores.

Otros sistemas que han recibido particular interés^{42,45} son los complejos de Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II) y Mg(II), heptacoordinados, y de Cd(II), poliméricos, de los siguientes macrociclos:



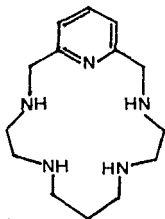
Uno de estos sistemas, [Fe(Me-222-N₃O₂)(CN)₂] \cdot H₂O, presenta un comportamiento interesante con la temperatura⁸⁵: a 298 K, se cree que presenta una estructura hexa o heptacoordinada de alto spin (s= 2), mientras que por debajo de 150 K, es hexacoordinado de bajo spin (s= 0), presentando igual número de ambas especies en el intervalo 150-200 K. Por su parte, Tasker *et al*⁸⁹ informaron la síntesis de compuestos de Mn(II) y Zn(II), de una nueva serie de macrociclos pentadentados:



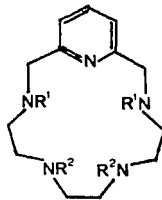
donde:

Y= NH, O, S

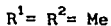
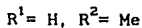
Mientras que Kimura *et al*⁹⁰ publican la síntesis del nuevo macrociclo (I), en forma de sus aductos de oxígeno $[M(\text{macrociclo})]^{2+}_2 \cdot \text{O}_2$, donde macrociclo = (I) y M = Fe(II) y Co(II), midiendo además las constantes de oxigenación.



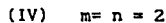
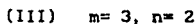
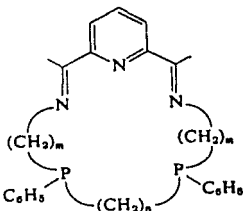
(I)



(II)



En 1987, Moore y colaboradores¹²⁶ sintetizan, por la técnica de alta dilución, complejos penta y hexacoordinados de Ni(II), Cu(II) y Zn(II) de los ligantes saturados del tipo (II). Por otro lado, se ha demostrado⁹¹ que los iones Ag(I) y Cd(II) promueven la condensación de DAP y fosfodiaminas terciarias, para dar complejos de los macrociclos (III) y (IV):



1.5 EL LIGANTE PYANO N₅ Y SUS COMPUESTOS.

El ligante Pyano N₅ fue sintetizado por primera vez en 1975 por Busch y colaboradores⁹², en una sola forma diastereomérica (la cual se ha asignado como SR- en este trabajo), según revelaron estudios de RMN-¹H. Asimismo, al hacerlo reaccionar con las sales metálicas correspondientes, se obtuvieron compuestos de coordinación de Ni(II), Co(III), Fe(III) y Cu(II).

Los complejos de níquel son del tipo [Ni(Pyano N₅)X]Y_n·xH₂O, donde X= H₂O, CH₃CN, NCS⁻, NH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻; Y= PF₆⁻, NCS⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻; n= 1, 2; x= 0, 1, 2 y 2.5, para los cuales, en base a sus momentos magnéticos y espectros electrónicos, se propone que tengan una geometría pseudooctaédrica (fig.1.9).

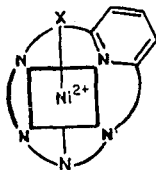


Fig.1.9.- Estructura propuesta para los complejos de Ni(II) de Pyano N₅

Los intentos por someter estos compuestos a reacciones de deshidrogenación oxidativa del ligante, fallaron; sin embargo, dos de ellos, [Ni(Pyano N₅)CH₃CN]²⁺ y [Ni(Pyano N₅)H₂O]²⁺, fueron oxidados electroquímicamente, respectivamente, para producir especies de Ni(III). Para los complejos de Co(III), de fórmula general [Co(Pyano N₅)X]Y₂, donde X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCS⁻, N₃⁻, NO₂⁻; Y= I⁻, ClO₄⁻, también se propuso una geometría

octaédrica (no se tenían rayos X). Los complejos de Fe(III) sintetizados son del tipo $[\text{Fe}(\text{Pyano N}_5)\text{X}_2]\text{PF}_6$, donde $\text{X}_2 = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , NCS^- , N_3^- , $0.5 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$ y fueron caracterizados como heptacoordinados, con el macrociclo situado en el plano ecuatorial y los ligantes monodentados, axiales; posteriormente, Drew⁹³ confirmó dicha geometría con la estructura de rayos X del cloro-complejo. Sin embargo, en el caso del complejo con oxalato, se cree que el anillo se dobla para dejar en posición *cis* a los oxígenos.

Asimismo, en estos compuestos se logró la deshidrogenación oxidativa del ligante, regenerando los grupos imino, lo cual es el primer informe de este tipo para un compuesto de Fe(III) de alto spin.

Fue sintetizado sólo un compuesto de cobre, $[\text{Cu}(\text{Pyano N}_5)](\text{PF}_6)_2$, que se caracterizó como pentacoordinado.

De los ejemplos anteriores, se observa como el ligante Pyano N₅ es lo suficientemente grande y flexible para doblarse y estabilizar diversas geometrías, a diferencia de su precursor insaturado, rígido, que casi invariablemente se sitúa en un sólo plano.

Fueron también Drew y colaboradores⁹⁴ quienes publicaron un breve informe sobre la estructura de rayos X de los compuestos $[\text{Co}(\text{Pyano N}_5)\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ y $[\text{Cu}(\text{Pyano N}_5)](\text{PF}_6)_2$, el cual fue ampliado⁹⁵ varios años después. Se confirmó que el compuesto de cobalto presenta una geometría octaédrica distorsionada, mientras que el de cobre asume una geometría intermedia entre una bipirámide trigonal y una pirámide cuadrada, presentando ambos, muy probablemente, puentes de H entre los grupos aminos y sus contraiones. En este mismo artículo, presentan un método para calcular la cavidad del macrociclo mediante la mecánica molecular, el cual puede

hacerse extensivo a cualquier otro sistema. Por su parte, Humanes⁹⁶ estudia el mecanismo de hidrólisis de algunos complejos de Co(III), mientras que Ferraudi⁹⁷ investiga la fotoquímica de transferencia de carga de algunos compuestos férricos de Pyano N₅.

Otra referencia hecha al ligante se encuentra en el artículo de Nelson *et al*³², donde reportan la reducción con NaBH₄ de un complejo de Pb(II) del ligante insaturado análogo (222-N₅, fig.1.8), la cual conduce al ligante Pyano N₅ libre, sin embargo, lo anterior se hizo como una prueba indirecta de la formación de la base de Schiff, por lo que no dan mayores detalles experimentales ni efectúan estudios ulteriores con él.

De estos ejemplos, se observa que los estudios realizados con este ligante, no obstante sus interesantes características estructurales, no son demasiado extensos, debido probablemente a que su síntesis es relativamente reciente.

1.6 COMPLEJOS DE Rh(III) DE LIGANTES MACROCICLICOS.

El Rh(III) forma una infinidad de compuestos de coordinación, catiónicos, neutros y aniónicos, con gran variedad de ligantes, siendo prácticamente todos hexacoordinados, de geometría octaédrica. Estos compuestos han sido estudiados extensamente, debido a las características estructurales, tan especiales, asociadas a ellos, entre las cuales tenemos la gran reactividad del rodio hacia diversos ligantes, algunas veces con marcada preferencia hacia un tipo, como los hidruros, pero una vez formados los complejos, son generalmente inertes desde el punto de vista cinético, así como a la capacidad que muchos de ellos tienen como catalizadores⁹⁸.

Sin embargo, no se conocen muchos ejemplos de complejos de Rh(III) con ligantes macrocíclicos y los existentes se han enfocado principalmente, como tantos otros, a macrociclos tetradentados. Así pues, Bounsall y Koprach⁹⁹ estudiaron extensivamente los complejos de rodio del ligante *ciclam* (fig.1.10), del tipo *cis* y *trans*-[Rh(*ciclam*)X₂]⁺ y [Rh(*ciclam*)XY]ⁿ⁺, con X y Y= OH⁻, H₂O, I⁻, N₃⁻, etc., encontrando que en algunos de ellos probablemente se presente el efecto *trans*; Sellan y Rumfeldt¹⁰⁰ estudiaron también el comportamiento fotoquímico de algunos de ellos.

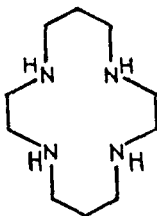
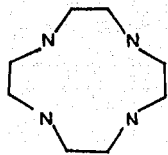


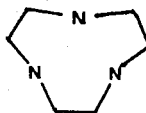
Fig.1.10.- *Ciclam* ([14]ano N₄)

Asimismo, se obtuvieron varios diastereómeros de complejos de Rh(III) con derivados C-metilados del *ciclam*^{101,102} y derivados C-metil-fenilados¹⁰³. Un compuesto del ligante *ciclen* (fig.1.11.a), *cis*-[Rh(*ciclen*)Cl₂]Cl, fue preparado por Collman y Schneider¹⁰⁴.

Wieghardt *et al*¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ obtuvieron una serie de complejos del ligante tridentado [9]ano N₃ (fig.1.11.b), y su derivado N-metilado, los cuales son monoméricos o diméricos con dos o tres puentes hidroxilo, carbonato o acetato.



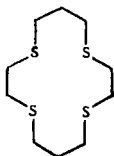
(a)



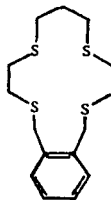
(b)

Fig.1.11.- (a) Ciclen ([12]ano N_4); (b) [9]ano N_3

También se conocen² complejos con los ligandos azufrados [14]ano S_4 (fig. 1.12.a) y bzo[15]eno S_4 (fig.1.12.b), en los que los macrociclos se doblan, estabilizando especies octaédricas del tipo *cis*-[Rh(ligante) X_2]⁺.



(a)



(b)

Fig.1.12.- (a) [14]ano S_4 y (b) bzo[15]eno S_4

Finalmente, otros ejemplos de complejos de Rh con macrociclos nitrogenados son los compuestos con porfirinas y ftalocianinas¹²⁷, así como del macrociclo tipo "jaula" denominado *sepulcrato*¹ (fig.1.13), el cual puede dar lugar a 16 isómeros y que se obtiene por reacción de [Rh(1,2-diaminoetano) $_3$]³⁺ con formaldehído y amoníaco.

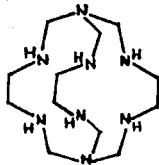


Fig.1.13.- Macrociclo tipo "jaula", denominado *sepulcrato*.

1.7 ESTEREOISOMERIA EN COMPUESTOS DE COORDINACION OCTAEDRICOS.

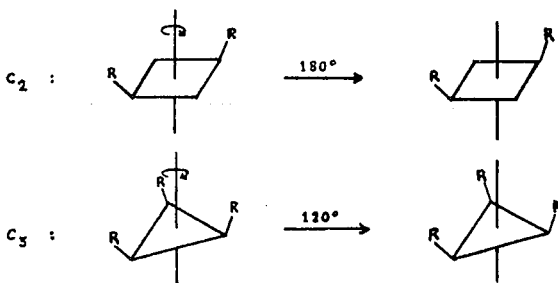
Los conceptos de estereoisomería desempeñan un papel fundamental en la química de coordinación, desde que Werner postuló su teoría para explicar los complejos metálicos. Muchas de las ideas y conceptos de la estereoisomería fueron introducidos inicialmente en química orgánica y después adaptados a la química de coordinación; sin embargo, en el primer caso, los conceptos estereoquímicos se relacionan esencialmente con átomos de carbono tetraédricos y, al pasar de un tetraedro a un octaedro, la situación se vuelve más compleja.

Se puede considerar que existen dos formas básicas de isomería: isomería constitucional y estereoisomería; la primera surge cuando dos o más moléculas tienen la misma fórmula empírica, pero la secuencia de átomos es diferente. La estereoisomería se origina cuando dos o más moléculas tienen la misma fórmula empírica y la misma secuencia de átomos, sin embargo, éstos difieren en su arreglo espacial.

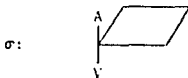
Los estereoisómeros pueden subdividirse en dos categorías: *enantiómeros* y *diastereoisómeros*. Los enantiómeros son estereoisómeros que tienen una relación objeto-imágen en el espejo, y no pueden superponerse. Los enantiómeros¹⁰⁸ tienen propiedades físicas idénticas, exceptuando la

dirección de giro del plano de la luz polarizada. También tienen propiedades químicas idénticas, excepto frente a reactivos ópticamente activos. Estos enantiómeros surgen únicamente cuando existe una molécula quiral, es decir, no superponible con su imagen especular; así pues, la quiralidad es condición necesaria y suficiente para la existencia de enantiómeros. La quiralidad, a su vez, generalmente es originada por la presencia de un *centro quiral*, por ejemplo, un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes. Sin embargo, hay moléculas que a pesar de contener centros quirales, son *aquirales* -compuestos *meso*-, por lo que la presencia de un centro quiral no constituye un criterio de quiralidad. Un método alternativo¹⁰⁹ más satisfactorio para establecer si una molécula es quiral o aquiral, consiste en la determinación de los *elementos de simetría* presentes en la molécula. Los elementos de simetría de interés en la estereoquímica son cuatro:

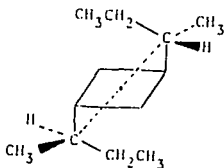
(1) Ejes sencillos de simetría, cuando la operación de un eje C_n , donde $n = 360^\circ/\text{giro}^\circ$, conduce a una estructura indistinguible de la inicial. Por ejemplo:



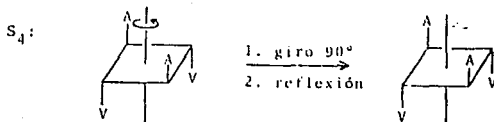
(2) Plano de reflexión (σ), corresponde a un plano de simetría que divide la molécula en dos mitades idénticas. Puede visualizarse también como un espejo plano en el que una mitad de la molécula refleja su imagen enantiomérica:



(3) Punto de simetría (i), es un punto formal en el centro de la molécula con referencia al cual cada átomo presente encuentra su equivalente al extender una línea imaginaria de la misma longitud que la que lo une a i :



(4) Ejes de rotación-reflexión (S_n), los cuales están presentes en moléculas que al ser giradas en dicho eje un ángulo de $360^\circ/n$, y son entonces reflejadas a través de un plano perpendicular al eje, producen una estructura idéntica a la original.



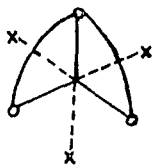
Una molécula es aquiral cuando posee alguno de los elementos de simetría y es quiral cuando no posee ninguno de ellos.

Por otro lado, los diastereoisómeros o diastereómeros son todos los estereoisómeros que no son enantiómeros; además, cuando los diastereómeros difieren en la configuración de un sólo centro de carbono (o bien, N, P, etc.), se denominan *epímeros*¹¹⁰.

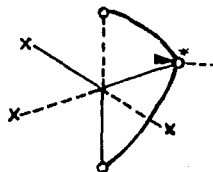
En cuanto a los compuestos de coordinación octaédricos, existen cinco maneras diferentes de introducir quiralidad, las cuales son:

- 1) La distribución de ligantes monodentados en torno al metal central.
- 2) La distribución de los anillos quelato en torno al átomo central.
- 3) La conformación de los anillos quelato.
- 4) La coordinación de un ligante quiral.
- 5) La configuración de un átomo donador coordinado.

Así pues, si consideramos por ejemplo, el caso de un complejo octaédrico ML_3X_3 , donde L_3 = ligante tridentado y X = ligante monodentado, existen sólo dos formas de coordinación en torno a un octaedro (si los tres ligantes X son iguales, no existen más posibilidades de isomería):



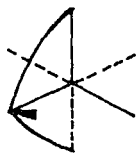
fac



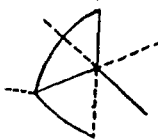
mer

Aquí hay que resaltar que el átomo marcado con un asterisco constituye un nitrógeno *plano*¹¹¹, es decir, un nitrógeno tetraédrico secundario, situado

enmedio de una secuencia de tres átomos donadores meridionales. Así, los protones unidos a nitrógenos *planos* pueden tener dos orientaciones, que se designan por los descriptores *sin* y *anti*, respecto a una posición de referencia:

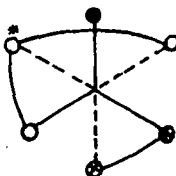
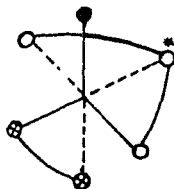


sin

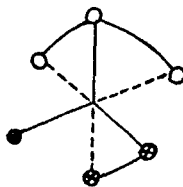
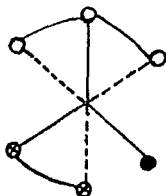


anti

Si ahora consideramos un complejo de tipo ML_3X_2Y , donde L es un ligante tridentado, X es bidentado y Y= monodentado, las posibilidades de isomería son las siguientes:



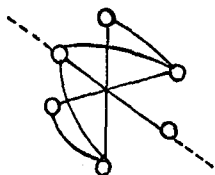
Formas tipo *mer*



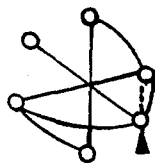
Formas tipo *fac*

*nitrógeno plano, que puede adoptar las configuraciones *sin* o *anti*

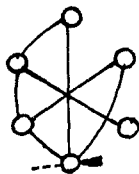
Potencialmente, un ligante pentadentado puede dar origen a cuatro formas isoméricas, cuando se coordina en una geometría octaédrica. Estas formas son:



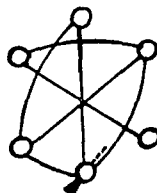
(I)



(II)



(III)

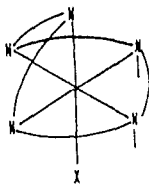


(IV)

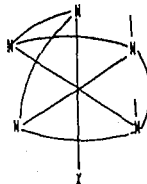
La forma (I) tiene un plano de simetría, sin embargo, las restantes son moléculas quirales y pueden dar lugar a enantiómeros; adicionalmente, al tener por lo menos un nitrógeno plano, pueden presentarse configuraciones alternativas en ese punto.

Para un ligante macrocíclico pentadentado, las conformaciones que pueden ser adoptadas por cada anillo quelato, están restringidas por la configuración de los átomos de nitrógeno coordinados², por lo que un

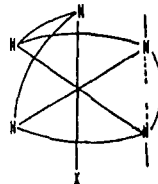
ligante de este tipo, puede coordinarse en torno a un octaedro de una sola forma:



meso, sin



meso, anti



anti-sin

En el caso anterior, al tener dos átomos de nitrógeno planos, éstos pueden dar origen a diastereómeros, como puede observarse. Sin embargo, en el caso del macrociclo pentadentado estudiado en este trabajo, Pyano N_5 , éste contiene un nitrógeno piridínico y cuatro nitrógenos amínicos, de los cuales, una vez coordinado, sólo uno es plano y todos los demás (incluyendo el N-aromático) pueden adoptar sólo una configuración, dada en relación a las exigencias estereoquímicas de los quelatos. Así entonces, este ligante pentadentado coordinado en una geometría octaédrica [la cual es la más común para compuestos de Rh(III)], puede dar lugar a 8 diferentes diastereómeros (más sus enantiómeros respectivos), que surgen básicamente por las distintas configuraciones del nitrógeno plano y de los grupos metilo (fig.1.14).

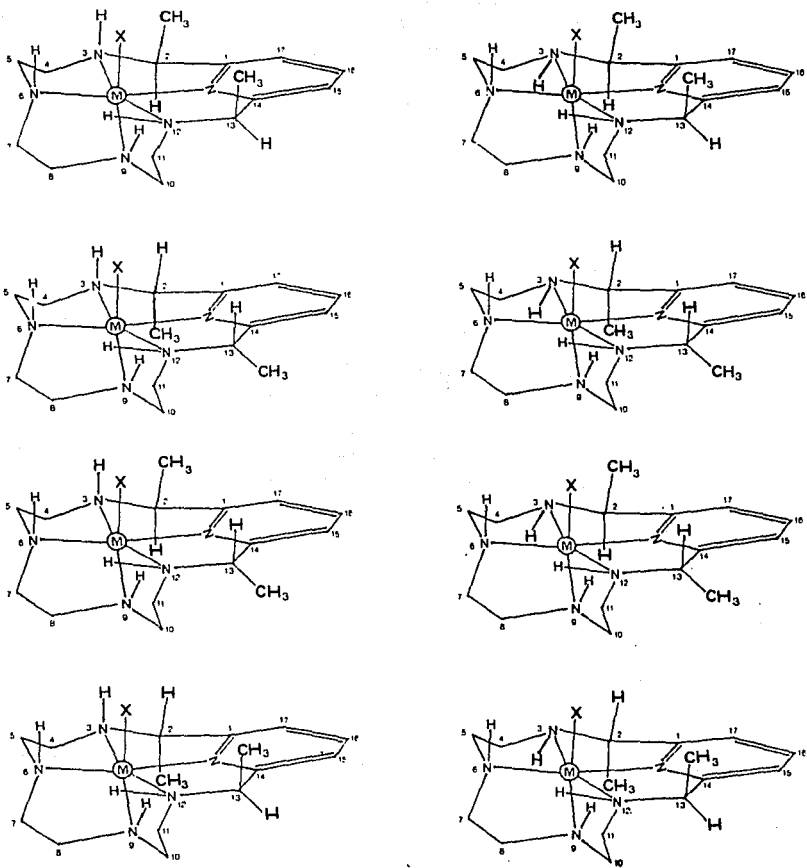


Fig.1.14.- Posibles diastereómeros de compuestos de coordinación octaédricos, con el ligante Pyano N₅.

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 EL COMPLEJO PRECURSOR CLORURO TETRAHIDRATO DE DIACUO(2,13-DIMETIL 3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADEC-1(18),2,12,14,16-PENTAENO) MANGANESO (II).

El ligante *Pyano N₅* (fig.2.1) se sintetizó⁹⁶, como se detallará en el capítulo siguiente, mediante la reducción catalítica del compuesto $[\text{Mn}(\text{Pydieno } N_5)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que contiene al ligante insaturado análogo *Pydieno N₅* (fig.2.2). El compuesto fue inicialmente formulado como $\text{Mn}(\text{Pydieno } N_5)\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{80,81}, sin embargo, Drew, Nelson y colaboradores⁴⁶ propusieron posteriormente que contiene al catión $[\text{Mn}(\text{Pydieno } N_5)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, estando el metal heptacoordinado. Este compuesto, intermediario fundamental en la síntesis del ligante, se obtuvo previamente por una técnica de hormado de tipo base de Schiff y se caracterizó por infrarrojo y análisis elemental.

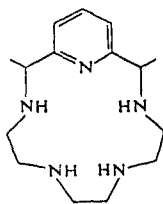


Fig.2.1.- Ligante *Pyano N₅*

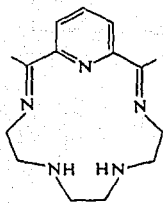


Fig.2.2.- Ligante Pydiéno N_5

En la tabla 2.1 se presentan, comparativamente, las asignaciones en el infrarrojo del compuesto en este trabajo y las que se informan en la literatura⁴⁶. El espectro, en KBr, muestra una banda muy ancha en 3300 cm^{-1} y otra señal en 3230 cm^{-1} , las cuales se asignan¹¹² a vibraciones $\nu\text{O-H}$ del agua de cristalización (y se propone que enmascare a las vibraciones de las moléculas de agua coordinada) y a vibraciones $\nu\text{N-H}$ de los dos grupos amino, respectivamente. Adicionalmente, se observa una señal en 570 cm^{-1} , que se propone corresponda a los modos de vibración del agua coordinada¹¹³. También se observan las siguientes bandas debidas a vibraciones de enlaces del esqueleto orgánico de la molécula, que indican la formación del compuesto: $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2 = 2930\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3 = 2880\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}} = 1600\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 = 1460\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 = 1380\text{ cm}^{-1}$ y $\nu\text{CN} = 1050\text{ cm}^{-1}$. La banda fina e intensa que se observa en 1650 cm^{-1} se asigna a las vibraciones $\text{C}=\text{N}$ y, como se verá después, desaparece al reducir el macrociclo; además de esta última, no se obtuvo ninguna otra banda en la región $1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, lo que indica la ausencia de posibles funciones carbonílicas de ligante sin ciclizar. Con base en lo anterior y en el análisis elemental (ver secc. 3.2.1), que apoya la fórmula mínima propuesta, se infiere que sí se obtuvo el compuesto deseado.

Tabla 2.1.- Asignaciones en el infrarrojo del compuesto

[Mn(Pydieno N₅)(H₂O)₂]Cl₂·4H₂O, en KBr.

Número de onda (cm⁻¹)

<u>Este trabajo</u>	<u>Ref. 46</u>	<u>Asignación</u>
3300		νOH
3230	3240	νNH
2930		ν _{as} CH ₂
2880		ν _s CH ₃
1650	1653	νC=N
1600		νC=C _{arom}
1460		δ _{as} CH ₃
1380		δ _s CH ₃
1050		νC-N
570	550	δOH

2.2 EFECTO DEL TIEMPO DE REDUCCION SOBRE LOS PRODUCTOS DE SINTESIS DEL LIGANTE PYANO N₅.

En este trabajo se observó, básicamente mediante los espectros RMN⁻¹H de los productos obtenidos, que el tiempo de reducción a que se somete el compuesto [Mn(Pydieno N₅)(H₂O)₂]Cl₂·4H₂O es un factor determinante que puede conducir a la obtención ya sea de un sólo diastereómero del ligante Pyano N₅, cuya estructura se propone sea: (2S,13R)-Dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca- 1(18),14,16-trieno, abreviado como SR-Pyano N₅ (fig.2.3), el cual contiene a los dos metilos del mismo lado, con respecto al plano de referencia (constituído por el esqueleto cíclico mismo) o bien, puede conducir a la obtención de una mezcla de dos diastereómeros del ligante: el isómero SR-Pyano N₅, anteriormente

mencionado (el cual ya ha sido reportado), y el nuevo compuesto (2SR,13SR)- Dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo [12.3.1] octadeca-1(18),14,16- trieno, abreviado como SS(RR)-Pyano N₅ (fig.2.4), el cual se propone que tenga a los dos grupos metilo en lados opuestos respecto al plano de referencia y cuya síntesis no había sido reportada anteriormente. Estos compuestos, SR-Pyano N₅ y SS(RR)-Pyano N₅, dado que son diastereómeros que difieren en la configuración de un sólo átomo de carbono, pueden ser clasificados como *epímeros* (secc. 1.7). Así pues, al mantener constantes todas las otras condiciones de reacción que pudiesen influir en los productos finales (tales como la temperatura, la cantidad de catalizador y de NaOH, etc.), se observó que al emplear tiempos de reducción relativamente cortos, se obtiene únicamente SR-Pyano N₅, y por otro lado, con tiempos de reducción relativamente largos, se produce la mezcla de epímeros SR- y SS(RR)-Pyano N₅, en proporciones también dependientes del tiempo de reacción. Para proponer lo anterior, se realizó numerosas veces la reducción del complejo precursor de Mn(II), empleando diferentes tiempos de reducción. En la tabla 2.2 se presentan, para algunas de las síntesis realizadas, los tiempos de reacción en relación al número de diastereómeros del ligante en el producto y, comparativamente, se muestran las mismas variables según se informan en la literatura.

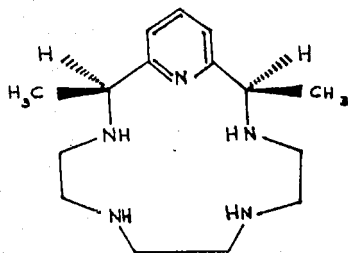


Fig.2.3.- Ligante *SR*-Pyano N₅

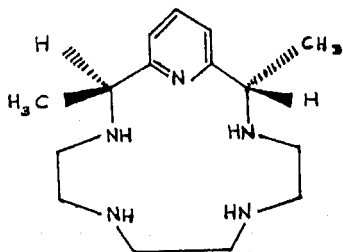


Fig.2.4.- Ligante *SS(RR)*-Pyano N₅

Tabla 2.2.- Número obtenido de diastereómeros del ligante, en función del tiempo de reacción empleado.

<u>Número de Síntesis</u>	<u>Cantidad de reactivo (g)^a</u>	<u>Tiempo de reducción (h)</u>	<u>Número de isómeros</u>
1	3	12	1 ^b
2	3	46	2 ^c
3	3.5	11	2
4	4	14	2
5	5	9	1
6	6.68	23	2
7	7	16	1
8	10	35	2
Ref. 96	5	3	1 ^d
Ref. 92	50	3	1 ^d

^aEl reactivo es $[\text{Mn}(\text{Pydieno } N_5)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

^bCuando se indica 1 isómero, se trata de SR-Pyano N_5

^cCuando se indican 2 isómeros, se trata de la mezcla SR- y SS(RR)-Pyano N_5

^dNo se obtuvo en este trabajo

En la tabla anterior, específicamente en las síntesis 1 y 2, en las que se partió de la misma cantidad de reactivo, así como en la figura 2.5, donde se muestran los espectros RMN-¹H de los productos de dichas síntesis, se observa que al aumentar el número de horas de reducción de 12 a 46, en lugar de obtener únicamente el epímero SR-Pyano N_5 , se obtiene la mezcla de ambos epímeros; el mismo resultado se observa para las demás síntesis, con el aumento del tiempo de reacción.

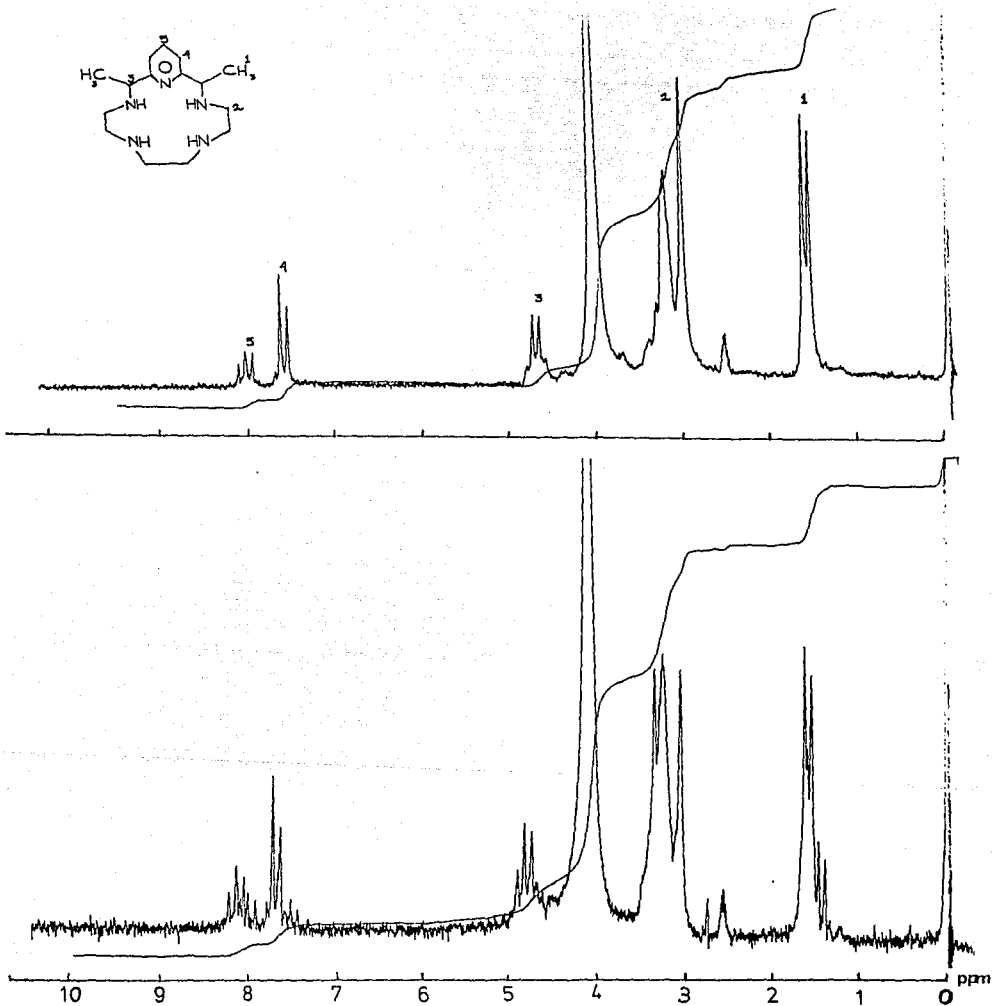
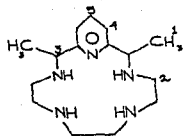


Fig. 2.5.- Espectros RMN- ^1H , en $\text{DMSO-d}_6 + \text{D}_2\text{O}$, de: (a) el producto de la síntesis 1 ($t = 12$ h.) y (b) el producto de la síntesis 2 ($t = 46$ h.).

Por otro lado, al reproducir las condiciones y tiempos de reducción informados en la literatura (tabla 2.2), no se observó el cambio de color en la mezcla de reacción que indica que la reducción del macrociclo ha llegado a su término (ver secc. 3.2.2), una vez transcurridas las tres horas estipuladas, por lo que fue necesario aumentar los tiempos de reacción.

Para ilustrar mejor la influencia del tiempo efectivo de reducción, se presenta en la tabla 2.3, sólo para las síntesis en que se obtuvo la mezcla de epímeros, una comparación entre el número de horas de reacción experimentales que condujeron a dicha mezcla y el intervalo de tiempo de reacción para obtener sólo la especie SR-Pyano N₅, calculado en base a los resultados de las síntesis 5 y 7 (en que se obtuvo sólo dicho isómero).

Tabla 2.3.- Comparación entre el tiempo de reducción para obtener sólo SR-Pyano N₅ y el tiempo experimental que condujo a la mezcla de epímeros.

<u>Síntesis</u>	<u>Cantidad de Reactivo (g)</u>	<u>Tiempo para</u>	<u>Tiempo</u>	<u>No. Isómeros</u>
		<u>1 Isómero (h)^a</u>	<u>Empleado (h)</u>	<u>Obtenidos</u>
2	3	5.4- 6.8	46	2
3	3.5	6.3- 8	11	2
4	4	7.2- 9	14	2
6	6.68	12- 15.2	23	2
8	10	18- 22.8	35	2

^aIntervalo calculado en base a los resultados de las síntesis 5 y 7, en que se obtuvo sólo SR-Pyano N₅.

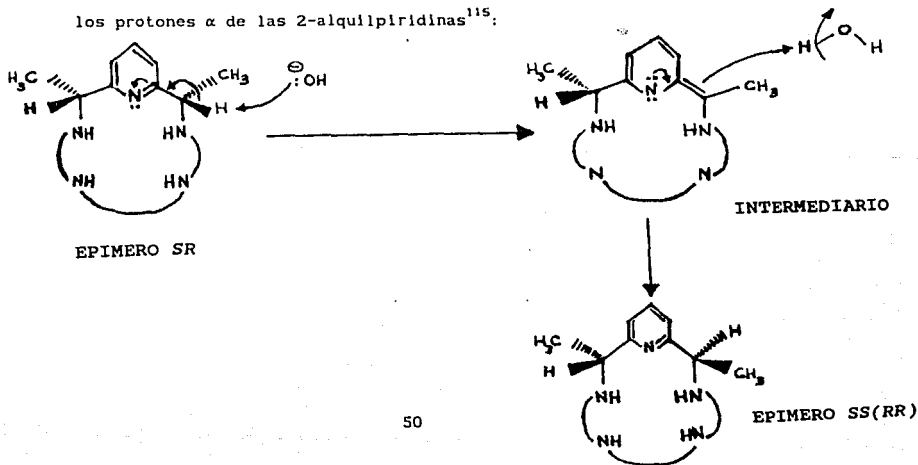
Por otro lado, al analizar los espectros RMN-¹H de las mezclas, se encontró que el epímero SR- siempre está en mayor porcentaje que el

SS(RR)-, considerando que el área bajo una señal de resonancia es proporcional al número de protones que origina dicha señal¹¹⁴, sin embargo, la proporción de SS(RR)-Pyano N₅ aumenta al incrementarse el tiempo de reacción (tabla 2.4).

Tabla 2.4.- Relación entre el tiempo de reacción y el porcentaje de cada epímero en la mezcla.

Síntesis	Tiempo de Reacción (h)	% SR-	% SS(RR)-
4	14	78	22
2	46	68	32

Las observaciones anteriores sugieren que el epímero SR es el que se forma primero bajo las condiciones empleadas y se propone que al ir aumentando el tiempo de reacción, se va generando el epímero SS(RR) por isomerización de la especie SR. Se propone entonces el siguiente mecanismo de reacción para el proceso de isomerización, considerando también la gran acidez de los protones α de las 2-alkilpiridinas¹¹⁵:



En el primer paso, la base (se trabaja en medio alcalino) extrae uno de los protones ácidos α a la piridina, se genera un doble enlace entre el carbono α que soporta al metilo y otro carbono del anillo aromático, quedando el N piridínico con carga parcial negativa; el nitrógeno tiende a recuperar rápidamente la aromaticidad y por lo tanto, se adiciona un hidrógeno a la doble ligadura del intermediario, regenerándose así el enlace sencillo; sin embargo, en dicho intermediario, el doble enlace es aproximadamente planar, por lo que puede adicionar al hidrógeno por arriba o por debajo del plano; si ocurre el segundo caso, el metilo que dicho doble enlace soportaba quedará hacia arriba del plano, al contrario del metilo que no sufrió alteración, generándose así el epímero SS(RR); si la adición fuera por arriba del plano, se obtendría nuevamente la forma SR. Si la adición fuera "asimétrica" (dejando a los metilos en lados opuestos) desde un principio, es decir directamente sobre los grupos imino, se esperaría que se obtuviera siempre el epímero SS(RR), inclusive a tiempos cortos de reducción, lo cual no ocurre experimentalmente.

2.3 LIGANTE (2S,13R)-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECÁ-1(18),14,16-TRIENO (SR-Pyano N₅)

El ligante obtenido con tiempos de reducción menores, se aisló en forma de la sal ácida dihidratada SR-Pyano N₅·4HNO₃·2H₂O. Se propone que al añadir ácido nítrico a la solución del complejo de Mn(II) del ligante ya reducido, el metal sale de la cavidad del macrociclo (el HNO₃ es también un agente oxidante y su adición provoca que la solución cambie de violeta a verde, siendo éste el color del Mn(VI) en solución^{9B}, como ion [MnO₄]²⁻), se protona el ligante y precipita en forma de microcristales blancos (ver secc. 1.3.1.1).

El compuesto se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H y C^{13} , punto de fusión y conductancia molar.

El espectro infrarrojo del compuesto, en KBr (tabla 2.5), indica que se verificó la reducción de los grupos imino en forma total y el resto del macrociclo permaneció intacto. Lo anterior se infiere al comparar las regiones cercanas a 3000 y 1600 cm^{-1} en los espectros del complejo de Mn(II) del macrociclo insaturado y la sal del macrociclo saturado (fig.2.6): en el espectro de este último, desaparece la banda de vibración $\nu\text{C=N}$ en 1650 cm^{-1} , para dar lugar a una nueva señal de elongación $\nu\text{N-H}$ en 3050 cm^{-1} , y se conserva además la señal $\nu\text{C=C}$ de la piridina.

Tabla 2.5.- Asignaciones en el infrarrojo de SR-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en KBr

<u>Número de Onda</u> <u>(cm^{-1})</u>	<u>Asignación</u>
3300, 3050	νNH
1770, 1390	νNO_3^- libre
1000, 830	
1600	$\nu\text{C=C}$ pir.
1475	δCH_2 tij.
1460	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1045	$\nu\text{C-N}$

El espectro de la sal del ligante presenta además señales en 1770, 1390, 1000 y 830 cm^{-1} , que se asignan a NO_3^- libre^{113, 116}. Las bandas de deformación de tijera de los metilenos y de deformación asimétrica de

los metilos aparecen en 1475 y 1460 cm^{-1} , respectivamente, mientras que la banda en 1045 cm^{-1} se asigna a $\nu\text{C-N}^{112}$.

Por otra parte, el espectro RMN- ^1H / 300 MHz de la sal ácida del compuesto (fig.2.7; tabla 2.6) fue obtenido en DMSO- d_6 y presenta primeramente, en la región de alto campo, un doblete en 1.5 ppm que integra para seis protones, el cual se asigna a los dos grupos metilo; el hecho de que se observe una sola señal para dichos grupos, sugiere que son equivalentes estructural y magnéticamente; cada metilo presenta acoplamiento con un hidrógeno metínico vecino, explicándose así la multiplicidad observada. Posteriormente, aparece una señal en 2.5 ppm correspondiente al DMSO 117 . Los grupos metilénicos generan los multipletes observados en 3.2 ppm, que integran para doce protones; muy cerca, en 3.3 ppm, aparece una señal que se origina cuando el DMSO no está totalmente deuterado e interacciona con moléculas de agua 118 . En 4.4 ppm se encuentra un singulete ancho que integra para 4.3 hidrógenos y que desaparece con agua deuterada, el cual se asigna a los dos grupos NH_2^+ más alejados del anillo piridínico; ésto se propone en virtud de que estos grupos NH_2^+ son los que se encuentran relativamente menos desapantallados por el anillo aromático y, por ende, aparecen a más alto campo.

Después, aparece un doblete ancho en 4.8 ppm (que se define más claramente como un cuadruplete al adicionar D_2O), el cual integra para dos hidrógenos y se asigna a los protones metínicos, equivalentes; cada uno de ellos se acopla con tres protones de un grupo $-\text{CH}_3$, explicándose así la multiplicidad observada.

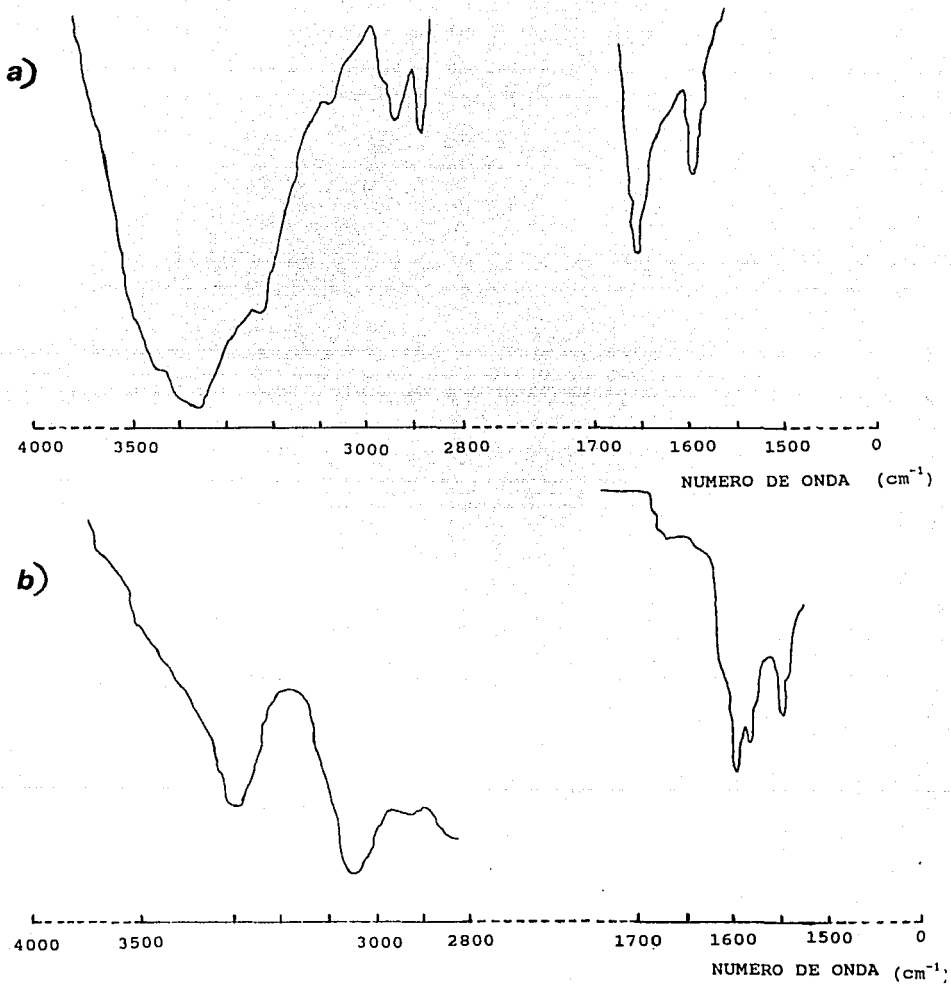


Fig.2.6.- Espectros IR en KBr de a) $(Mn(Pydiene N_5)(H_2O)_2)Cl_2 \cdot 4H_2O$ y
 b) SR-Pyano $N_5 \cdot 4HNO_3 \cdot 2H_2O$.

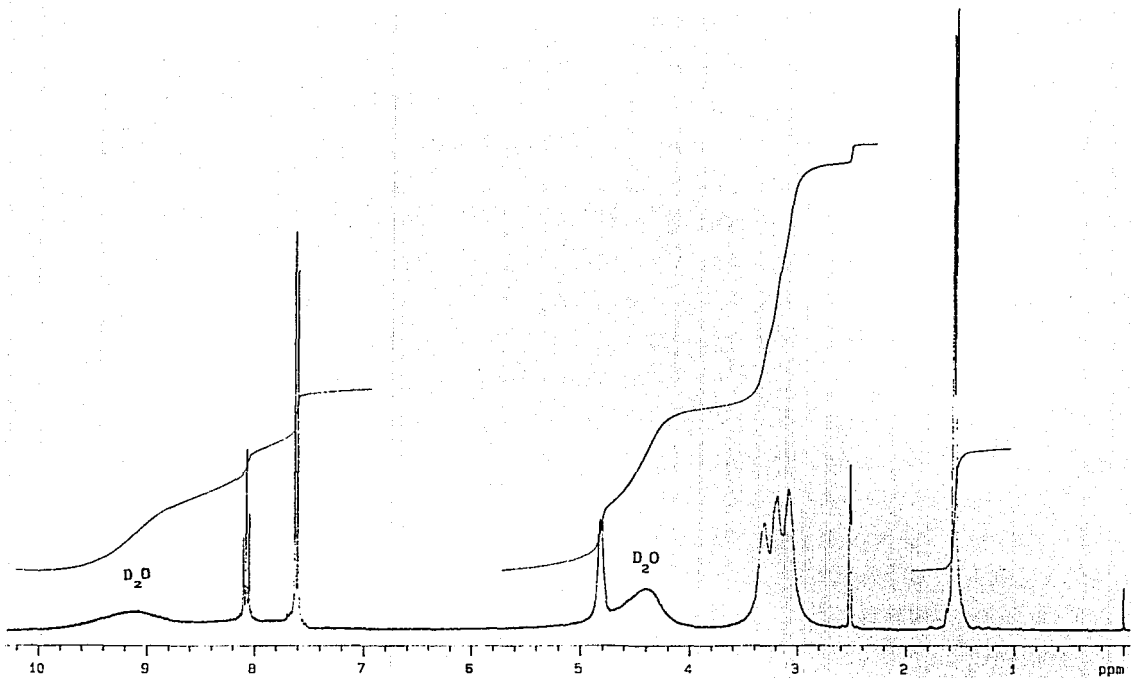


Fig. 2.7.- Espectro RMN- ^1H del compuesto SR-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro, en DMSO-d_6 .

D_2O = Señal que desaparece con agua deuterada.

A bajo campo, tenemos los protones aromáticos: primero, un doblete en 7.6 ppm que integra para dos protones y que se propone corresponda a los hidrógenos en posición *meta* al nitrógeno piridínico, los cuales son equivalentes, acoplándose con el H en posición *para*; además, un doble de dobles en 8.1 ppm, que integra para un protón, el cual se asigna al hidrógeno *para* al N piridínico, y que a su vez se acopla con dos protones equivalentes *meta*. Esta diferencia en el desplazamiento de las señales de los hidrógenos aromáticos se explica mediante las estructuras que contribuyen a la piridina 2,6-disustituída como híbrido de resonancia¹¹⁵:

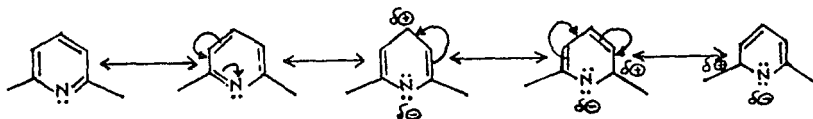


Fig.2.8.- Estructuras resonantes de la piridina 2,6-disustituída.

Tabla 2.6.- Asignaciones RMN-¹H de la sal del ligante SR-Pyano N₅.

Desplazamiento

<u>(ppm)</u>	<u>Multiplicidad</u>	<u>Integración</u>	<u>Asignación</u>
1.5	doblete	6	CH ₃
2.5	-	-	DMSO
3.2	multiplete	12	CH ₂
3.3	singulete	-	interacción DMSO-H ₂ O
4.4	singulete ancho	4.3	NH ₂ ⁺ lejanos a la piridina
4.8	doblete ancho (cuadruplete)	2	CH
7.6	doblete	2	H <i>meta</i>
8.1	doble de dobles	1	H <i>para</i>
9.1	singulete ancho	3.9	NH ₂ ⁺ cercanos a la piridina

El nitrógeno produce, mediante la atracción de electrones, una deficiencia de carga en los átomos de carbono del anillo, siendo la posición *para* la que presenta relativamente mayor deficiencia electrónica y, por lo tanto, un protón en esta posición estará más desapantallado y aparecerá a más bajo campo que un hidrógeno *meta*. Se encuentra luego un singulete ancho en 9.1 ppm, característico de los protones de aminas, que desaparece al intercambio con D₂O e integra para 3.9 hidrógenos, el cual corresponde a los dos grupos NH₂⁺ más cercanos al anillo aromático, ya que éstos están relativamente más desapantallados, en virtud de que en el fenómeno RMN, los electrones π de un anillo aromático originan un campo magnético

secundario que refuerza al campo magnético aplicado (B_0), creando un desapantallamiento efectivo en los protones cercanos al anillo, los cuales aparecen, por lo tanto, a bajo campo¹¹⁸. Por otro lado, en el espectro RMN-¹³C, en DMSO (tabla 2.7), aparece una sola señal para cada grupo de átomos de carbono de un mismo tipo, lo cual sugiere nuevamente que son equivalentes; se observa primero una señal en 19.2 ppm, que se atribuye a los metilos; después, un conjunto de señales en 40 ppm, característico del DMSO¹¹⁷, el cual se cree que enmascara las señales de los metilenos, ya que éstas aparecen en la misma región¹¹⁷. En 57.3 ppm encontramos la señal de los carbonos metínicos; finalmente, en 155.4, 139.8 y 123.6 ppm se observan las señales de los carbonos aromáticos, las cuales se propone correspondan a los carbonos *orto*, *para* y *meta*, respectivamente, puesto que siguen la siguiente escala de desapantallamiento, de acuerdo a sus estructuras resonantes (fig.2.8): *orto* > *para* > *meta*.

Tabla 2.7.- Asignaciones RMN-¹³C de la sal del ligante SR-Pyano N₅.

<u>Desplazamiento</u>	
(ppm)	Asignación
19.2	CH ₃
40	CH ₂ , DMSO
57.3	CH
123.6	C _{arom.} <i>meta</i>
139.8	C _{arom.} <i>para</i>
155.4	C _{arom.} <i>orto</i>

En otro rubro, se encontró que el compuesto descompone a partir de 180°C

(blanco → café) y funde posteriormente a 200.9- 202.2°C; la conductancia molar de una solución acuosa 10^{-3} M del compuesto es de 539 μ S, la cual corresponde a un electrolito 1:4 ¹¹⁹, confirmando así que están protonados, en promedio, cuatro nitrógenos de la molécula.

La solubilidad del compuesto es la esperada para una sustancia iónica de este tipo: soluble en agua y dimetilsulfóxido, parcialmente soluble en metanol e insoluble en etanol y acetona.

A partir de las técnicas de caracterización anteriormente discutidas, particularmente de la resonancia magnética nuclear, que constituye una herramienta especialmente útil en este caso, se concluye que el compuesto puro obtenido con tiempos de reducción menores es el epímero SR, con sus dos grupos metilo hacia el mismo lado, lo cual explica no sólo la equivalencia de estos grupos, sino de todos los grupos de átomos de hidrógeno y carbono del mismo tipo en la molécula, al presentar un plano de reflexión (σ) o plano de simetría que la divide en dos mitades idénticas¹⁰⁹ (fig.2.9).

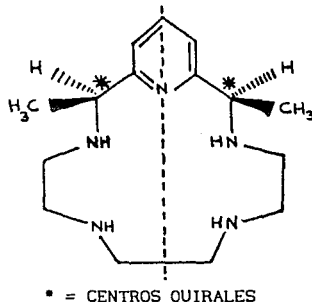


Fig.2.9.- Plano de reflexión en la molécula de SR-Pyano N₅.

Este compuesto presenta además dos centros quirales en los carbonos unidos directamente al anillo piridínico (fig.2.9), ya que poseen cuatro sustituyentes distintos cada uno, presentando una configuración *SR*, según el sistema de nomenclatura de Cahn, Ingold y Prelog¹⁰⁸; sin embargo, dado que la molécula presenta un plano de reflexión, se trata de un compuesto aquiral sin la posibilidad de presentar enantiómeros ni actividad óptica, pudiendo así ser definido como un compuesto *meso*.

2.4 MEZCLA DE (2*S*,13*R*)- Y (2*SR*,13*SR*)-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADEC-1(18),14,16-TRIEÑO. [MEZCLA DE *SR*- Y *SS*(*RR*)-PYANO N₅]

El compuesto resultante de la síntesis con tiempo de reducción más largo es ligeramente más amarillo que el sintetizado a tiempos menores y se obtiene en forma de Pyano N₅·4HNO₃·2H₂O. Su caracterización se efectuó por las mismas técnicas discutidas en la sección anterior.

El espectro IR del compuesto, en KBr, no presenta prácticamente diferencias con respecto al obtenido a tiempos de reducción menores, únicamente se observa que la banda $\delta_{as}CH_3$ (1460 cm⁻¹) aparece relativamente menos intensa en este compuesto.

En el espectro RMN-¹H/ 300 MHz de la sal de este compuesto, en mezcla DMSO-d₆/CDCl₃ (fig 2.10; intercambiado con D₂O, fig.2.11), se observan todas las señales asignadas anteriormente al epímero *SR* del ligante y aparecen además nuevas señales muy próximas a cada una de ellas, las cuales conservan el mismo patrón de multiplicidad. Así pues, se observan en la zona de los metilos dos nuevos dobletes, en 1.4 y 1.6 ppm, con la misma integración, además del doblete más intenso del isómero *SR*- (1.6 ppm). En 2.5 ppm aparece la señal del DMSO¹¹⁷. Los metilenos y la

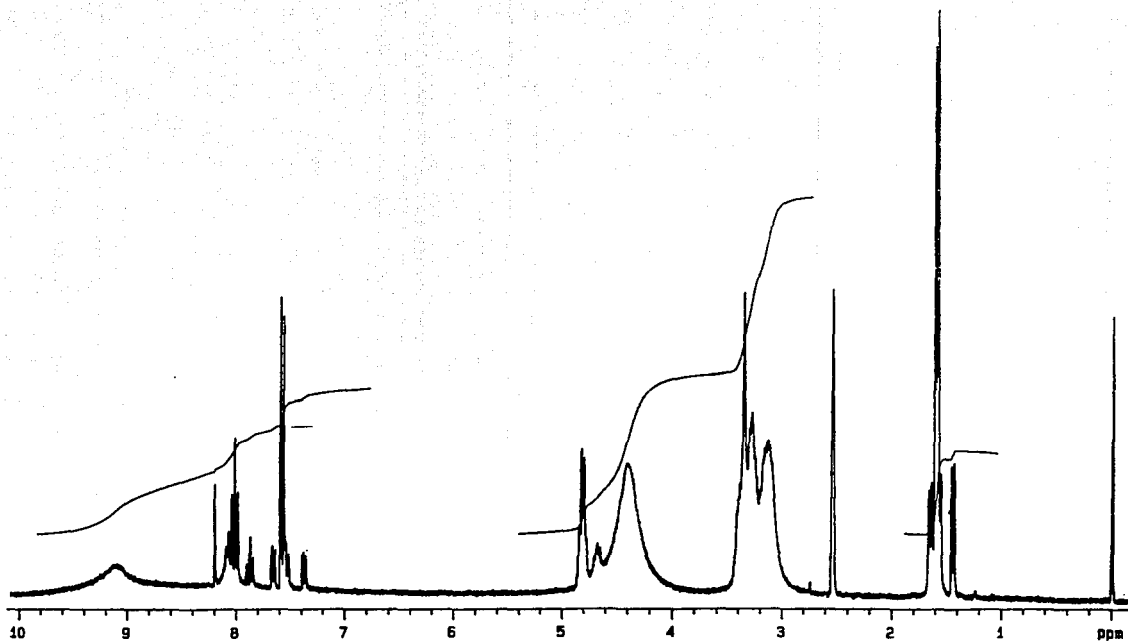


Fig. 2.10.- Espectro RMN-¹H de la mezcla de SR-Pyano N₅·4HNO₃·2H₂O y SS(RR)-Pyano N₅·4HNO₃·2H₂O, en DMSO-d₆/CDCl₃.

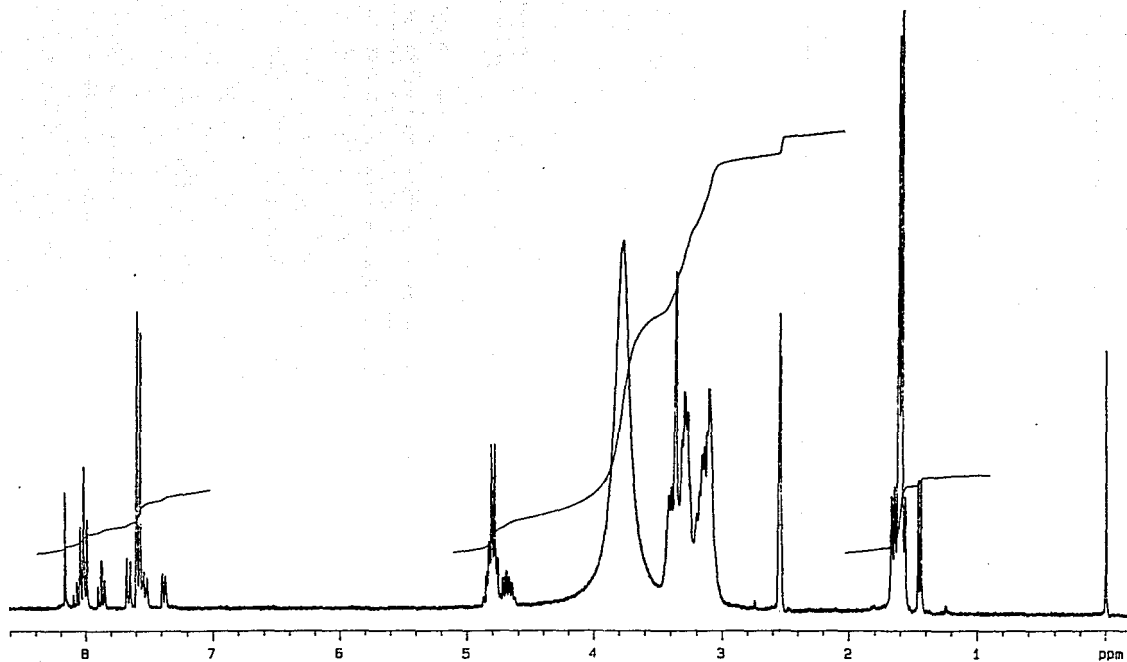


Fig. 2.11.- Espectro RMN^{-1}H de la mezcla de SR-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y SS(RR)-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$, intercambiado con D_2O .

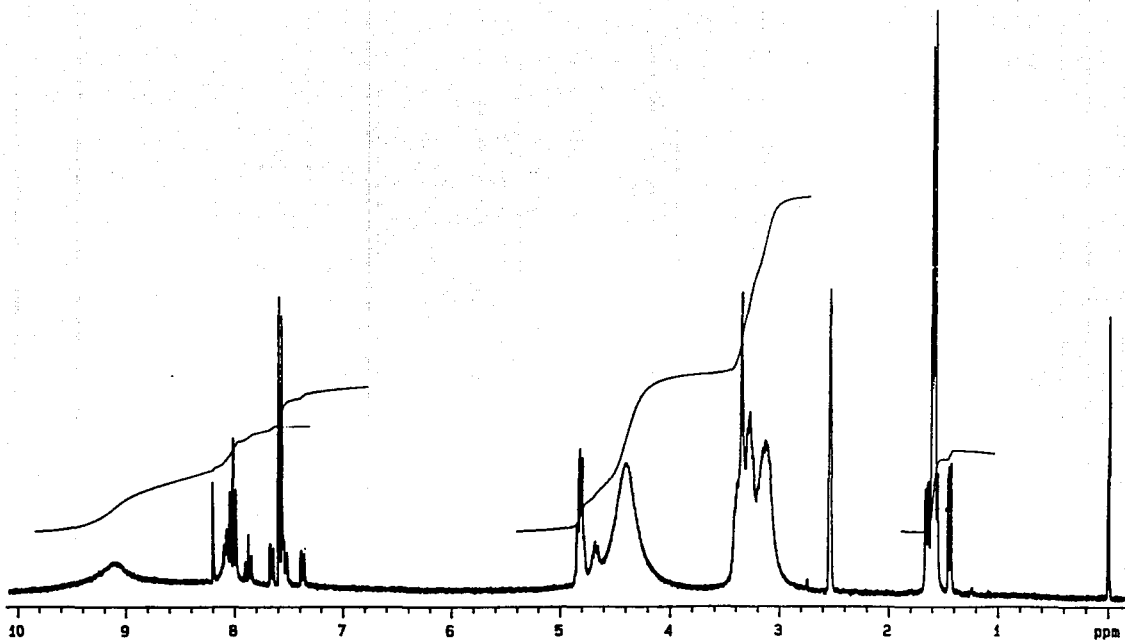


Fig. 2.10.- Espectro $\text{RMN}^1\text{-H}$ de la mezcla de $\text{SR-Pyano } \text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Y $\text{SS(RR)-Pyano } \text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$.

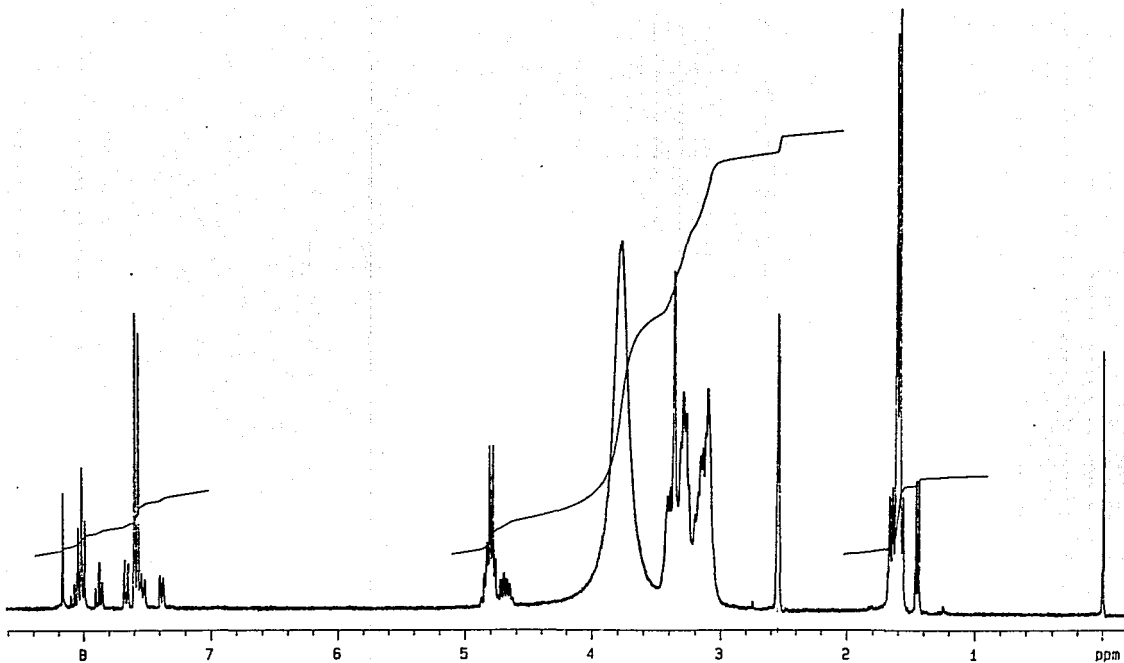


Fig. 2.11.- Espectro RMN^{-1}H de la mezcla de SR-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y SS(RR)-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$, intercambiado con D_2O .

interacción DMSO-H₂O generan los multipletes observados alrededor de 3.2 ppm, mientras que la señal ancha observada en 4.4 ppm se asigna a los NH₂⁺ más alejados de la piridina. En la región de los protones metínicos (mejor definida en el espectro con D₂O) aparece un nuevo cuadruplete en 4.7 ppm y en 4.8 ppm el correspondiente a los H metínicos SR-, superpuesto con otras señales, lo cual indica más de un tipo de protones metínicos en la muestra. Para los protones aromáticos, además de las señales de SR- (doblete en 7.6 ppm y doble de dobles en 8 ppm), se observan otros dos dobletes en 7.4 y 7.7 ppm, lo cual indica dos nuevos protones *meta*, no equivalentes, y otro doble de dobles en 7.9 ppm, que indica un nuevo protón *para*. Además, traslapado con el doble de dobles de SR- en 8 ppm, aparece un nuevo singulete ancho que desaparece con D₂O y que se asigna a un nuevo grupo de protones amínicos, relativamente desapantallados por el anillo aromático. En 8.2 ppm, aparece la señal del CDCl₃, la cual está desplazada por la presencia del DMSO (aparece en 7.27 para el disolvente puro¹¹⁷). Los NH₂⁺ más cercanos a la piridina, del isómero SR-, originan la señal ancha en 9.1 ppm.

Estas observaciones hacen suponer que en la muestra existe un nuevo compuesto, similar al ya conocido; las nuevas señales están además duplicadas, lo cual sugiere que los protones de un mismo tipo en el compuesto que los genera, no son equivalentes; con base en ésto, se propone que el nuevo compuesto sea el otro diastereómero posible del ligante, es decir, el diastereómero SS(RR), con sus metilos hacia lados opuestos, cuyos átomos de H de un mismo tipo no son equivalentes, puesto que no presenta elementos de simetría. Esto se corrobora con el espectro RMN-¹³C, donde además de la señales del isómero SR- (tabla 2.7), aparecen nuevas señales en las regiones de desplazamiento características

de cada átomo de carbono presente, que indican no-equivalencia de dichos átomos. Se propone entonces, que el compuesto obtenido a tiempos de reducción más largos sea una mezcla de las sales ácidas de los epímeros *SR*- y *SS(RR)*- (fig 2.12).

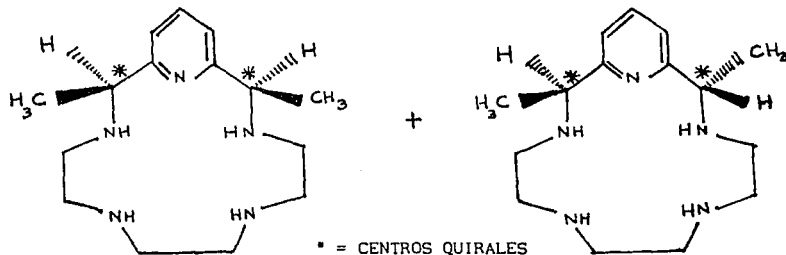


Fig.2.12.- Mezcla de *SR*- y *SS(RR)*-Pyano N₅, obtenida a tiempos de reducción relativamente largos.

En el espectro RMN-¹H (fig.2.10) se determinó que en esta mezcla se tiene una relación de epímeros 70% *SR*-/ 30% *SS(RR)*-, mediante las intensidades relativas de los protones para, sin embargo, como ya se mencionó, dicha relación depende también del tiempo de reducción.

Por otro lado, hubo algunas diferencias en la solubilidad y punto de fusión de la mezcla, con respecto a *SR*-Pyano N₅ puro, lo cual es lógico, ya que los diastereómeros poseen propiedades físicas diferentes¹⁰⁸. La descomposición de la mezcla comienza a 168°C y luego funde a 186-195°C; la solubilidad prácticamente no cambia, excepto en MeOH, donde la mezcla es aparentemente menos soluble que *SR*-Pyano N₅ puro.

Finalmente, el compuesto presenta dos centros quirales (fig.2.12) en los carbonos α a la piridina, cuya configuración se asigna como *SS(RR)*-, y dado que no presenta elementos de simetría, es una molécula quiral, que puede

presentar enantiómeros con actividad óptica¹⁰⁹. Sin embargo, dichos enantiómeros poseen propiedades físicas idénticas, exceptuando la dirección de la rotación del plano de la luz polarizada, por lo que no pueden ser diferenciados por las técnicas convencionales de análisis aquí presentadas¹¹⁴.

2.5 SEPARACION DE LOS EPIMEROS SR- Y SS(RR)-PYANO N₅.

Cristales de cada diastereómero fueron separados manualmente, en virtud de que poseen formas de cristalización diferentes; la separación se logró después de crecer dichos cristales por evaporación lenta del disolvente, a partir de una solución acuosa saturada de la mezcla. Se obtuvieron cristales grandes, blancos o incoloros y otros cristales más pequeños, ligeramente amarillos, que después de caracterizar por RMN-¹H, se determinó que corresponden a los compuestos SR- y SS(RR)-, respectivamente; sin embargo, este último no pudo obtenerse totalmente puro, dado que sus cristales estaban íntimamente unidos a algunos cristales de SR-, por lo que su espectro de resonancia presenta todas las señales de la mezcla original, pero con un porcentaje mayor de SS(RR)- que antes.

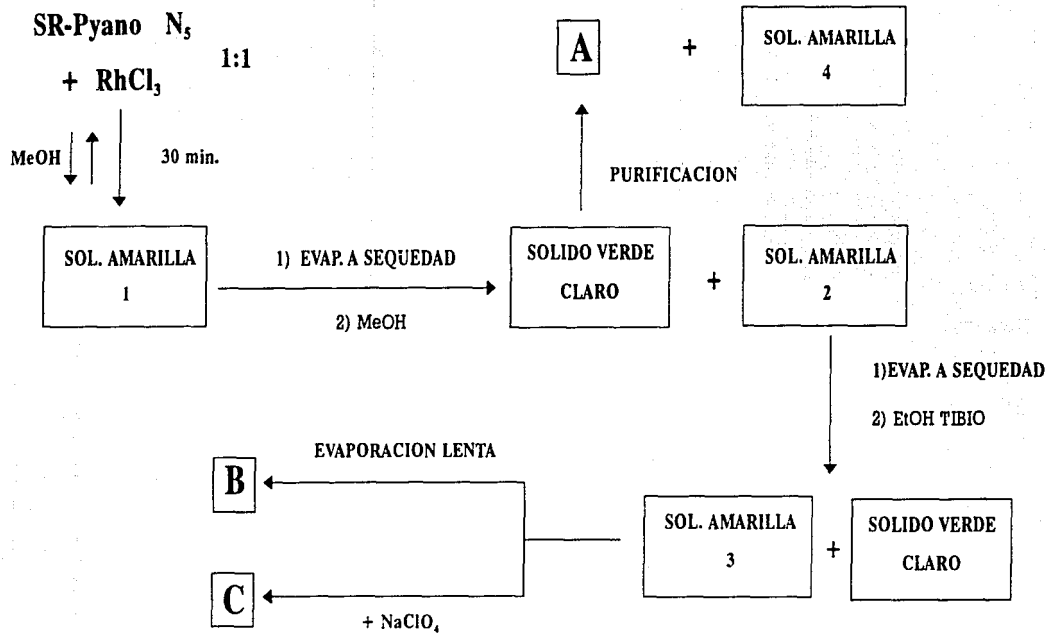
En contraste, el espectro RMN de los cristales blancos, en DMSO-d₆, demuestra que sí se separó en forma muy pura el epímero SR-, siendo este espectro prácticamente igual al del obtenido por síntesis directa.

2.6 COMPUESTOS DE COORDINACION

Se sintetizaron nuevos compuestos de coordinación de Rh(III) con el ligante SR-Pyano N₅ puro y con la mezcla de isómeros SR- y SS(RR)-Pyano N₅. Para el primer caso, se manejaron dos técnicas diferentes: en la primera, se empleó metanol como disolvente y en la segunda, agua. Para los complejos obtenidos a partir de la mezcla de epímeros, todas las síntesis se hicieron en agua. Los compuestos fueron caracterizados por las siguientes técnicas analíticas: espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, resonancia magnética nuclear de ¹H y, en algunos casos, mediante análisis de Cl por activación neutrónica, conductancia molar, análisis termogravimétrico y espectroscopía UV-visible. Para ofrecer una mejor descripción de los compuestos, éstos se clasificarán y presentarán de acuerdo al isómero o isómeros del ligante que los originó y, en su caso, de acuerdo al disolvente utilizado.

2.6.1. COMPUESTOS DE Rh(III) DE SR-PYANO N₅, EN METANOL.

Un esquema general de síntesis de los compuestos obtenidos en metanol se presenta en la figura 2.13. Como puede observarse, la reacción entre el ligante SR-Pyano N₅ (previamente neutralizado con la cantidad estequiométrica de NaOH) y la sal RhCl₃·3H₂O, en relación 1:1, da lugar a una solución amarilla, la cual, dada la naturaleza de los productos finales, se cree que contiene al catión [Rh(SR-Pyano N₅)Cl]²⁺. A partir de dicha solución, según el procedimiento que se siga posteriormente, se obtienen tres compuestos diferentes.



COMPUESTO

COLOR

FORMULA PROPUESTA

A	VERDE OSCURO-GRIS	$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5)\text{Cl}][\text{RhCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2$
B	AMARILLO	$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$
C	AMARILLO	$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5)\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

FIG. 2.13.- ESQUEMA DE SINTESIS DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS EN METANOL

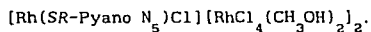
2.6.1.1 BIS(METANOL)TETRACLORORODIATO III DE CLORO(2S,13R-DIMETIL-
3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECÁ-1(18),14,16-TRieno)
RODIO (III). (COMPUESTO A).

La solución amarilla (solución 1) resultante de la reacción de síntesis, la cual se propone que contenga al catión $[Rh(SR-Pyano N_5)Cl]^{2+}$, fue evaporada a sequedad, ante la dificultad de obtener un compuesto en estado sólido. A la sustancia resultante, se le añadió un pequeño volumen de metanol, obteniéndose un sólido verde claro y una solución amarilla (solución 2). Este sólido verde claro, después de lavarlo con metanol, etanol caliente y agua, se separa en un compuesto verde oscuro-gris y una solución amarilla (solución 4), a partir de la cual sólo se obtiene el sólido verde claro nuevamente (mezcla de compuestos verde oscuro-gris y amarillo). Así purificado, el compuesto verde oscuro-gris, en forma de microcristales, fue caracterizado por análisis elemental e infrarrojo. Su espectro IR, en KBr, muestra todas las bandas de vibración del ligante¹¹², pero algunas desplazadas respecto a éste (tabla 2.8), lo cual indica que el ligante está coordinado al metal. El espectro presenta además una banda ancha en 3460 cm^{-1} , característica de la vibración $\nu O-H$ de alcoholes con asociación por puentes de hidrógeno¹¹². El espectro IR-lejano, en pastilla de polietileno, muestra una señal en 280 cm^{-1} , que no se observa en los espectros del ligante y de los otros compuestos obtenidos en metanol, además presenta una señal en 311 cm^{-1} , la cual aparece para todos los complejos sintetizados en este disolvente y que se propone corresponda a la vibración $\nu Rh-Cl$ del catión¹¹³.

Tabla 2.8.- Comparación de las asignaciones IR del compuesto A, respecto al ligante, en KBr.

Número de Onda (cm ⁻¹)		Asignación
Ligante	Compuesto A	
3300, 3050	3400, 3150	ν NH
1600	1605	ν C=C _{pir}
1475	1470	δ _{t1j} CH ₂
1460	1450	δ _{as} CH ₃
1045	1040	ν CN

La evidencia muestra que el compuesto no tiene NO₃⁻ como contraión, y la experiencia con los demás compuestos sintetizados señala que el Cl⁻ no aparece como contraión único, sino acompañado de un anión más grande, por ejemplo, NO₃⁻ o PF₆⁻. Esto se explica por el hecho de que los cationes complejos voluminosos pueden aislarse más fácilmente y en ocasiones, solamente, en forma de sales de aniones igualmente voluminosos, lo cual favorece la estabilidad del estado cristalino respecto a la solución, pudiendo así obtener cristales del compuesto deseado¹²⁰. De acuerdo con las señales en el IR y con el análisis elemental (ver secc. 3.2.5), se propone, como primera hipótesis, que el compuesto tenga el anión [RhCl₄(CH₃OH)₂]⁻, el cual puede obtenerse del medio de reacción y se espera que tenga el tamaño adecuado para estabilizar al catión y poder cristalizar, como sucede experimentalmente, proponiéndose entonces la siguiente fórmula mínima para este compuesto:



No obstante que no existe información sobre este compuesto en la literatura, se sabe¹¹³ que el anión [RhCl₆]²⁻ presenta una señal al IR en

329 cm^{-1} , por lo que la señal que se observa en 280 cm^{-1} , anteriormente mencionada, se propone que corresponda a la vibración $\nu_{\text{Rh-Cl}}$ de la especie $[\text{RhCl}_4\text{X}_2]^-$, donde $\text{X} = \text{MeOH}$.

Debido al bajo rendimiento del compuesto y a que éste es además muy poco soluble en la mayoría de los disolventes comúnmente empleados (DMSO, agua, EtOH, MeOH, acetona, etc.), el compuesto no fue analizado por otras técnicas, lo cual se requeriría para verificar la fórmula mínima propuesta.

2.6.1.2. CLORURO NITRATO MONOHIDRATO DE CLORO(2S,13R-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECÁ-1(18),14,16-TRIEÑO) RODIO (III). (COMPUESTO B).

La solución amarilla (solución 2) obtenida junto con el sólido verde claro al llevar a sequedad la solución original de reacción y adicionar MeOH (ver fig. 2.13), se concentró y trató de aislarse a partir de ella el compuesto amarillo que originaba su color, sin embargo, esto resultó infructuoso, puesto que sólo se obtenía nuevamente el sólido verde claro, esto es, no había sido eliminado completamente. Por lo tanto, la solución se evaporó a sequedad nuevamente, se añadió un pequeño volumen de EtOH tibio a la sustancia verde claro resultante, permaneciendo insoluble una parte de ella (verde) y otra se solubilizó para formar una solución amarilla, solución 3. Esta última se evaporó lentamente, al aire, y se obtuvo un compuesto en forma de cristales amarillos, los cuales son solubles en agua y parcialmente solubles en etanol. Este compuesto fue caracterizado por infrarrojo y análisis elemental. En el IR, en KBr (tabla 2.9), se observa primeramente una banda ancha en 3420 cm^{-1} , que se asigna a la vibración $\nu_{\text{O-H}}$ de agua de cristalización¹¹², además de dos señales en

3200 y 3120 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de elongación $\nu\text{N-H}^{112}$. Asimismo, se observan otras bandas de vibración que se asignan a otros grupos de tipo orgánico¹¹²: $\nu\text{CH}_3 = 2880 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C=C}_{\text{arom}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\delta\text{CH}_2 \text{ t.l.} = 1475 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 = 1460 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C-N} = 1050 \text{ cm}^{-1}$. Las señales anteriores, algunas de las cuales están desplazadas respecto al ligante, indican que éste se encuentra presente, coordinado al metal. Se observa además la intensa señal de las vibraciones de elongación del NO_3^- iónico¹¹³ en 1370 cm^{-1} , mientras que en el espectro IR-lejano, en suspensión de nujol, aparece una señal en 310 cm^{-1} , que se asigna a la vibración $\nu\text{Rh-Cl}^{113}$. De acuerdo con los resultados obtenidos en la técnica anterior y con el análisis elemental (ver secc. 3.2.6), se propone la siguiente fórmula mínima para este compuesto:

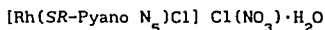


Tabla 2.9.- Asignaciones en el infrarrojo del compuesto

$[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5\text{)}\text{Cl}] \text{Cl}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, en KBr.

<u>Número de onda(cm^{-1})</u>	<u>Asignación</u>
3420	$\nu \text{ OH}$
3200,3120	$\nu \text{ NH}$
2880	$\nu \text{ CH}_3$
1600	$\nu \text{ C=C}_{\text{arom}}$
1475	$\delta \text{ CH}_2 \text{ t.l.}$
1460	$\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$
1370	$\nu \text{ NO}_3^-$
1050	$\nu \text{ C-N}$
310 ^a	$\nu \text{ Rh-Cl}$

^aObservado en la zona de IR-lejano, en suspensión de nujol.

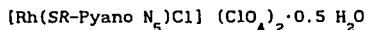
2.6.1.3. PERCLORATO HEMIHDRATO DE CLORO(2S,13R-DIMETIL-3,6,9,12,18-PENTAAZABICLO [12.3.1] OCTADEC-1(18),14,16-TRIEÑO) RODIO (III). (COMPUESTO C).

Como ya se había mencionado, a partir de la solución 3 (ver fig. 2.13) se obtiene el compuesto B, descrito en la sección anterior, pero con rendimientos muy bajos (ver secc. 3.2.6). Por lo tanto, para tratar de obtener un compuesto con un mayor rendimiento, se concentró dicha solución y se añadió una solución acuosa saturada de NaClO_4 , precipitando así un compuesto amarillo microcristalino (aunque su rendimiento no fue mucho mayor al del compuesto anterior; ver secc. 3.2.7), cuya solubilidad es la siguiente: agua = soluble, DMSO = soluble, EtOH frío = insoluble.

El compuesto se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental y RMN^{-1}H .

Su espectro IR presenta varias bandas, las cuales, según su desplazamiento, se propone correspondan a los siguientes grupos orgánicos¹¹², originados por el ligante coordinado al metal: $\nu\text{N-H} = 3250$ y 3200 cm^{-1} , $\nu\text{CH}_{\text{arom}} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{CH}_3 = 2880 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C=C}_{\text{arom}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\delta\text{CH}_2(\text{al}) = 1470 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 = 1460 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 = 1380 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C-N} = 1045 \text{ cm}^{-1}$. Además de las señales anteriores, se observa una banda ancha en 3420 cm^{-1} , que se asigna a la vibración $\nu\text{O-H}$ de agua de cristalización¹¹². También se observan las anchas bandas de vibración del ion ClO_4^- , en 1100 y 630 cm^{-1} y de $\nu\text{Rh-Cl}$, en 305 cm^{-1} ¹¹³.

El análisis elemental (ver secc. 3.2.7), junto con las observaciones en el infrarrojo, sugieren la siguiente fórmula mínima para este compuesto:



Su espectro RMN-¹H/ 90 MHz., en DMSO-d₆ + D₂O (fig. 2.14), muestra las siguientes señales:

<u>Desplazamiento</u> (ppm)	<u>Multiplicidad</u>	<u>Integración</u>	<u>Asignación</u>
1.6, 1.7	dobletes	6 (las 2 señales)	CH ₃ no equiv.
≈2.5	-	-	DMSO
≈3	multiplete	12.2	CH ₂
4.7, 5.0	cuadrupletes	1(c/uno)	CH no equiv.
7.4	sobreposición de dos dobletes	2	H _{arom} meta
6.6	singulete ancho	2	NH
6.8	singulete ancho	1	NH
7.0	singulete ancho	1	NH
7.9	doble de dobles	1	H _{arom} para

El número de señales obtenidas en RMN-¹H sugiere que se trata de un solo compuesto, en contraste con el producto de la síntesis en agua que, como se discutirá después, es una mezcla de dos compuestos de coordinación y presenta prácticamente el doble de las señales esperadas. El hecho de obtener dos señales para algunos grupos de protones que antes eran equivalentes (en el ligante), tales como los grupos CH₃, CH y H_{arom} meta, indica que éstos no son equivalentes. Esto se puede interpretar proponiendo que el compuesto tenga una geometría octaédrica, la cual se presenta en la inmensa mayoría de los complejos de Rh(III) (4d⁶) hexacoordinados¹²¹ y además, no presenta ningún elemento de simetría¹⁰⁹ (lo cual se observa mediante modelos moleculares), explicándose así la

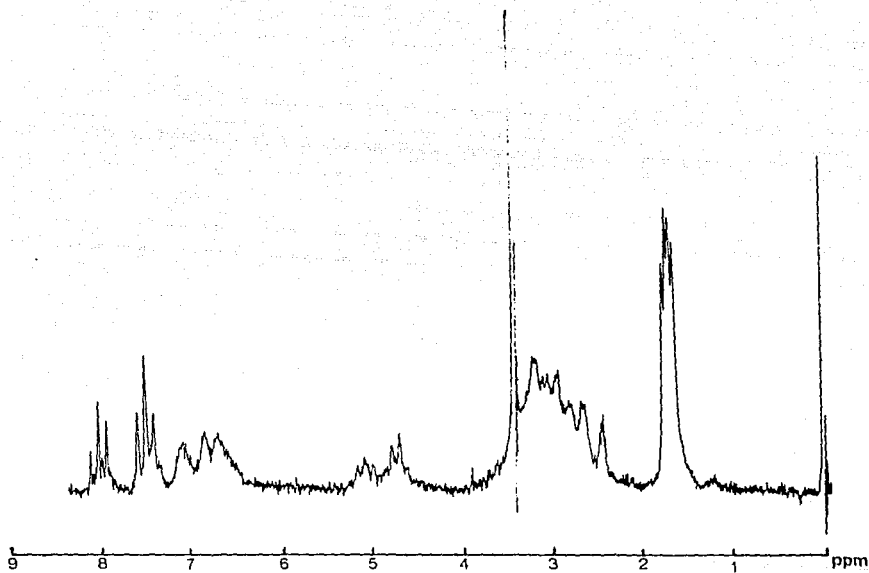


Fig.2.14.- Espectro RMN-¹H del compuesto $[\text{Rh}(\text{SR-Pyano } \text{N}_5)\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{DMSO-d}_6 + \text{D}_2\text{O}$.

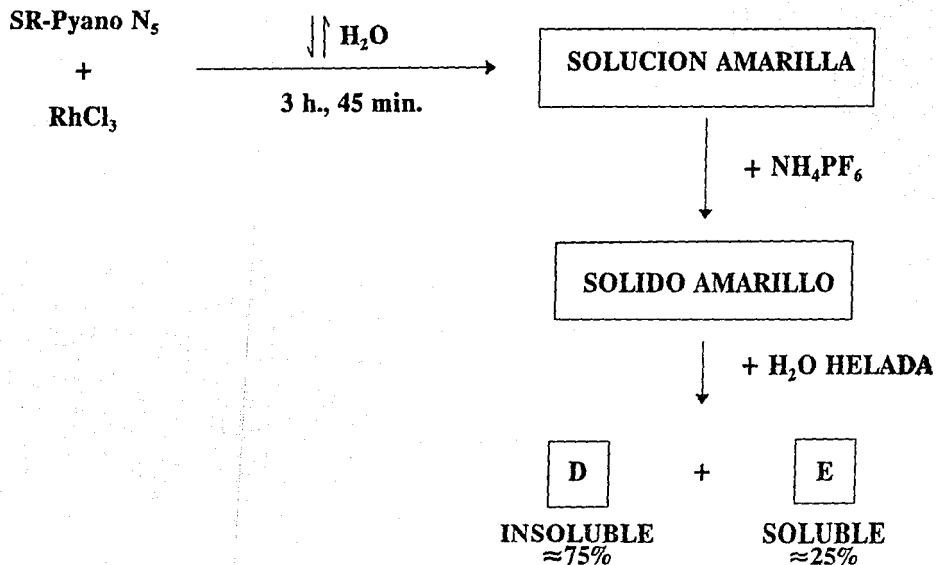
no-equivalencia de dichos grupos protónicos.

2.6.2. COMPUESTOS DE Rh (III) DE SR-PYANO N₅, EN AGUA.

La reacción efectuada y los compuestos obtenidos se esquematizan en la figura 2.15.

La reacción se realizó con cantidades estequiométricas de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SR-Pyano N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3$, previamente neutralizado con cuatro equivalentes de LiOH . La solución amarilla resultante se concentró y se le añadió una solución de NH_4PF_6 , precipitando un sólido amarillo cristalino. Este sólido se caracterizó por técnicas analíticas convencionales, de las cuales, la $\text{RMN-}^1\text{H}$ fue de particular utilidad ya que por el número de señales observadas, aproximadamente el doble de las esperadas, se pensó que se trataba de una mezcla de dos compuestos.

Posteriormente, al lavar con agua helada este sólido amarillo, se separa en dos porciones, una relativamente insoluble o muy poco soluble en este disolvente, y otra soluble, que después se recuperó en forma sólida; al obtener los espectros $\text{RMN-}^1\text{H}$ de las dos porciones, cada uno de ellos muestra prácticamente la mitad de las señales observadas antes de la separación. Lo anterior, junto con la información obtenida por otras técnicas analíticas, indica que el producto de la reacción es, efectivamente, una mezcla de dos compuestos diferentes. Adicionalmente, comparando los espectros de los compuestos ya separados y de la mezcla, se determinó que el compuesto poco soluble en agua fría se encontraba en un porcentaje de $\approx 75\%$ y el soluble, en un $\approx 25\%$, considerando que el área bajo una señal de resonancia es proporcional al número de protones que la origina¹¹⁴.



76

<u>COMPUESTO</u>	<u>COLOR</u>	<u>FORMULA PROPUESTA</u>
D	AMARILLO	$[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{R-Pyano N}_5)\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.1\text{EtOH}$
E	AMARILLO	$[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{R-Pyano N}_5)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{PF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FIG.2.15.- ESQUEMA DE SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE SR-PYANO N₅, EN AGUA.

Por otro lado, cabe hacer notar que la separación de los compuestos es relativamente difícil, ya que la solubilidad de ambos compuestos es muy parecida en la mayoría de los disolventes y además son prácticamente del mismo color, lo cual hace difícil visualizar cuándo se ha logrado su separación.

Una vez separados, se procede a su caracterización, la cual se discutirá a continuación.

2.6.2.1. CLORURO BIS(HEXAFLUOROFOSFATO) DE ACUO(2S,13R-DIMETIL-3R,6,9,12S,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECÁ-1(18),14,16-TRIEÑO) RODIO (III).
(COMPUESTO D).

Después de lavar con EtOH la mezcla de compuestos amarillos, producto de la reacción, ésta se lava con agua a 2°C, quedando una parte insoluble y otra que se solubiliza para formar una solución amarilla (con agua caliente o a temperatura ambiente ambos compuestos se solubilizan, por lo que no hay separación).

La porción insoluble se caracterizó por infrarrojo, RMN-¹H, análisis elemental, análisis de Cl por activación neutrónica y análisis termogravimétrico, y cabe señalar que, no obstante que se hace referencia a ella como la porción "insoluble" para distinguirla de la porción soluble, en realidad sí alcanza a solubilizarse en cierto grado en el agua helada.

En el espectro IR de la parte insoluble, en pastilla de KBr (tabla 2.10), se observa primeramente una banda ancha e intensa en 3450 cm⁻¹, que se asigna a una vibración de elongación νO-H, además de dos señales en 3300 y 3210 cm⁻¹, que se asignan a los modos de vibración νN-H¹¹²; se observan

además bandas en 1630 y 1600 cm^{-1} , que se propone correspondan a los modos $\delta\text{H-O-H}$ y $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{pir}}$, respectivamente^{112,113}; asimismo, las bandas en 1480 y 1460 cm^{-1} se asignan a δCH_2 y $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, respectivamente¹¹². Las señales¹¹³ de la vibración νPF_6^- se ven en 840 y 570 cm^{-1} . Además, puede observarse una banda en 3650 cm^{-1} , relativamente fina y poco intensa, la cual podría corresponder a H_2O o bien OH^- coordinados al metal¹¹³, siendo factibles cualquiera de los dos, dado que la reacción se efectuó en agua y la sal del ligante se neutralizó previamente con LiOH , teniendo su solución un $\text{pH} = 9.4$. Sin embargo, el grupo hidroxilo puede ser distinguido del grupo acuoso, puesto que el primero carece del modo de deformación $\delta\text{H-O-H}$, cerca de 1600 cm^{-1} ¹¹³. Sin embargo, en el espectro obtenido, esta zona puede estar enmascarada por la vibración del agua asociada al propio KBr , ya que es muy higroscópico. Por lo tanto, para verificar la presencia de agua coordinada, se obtuvieron los espectros IR del compuesto en nujol y hexaclorobutadieno, en los cuales se observa una banda fina en 3650 cm^{-1} y una pequeña señal en 3570 cm^{-1} , las cuales se asignan a vibraciones $\nu\text{O-H}$; también se observa la banda $\delta\text{H-O-H}$ en 1630 cm^{-1} , además de las otras bandas orgánicas e inorgánicas inherentes al compuesto.

Tabla 2.10.- Asignaciones en el infrarrojo del compuesto

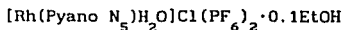
[Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N₅)H₂O]Cl(PF₆)₂·0.1 EtOH, en KBr.

<u>Número de Onda (cm⁻¹)</u>	<u>Asignación</u>
3650	ν OH agua coord.
3570 ^a	ν OH EtOH
3300, 3210	ν NH
1630	δ HOH
1600	ν C=C _{pir}
1480	δ CH ₂ t _{ij}
1460	δ _{as} CH ₃
840, 570	ν PF ₆ ⁻
490 ^a	ν Rh-O

^aObservada en el espectro IR en hexaclorobutadieno.

Los resultados anteriores indican la presencia de agua coordinada al metal (bandas en 3650 y 1630 cm⁻¹), lo cual se corrobora por la señal observada en 490 cm⁻¹, asignada a la vibración νRh-O¹¹³; además, la banda pequeña en 3570 cm⁻¹ se propone corresponda a un alcohol interactuando por puentes de hidrógeno¹¹², en este caso, etanol. Por otro lado, al añadir un exceso de AgNO₃ 1M a una solución concentrada del compuesto en agua desionizada, se forma AgCl sólido, lo cual indica que tiene Cl⁻ iónico, ya que los cloruros coordinados a un metal, no precipitan bajo estas condiciones¹²⁰. Adicionalmente, al efectuar la misma prueba a una solución de NH₄PF₆, precipita el compuesto AgF₂, pero se trata de un sólido amarillo¹²², claramente distinguible del AgCl, blanco, obtenido anteriormente. Con base en todo lo anterior y en el análisis elemental (ver secc. 3.2.8),

se propone la siguiente fórmula mínima para este compuesto:



El análisis termogravimétrico del compuesto muestra dos pérdidas de peso: una, de 0.6% (4.17 g.), en el intervalo de temperatura 60-131.25°C, lo cual equivale a 0.1EtOH y que estadísticamente puede traducirse como la existencia de 10 moléculas de complejo por 1 molécula de etanol, en promedio, como ya se había planteado en la fórmula mínima; la otra pérdida, del 2.7% del peso total, en el intervalo de temperatura 131.25-256.25°C, equivale a 18.77 g. y es consistente con la formulación de una molécula de agua coordinada en este compuesto. Por otro lado, este compuesto es soluble en agua, DMSO y acetona, y poco soluble en agua fría y etanol.

En su espectro RMN-¹H/ 300 MHz., en DMSO-[²H₆] (fig.2.16.a), se observan primeramente, en la zona de alto campo, dos dobletes en 1.7 y 1.8 ppm, que integran, juntos, para seis hidrógenos y que corresponden a los dos metilos, no-equivalentes. En 2.5 ppm aparece la señal del DMSO¹¹⁷. Los diferentes metilenos, no-equivalentes, originan el conjunto de señales en la zona 2.6-3.7 ppm, sin embargo, su integración se dificulta por la presencia de una banda ancha en 3.3 ppm, que se genera cuando el DMSO no está totalmente deuterado e interacciona con moléculas de agua¹¹⁸. En 4.8 y 5.2 ppm aparecen un cuadruplete y un triplete (cuadruplete muy comprimido), que integran para un protón cada uno y que se asignan a los H metínicos, no-equivalentes. A bajo campo, tenemos los protones aromáticos: dos dobletes en 7.6 y 7.7 ppm, que integran para un hidrógeno cada uno, asignados a los dos protones *meta* y un doble de dobles en 8.2 ppm, que integra para un hidrógeno, asignado al H *para*. Se observan además cuatro

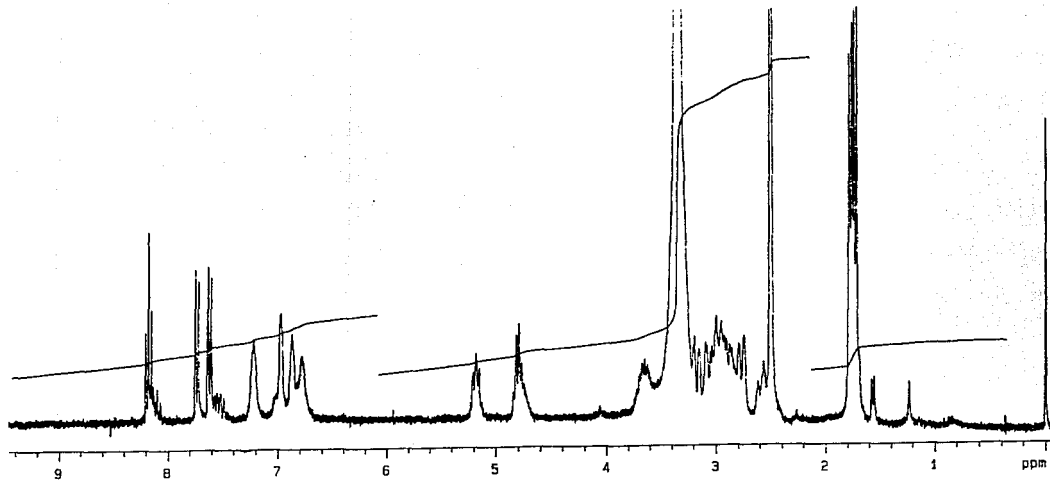
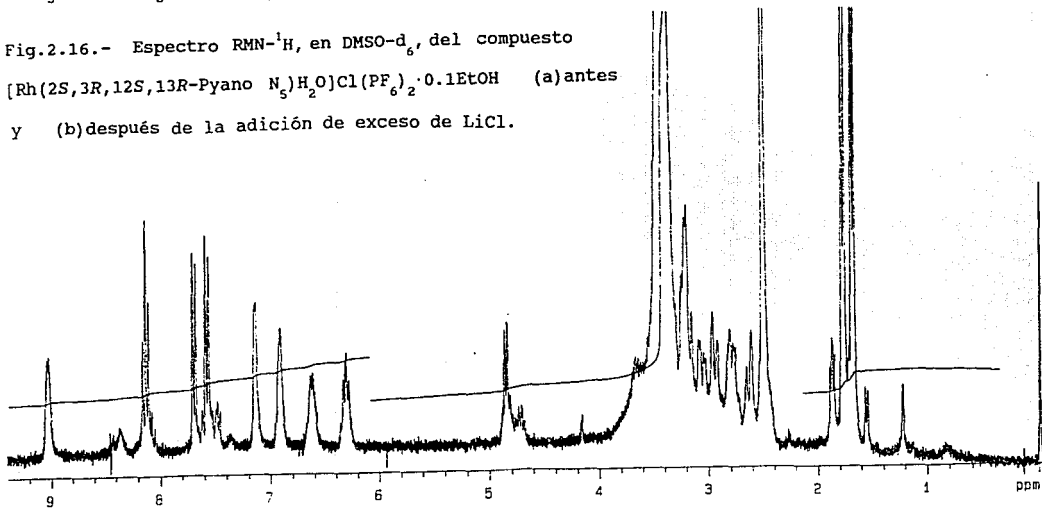


Fig.2.16.- Espectro RMN- ^1H , en DMSO-d_6 , del compuesto $[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{R}\text{-Pyano } \text{N}_5)\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.1\text{EtOH}$ (a) antes y (b) después de la adición de exceso de LiCl .



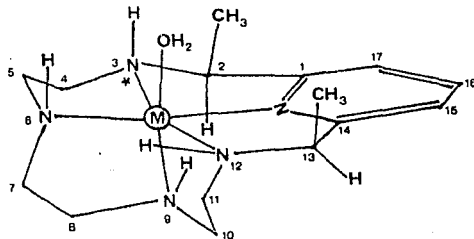
singuletes anchos en 6.8, 6.9, 7 y 7.2 ppm, que integran para un H cada uno y que corresponden a los protones amínicos. Por otra parte, se ha determinado¹²³ que la adición de LiCl a complejos metálicos con ligantes amínicos estudiados por RMN, provoca una separación en las señales de los protones N-H, proporcional a la cantidad de LiCl añadido, que se ha propuesto se deba al diferente grado de asociación iónica entre el Cl⁻ y dichos hidrógenos¹²⁴, permitiendo así su asignación. Para tal efecto, se añadió un exceso de LiCl a la misma muestra previamente analizada por esta técnica, y el espectro resultante (fig. 2.16.b) presenta varios cambios en desplazamiento (tabla 2.11).

Tabla 2.11.- Cambios de desplazamiento de las señales N-H y C-H (protones metínicos) ante la adición de LiCl.

<u>Desplazamiento de las señales N-H</u>				
<u>No. señal</u>	<u>sin LiCl</u>	<u>con exceso de LiCl</u>	<u>$\Delta\delta$</u>	<u>Asignación</u>
	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>	
6	6.8	6.6	0.2	N(3)-H
7	6.9	6.9	-	N(6)-H
8	7	7.1	0.1	N(12)-H
9	7.2	9	1.8	N(9)-H
<u>Desplazamiento de las señales C-H (metínicos)</u>				
4	4.8	4.8	-	C(13)-H
5	5.2	6.3	1.1	C(2)-H

De lo anterior, se observa que tres de las señales de los protones N-H (6, 7 y 8) prácticamente no sufren desplazamiento alguno al añadir LiCl, lo cual indica que los hidrógenos que las generan son poco susceptibles de asociación iónica¹²³, mientras que una de las señales (9) experimenta un cambio de desplazamiento muy grande, lo cual hace suponer asociación iónica entre el H que la origina y el Cl⁻. Para los H metínicos, una de las señales (4) no se desplaza ante la adición de LiCl, mientras que la otra (señal 5) sí se desplaza considerablemente de su posición original, lo cual sugiere nuevamente escaso y alto grado de formación de pares iónicos N-H---Cl⁻, respectivamente.

Tobe y colaboradores¹²³, por su parte, han postulado que el Cl⁻ añadido prefiere un sitio lo más alejado posible de los pares electrónicos de el(los) ligante(s) adicional(es) a las aminas, por ejemplo, Cl. Tomando en cuenta todo lo anterior, se propone la siguiente estructura para este compuesto (fig.2.17).



M = Rh(III)

* = NITROGENO PLANO

Fig. 2.17.- Estructura propuesta para el catión
 $[Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N_5)H_2O]^{3+}$.

Las señales de los protones amínicos que no se desplazan con LiCl -6, 7 y 8- (ver tabla 2.11), se asignan a los protones *cis* al agua, N(3)-H, N(6)-H y N(12)-H (ver figura 2.17), considerando lo siguiente: La molécula de agua, por un lado, posee un δ^+ en sus hidrógenos, como consecuencia de la alta electronegatividad del oxígeno, sin embargo, también posee un par electrónico libre en el átomo de O, lo cual, de acuerdo con lo establecido¹²³, no favorece la aproximación del Cl⁻. Esto probablemente se acentúa por el impedimento estérico que la cercanía de los metilos puede originar en torno a la molécula de agua, puesto que se propone (ver más adelante) que los grupos metilo se encuentren del mismo lado que ella. Por lo tanto, se propone que los protones amínicos *cis* al agua, relativamente cercanos a ella, sean poco susceptibles de asociarse iónicamente al Cl⁻. En contraste, la señal (9) que sufre el desplazamiento mayor, se asigna al protón *trans* a la molécula de H₂O, N(9)-H, ya que por ser el más lejano a ella, puede asociarse con Cl⁻ mediante puentes de hidrógeno. Ahora bien, a diferencia del resto de los átomos de nitrógeno, que por requerimientos estructurales sólo pueden adoptar la configuración representada en la fig. 2.17, el átomo N(3) constituye un nitrógeno *plano* (ver secc. 1.7), por lo que puede tener a su átomo de hidrógeno, N(3)-H, del mismo lado, *sin*, u opuesto, *anti*, respecto al H₂O coordinada, pudiendo dar lugar a diastereoisomería. En relación a ésto, los espectros RMN-¹H también son de capital importancia: Como ya se vió, éstos muestran que existen tres protones amínicos relativamente próximos al H₂O coordinada (señales 6, 7 y 8) y uno lejano a ella (señal 9), lo cual se explica proponiendo que el protón N(3)-H está en posición *sin* al agua, de otro modo, si estuviese *anti* a ella, se obtendrían dos señales muy desplazadas respecto a su posición original (dos grupos N-H "lejanos") y otras dos,

poco desplazadas (dos grupos N-H "cercanos"), lo cual no se observa en este caso; se propone entonces que el hidrógeno N(3)-H se encuentra *sin* al agua coordinada.

En cuanto a los protones metínicos, la señal que se desplaza considerablemente con LiCl (5), se asigna al protón C(2)-H, el cual se encuentra muy cercano al N(9)-H *trans* al agua y puede verse involucrado en la asociación iónica que éste experimenta, a diferencia del protón C(13)-H, asignado a la señal que no se desplaza (4), puesto que no está próximo a ningún grupo que pueda presentar dicho fenómeno. Esto es, se propone la asociación iónica entre el Cl⁻ añadido y los protones C(2)-H y N(9)-H del catión, es decir, la formación de un *par iónico*¹²⁴ (fig. 2.18).

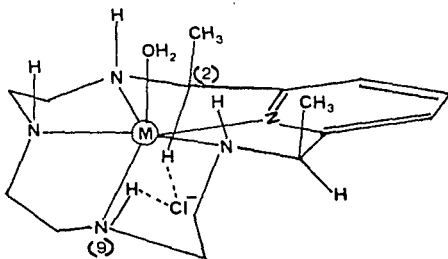
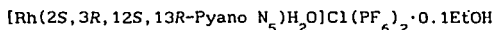


Fig.2.18.- Estructura propuesta para el par iónico entre los protones C(2)-H y N(9)-H del catión [Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N₅)H₂O]³⁺ y el Cl⁻ añadido.

Adicionalmente, analizando los modelos moleculares, se propone que los dos grupos metilo están del mismo lado que la molécula de agua, lo cual también se ha encontrado para el compuesto [Co(Pyano N₅)Cl](ClO₄)₂⁹⁵, ya

que si ambos estuviesen opuestos a ella, podrían presentar repulsiones estéricas con los grupos metilénicos y sería poco probable que algún protón metínico experimentase asociación iónica con Cl^- , por quedar relativamente lejos de los $\text{NH}'\text{s}$.

El compuesto presenta además cuatro centros quirales: los dos carbonos α a la piridina, que se han asignado como $\text{C}(2) = \text{S}$ y $\text{C}(13) = \text{R}$ en el ligante sin coordinar y cuya configuración se conserva, y los dos nitrógenos con cuatro sustituyentes distintos, como consecuencia de la coordinación, de los cuales se puede conocer su configuración con base en la información discutida anteriormente y en las reglas de secuencia de Cahn, Ingold y Prelog¹⁰⁸: $\text{N}(3) = \text{R}$, $\text{N}(12) = \text{S}$. Así pues, se propone la siguiente configuración para este compuesto:



Al no presentar esta molécula ningún elemento de simetría, no se superpone con su imagen especular, pudiendo presentar enantio morfismo¹⁰⁹.

2.6.2.2 CLORURO HEXAFLUOROFOSFATO TETRAHIDRATO DE CLORO(2S,13R-DIMETIL-3R,6,9,12S,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADECÁ-1(18),14,16-TRIEÑO) RODIO (III).

(COMPUESTO E).

Al tratar la mezcla de compuestos amarillos con agua helada, la parte soluble forma una solución amarilla, la cual se evapora a sequedad y el sólido recuperado se lava nuevamente con agua helada, eliminándose la porción insoluble, mientras que con la parte soluble se repite varias veces el proceso, hasta que ya no se observe sólido insoluble (compuesto D). El compuesto soluble recuperado, se caracterizó por

infrarrojo, RMN-¹H, análisis elemental y análisis de Cl por activación neutrónica.

En el espectro IR, en pastilla de KBr (tabla 2.12), se observa una banda ancha en 3430 cm⁻¹, que se asigna a la vibración νO-H de agua de cristalización y dos señales en 3300 y 3200 cm⁻¹, las cuales corresponden a vibraciones νN-H¹¹²; asimismo, se observan otras señales, que se atribuyen a los siguientes grupos orgánicos: νC=C_{pir} = 1600 cm⁻¹, δCH₂ (t,j) = 1480 cm⁻¹ y δ_{as}CH₃ = 1460 cm⁻¹, las cuales indican la presencia del ligante en el compuesto, y su desplazamiento y forma sugieren que éste se encuentra coordinado al rodio. También aparecen las bandas νPF₆⁻ en 840 y 570 cm⁻¹ ¹¹³. En su espectro IR-lejano, en polietileno, se observa una nueva señal en 306 cm⁻¹, que se asigna a νRh-Cl¹¹³.

Tabla 2.12.- Asignaciones en el infrarrojo del compuesto [Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N₅)Cl]Cl(PF₆)·4H₂O, en KBr.

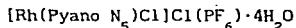
<u>Número de onda (cm⁻¹)</u>	<u>Asignación</u>
3430	ν OH
3300, 3200	ν NH
1600	ν C=C _{pir}
1480	δ CH ₂ (t,j)
1460	δ _{as} CH ₃
840, 570	ν PF ₆ ⁻
306 ^a	ν Rh-Cl

^aObservada en el espectro IR-lejano, en polietileno.

Por otra parte, al añadir exceso de AgNO₃ 1M al compuesto, bajo las mismas condiciones ya descritas (ver compuesto D), precipita inmediatamente AgCl

en gran cantidad, lo cual indica que tiene Cl iónico¹²⁰.

Con base en todo lo anterior, y en el análisis elemental (ver secc. 3.2.9), se propone la siguiente fórmula mínima para este compuesto:



Este compuesto es soluble en agua fría, DMSO y acetona y poco soluble en etanol.

Su espectro RMN-¹H/ 300 MHz., en DMSO-d₆ (fig.2.19.a), aun muestra, además de sus propias señales, las señales del compuesto *D*, aunque éstas están en menor proporción que antes de la separación con agua fría; ésto se debe a que dicho compuesto, *D*, aunque se ha denominado como relativamente "insoluble", se solubiliza en el agua fría en cierta medida, contaminando al compuesto *E* que aquí nos interesa. No obstante ésto, las señales de este último sí se lograron asignar puesto que las del compuesto *D* ("contaminante") ya se habían identificado en el espectro RMN-¹H correspondiente a dicho compuesto, prácticamente puro (ver secc. 2.6.2.1), pudiendo así ser distinguidas entre sí.

Las señales observadas se presentan en la tabla 2.13.

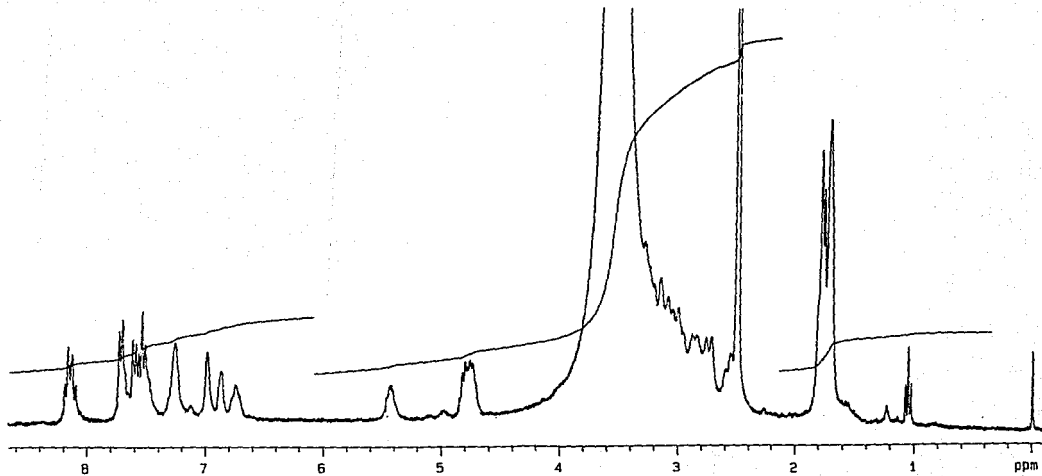


Fig.2.19.- Espectro RMN- ^1H , en DMSO-d_6 , del compuesto
 $[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{R}\text{-Pyano } \text{N}_5)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{PF}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) antes y
 (b) después de la adición de exceso de LiCl .

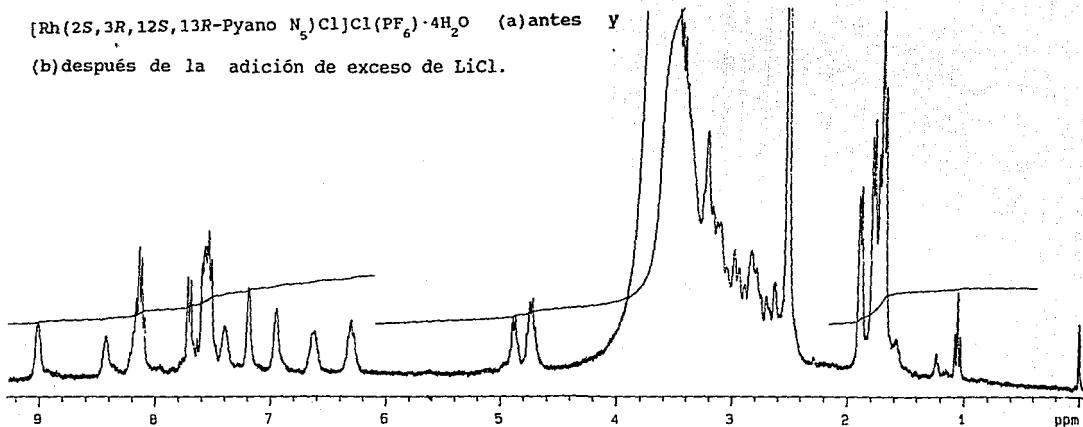


Tabla 2.13.- Asignaciones RMN-¹H del compuesto

[Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N₅)Cl]Cl(PF₆)·4H₂O, en DMSO-d₆.

<u>Desplazamiento</u> (ppm)	<u>Multiplicidad</u>	<u>Asignación</u>
1.7	doblete ^a superpuesto con doblete de impureza ^b	CH ₃
1.9	doblete ^a	CH ₃
2.6-3.6	multipletes	CH ₂
4.7	cuadruplete ^a	CH
5.4	triplete ^a	CH
7.5	dos dobletes superpuestos ^c	H _{arom} meta
8.1	doble de dobles superpuesto ^d con señal de impureza ^b	H _{arom} para
6.9	singulete ancho superpuesto con singulete de impureza ^b	NH
7	singulete ancho superpuesto con singulete de impureza ^b	NH
7.2	singulete ancho superpuesto con singulete impureza ^a	NH
7.5	singulete ancho	NH

^aSe observa más claramente en el espectro con LiCl (fig. 2.18.b).

^bLa impureza la constituye el compuesto D.

^cSuperposición de dos dobletes aromáticos:

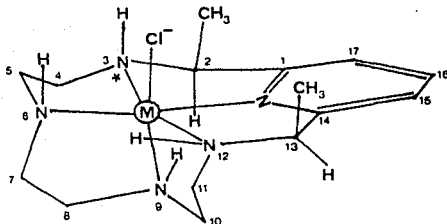
^dSuperposición de dos dobles de dobles:

^aA este valor de desplazamiento coinciden dos señales N-H. Al añadir LiCl, el singulete se divide en dos: la señal del compuesto, en 8.45 ppm y la de la impureza, en 9.03 ppm.

Al añadir exceso de LiCl (fig. 2.13.b) se observan los siguientes cambios en los desplazamientos de algunas señales:

<u>δ sin LiCl</u>	<u>δ con exceso de</u>	<u>$\Delta\delta$ (ppm)</u>	<u>Asignación</u>
(ppm)	LiCl (ppm)		
6.9	6.9	-	N(3)-H
7.0	7.2	0.2	N(6)-H
7.5	7.4	0.1	N(12)-H
7.2	8.4	1.2	N(9)-H
4.7	4.7	-	C(13)-H
5.4	6.3	0.9	C(2)-H

De lo anterior se observa que tres señales de protones amínicos prácticamente no se desplazan con LiCl, mientras que una señal sí lo hace considerablemente ($\Delta\delta = 1.2$ ppm). Esto sugiere, con base en la proposición de Tobe¹²³ de que el Cl^- añadido prefiere los sitios más alejados del Cl coordinado para formar puentes de hidrógeno, que hay un protón amínico que puede experimentar dicha asociación iónica, originando la señal que se desplaza mucho con LiCl, y por ende, se propone que esté *trans* al Cl coordinado; en contraste, las tres señales poco desplazadas se asignan a los tres protones N-H más cercanos (*cis*) al Cl, con base en el mismo razonamiento. De acuerdo con lo anterior, se propone que este compuesto tenga la siguiente estructura (fig. 2.20), similar a la del compuesto *D*, ya analizado :



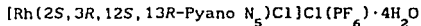
M = Rh(III)

* = NITROGENO PLANO

Fig.2.20.- Estructura propuesta para el catión $[\text{Rh}(2S,3R,12S,13R\text{-Pyano } N_5)\text{Cl}]^{2+}$.

Nuevamente, se propone que de las dos señales de los H metínicos, la que se desplaza considerablemente con LiCl, corresponde al protón más cercano al N-H que experimenta asociación iónica, en este caso, C(2)-H cercano a N(9)-H (*trans*), y que participe en dicha interacción, formando un par iónico análogo al propuesto para el compuesto *D*: C-H—Cl⁻—H-N. Por lo tanto, la señal que no se desplaza se asigna al otro H metínico, C(13)-H.

Este compuesto presenta además cuatro centros quirales, que radican en los átomos C(2), N(3), N(12) y C(13), y con base en toda la información anterior, se propone la siguiente configuración para este compuesto:



La estructura propuesta sugiere que este compuesto es quiral, pudiendo presentar enantiómeros con actividad óptica; sin embargo, al haberse realizado su síntesis en ausencia de compuestos quirales (el ligante es un compuesto *meso*) se espera que se tenga una mezcla equimolecular de ambos enantiómeros, es decir, un *racemato*¹¹⁰.

Finalmente, se sugiere que este compuesto E, $[\text{RhL}_5\text{Cl}]^{2+}$, con $\text{L}_5 = \text{SR-Pyano N}_5$, se haya hidrolizado parcialmente para formar el compuesto D, $[\text{RhL}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, analizado en la sección anterior. Esto es, tomando en cuenta que los complejos de Rh(III) con ligantes macrocíclicos donadores de nitrógeno, generalmente requieren de sólo unos minutos para su formación⁹⁹, es probable que el haber empleado un tiempo de reacción relativamente largo (3h., 45 min.) haya originado la formación del compuesto D; es decir, se propone que se forma primero la especie $[\text{RhL}_5\text{Cl}]^{2+}$, lo cual se observa en las reacciones en metanol (sólo 30 min. de reacción), y no obstante que los complejos de Rh(III) no son muy reactivos hacia la sustitución^{111,125}, bajo estas condiciones de reacción relativamente fuertes, se hidroliza parcialmente para formar el catión $[\text{RhL}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, obteniendo experimentalmente una mezcla de ambos compuestos.

2.6.2.3 ESPECTRO UV-VISIBLE DE LA MEZCLA DE COMPUESTOS D Y E.

Como ya se mencionó, el producto de la reacción en agua es un sólido amarillo, que luego fue identificado y separado como una mezcla de los compuestos D y E, $[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{R-Pyano N}_5)_2\text{Cl}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.1\text{EtOH}]$ y $[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{R-Pyano N}_5)\text{Cl}(\text{PF}_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, inicialmente se pensó que era un solo compuesto y se realizaron varias pruebas para su identificación, de las cuales se considera interesante presentar los resultados de la espectroscopía UV-visible, no obstante que no se trata de un compuesto puro, con el fin de comparar con el espectro correspondiente del compuesto F (ver secc. 2.6.3.1).

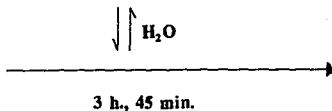
El espectro de absorción electrónica, en agua (fig. 2.24.a), presenta tres máximos en $\lambda = 256 \text{ nm.}$, $\lambda = 230 \text{ nm.}$ y $\lambda = 210 \text{ nm.}$ y muestra además dos

mínimos en $\lambda = 242$ nm. y $\lambda = 214$ nm; también aparece una banda ancha en $\lambda = 300$ nm. Las señales anteriores se atribuyen a transiciones de transferencia de carga⁹⁸. No se observa ninguna señal en la región $\lambda = 400-800$ nm.

2.6.3 COMPUESTOS DE Rh(III) CON LA MEZCLA SR- Y SS(RR)-PYANO N₅, EN AGUA.

El esquema de reacción se presenta en la fig. 2.21. Puede observarse que al hacer reaccionar la mezcla SR- y SS(RR)-Pyano N₅, neutra, con RhCl₃·3H₂O (1:1), bajo las mismas condiciones que las reacciones con el ligante SR puro, se obtiene inicialmente una solución amarilla, que va oscureciéndose hasta llegar a un color rojo vino-morado; por adición de NH₄PF₆ a dicha solución, precipita un sólido morado pálido, el cual, al lavar con EtOH se separa en dos porciones: una insoluble, color morado y una solución amarilla (porción soluble). Se propone que ésta última contenga a los dos complejos de SR-Pyano N₅, compuestos D y E (ya caracterizados), con base en un estudio de RMN-¹H. Al lavar con EtOH caliente el sólido morado, se obtiene nuevamente una porción insoluble (morada) y una solución amarilla (probablemente, compuestos D y E). El proceso se repite hasta que ya no se observe solución amarilla, se recupera el compuesto morado ya purificado (compuesto F) y se caracteriza.

MEZCLA
SR- Y SS(RR)-PYANO N₅,
+ RhCl₃ 1:1



SOLUCION
AMARILLA

OSCURECE

SOLUCION
MORADO-ROJO VINO

+ NH₄PF₆

SOLIDO MORADO

EtOH

SOLIDO MORADO

SOL. AMARILLA

EtOH CALIENTE

F + SOL. AMARILLA

D + E

COMPUESTO

COLOR

FORMULA PROPUESTA

D

AMARILLO

[Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N₅)H₂O]Cl(PF₆)₂

E

AMARILLO

[Rh(2S,3R,12R,13R-Pyano N₅)Cl]Cl(PF₆)

F

MORADO PALIDO

[Rh(2S,3R,12S,13S-Pyano N₅)OH]Cl(PF₆)·4H₂O

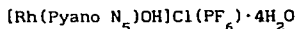
Fig. 2.21.- ESQUEMA DE SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE LA MEZCLA SR- Y SS(RR)-PYANO N₅, EN AGUA.

2.6.3.1 CLORURO HEXAFLUOROFOSFATO TETRAHIDRATO DE
HIDROXO(2S,13S-DIMETIL-3R,6,9,12S,18-PENTAAZABICICLO [12.3.1] OCTADEC-
1(18),14,16-TRIEÑO) RODIO (III).

(COMPUESTO F).

Este compuesto morado pálido se caracterizó por infrarrojo, análisis elemental, conductancia molar, espectroscopía UV-visible, análisis cualitativo de Cl por activación neutrónica y RMN-¹H. En el espectro IR, en KBr, se observa una banda ancha e intensa en 3450 cm⁻¹, que se atribuye a la vibración νO-H de agua de cristalización del compuesto¹¹³, así como una banda fina en 3640 cm⁻¹, que por su forma y su desplazamiento, se asigna a la vibración de elongación de un grupo O-H coordinado al metal¹¹³. Respecto a la parte orgánica¹¹², aparecen señales en 3300 y 3050 cm⁻¹, que se asignan a los modos de vibración νN-H y también en 1600 y 1475 cm⁻¹, atribuidas a νC=C_{pir} y δCH₂(11), respectivamente. Lo anterior revela la presencia del ligante en el compuesto, en forma coordinada. Las intensas señales observadas en 840 y 565 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones del ion PF₆⁻¹¹³. El espectro IR lejano (en polietileno) presenta una nueva señal, poco intensa, en 411 cm⁻¹, que se atribuye a la vibración νRh-O¹¹³. Adicionalmente, la conductancia molar de una solución acuosa 10⁻³M del compuesto es de 207 μS, la cual corresponde a un electrólito 1:2¹¹⁹.

Asimismo, el análisis cualitativo de Cl por activación neutrónica indica que el compuesto sí tiene cloro, el cual se propone que esté fuera de la esfera de coordinación, como en los demás compuestos obtenidos en agua. Con base en todo lo anterior y en el análisis elemental (ver secc. 3.2.10), se propone la siguiente fórmula mínima para este compuesto:



También se obtuvo el espectro RMN-¹H/ 300 MHz. del compuesto puro, en una mezcla DMSO-d₆/CDCl₃ (fig. 2.22) y las señales obtenidas y su asignación se presentan en la tabla 2.14.

Tabla 2.14.- Asignaciones en el espectro RMN-¹H del compuesto [Rh(2S,3R,12S,13S-Pyano N₅)OH]Cl(PF₆)·4H₂O, en DMSO-d₆/CDCl₃.

<u>Desplazamiento</u>			
<u>δ (ppm)</u>	<u>Multiplicidad</u>	<u>Integración</u>	<u>Asignación</u>
1.7	doblete	3	CH ₃
1.8	doblete	3	CH ₃
2.5	singulete	-	DMSO
≈3	multipletes	12	CH ₂
4.8	cuadruplete	1	CH
5.3	triplete ^a	1	CH
6.9	singulete ancho ^b	≈1	NH
7	singulete ancho ^b	1	NH
7.3 ^b	singulete ancho ^b	≈2	NH
7.5	doblete	1	H _{arom} meta
7.7	doblete	1	H _{arom} meta
8.1	singulete	-	CHCl ₃
≈8.1	doble de dobles ^c	1	H _{arom} para

^aCuadruplete muy comprimido.

^bSeñal que desaparece parcialmente con D₂O.

^cSeñal parcialmente enmascarada por el CDCl₃.

Adicionalmente, se obtuvo el espectro RMN-¹H de otra muestra del compuesto morado, el cual indica que todavía tenía algo de impurezas (compuestos

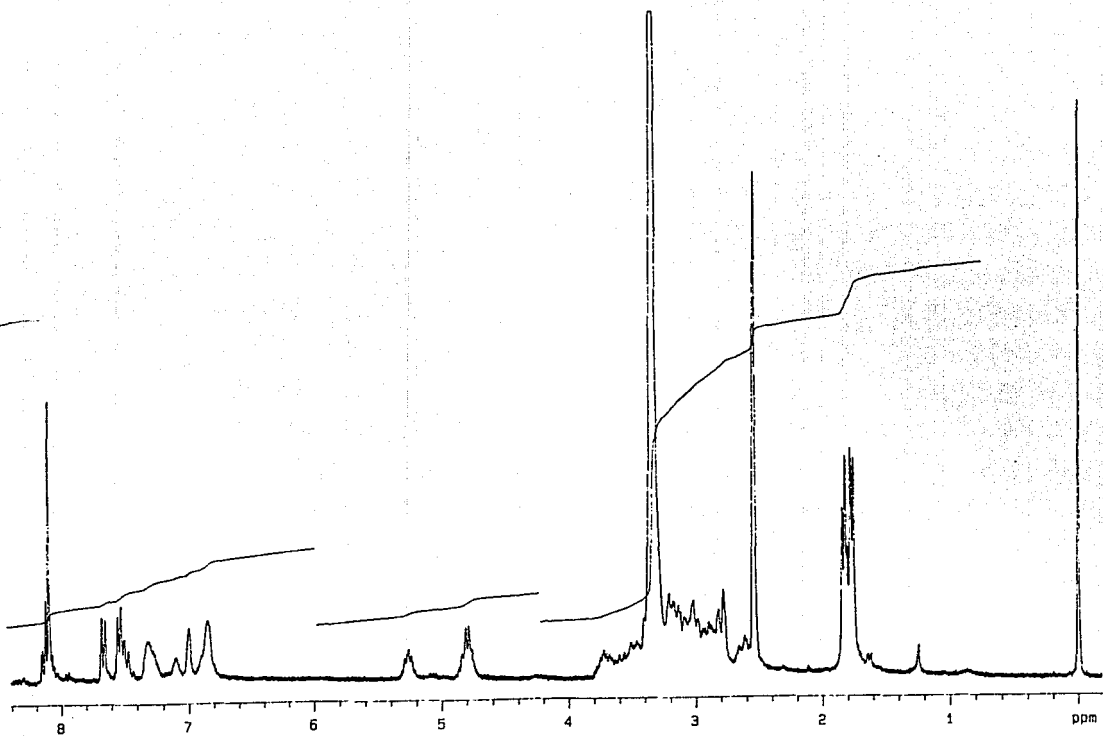


Fig.2.22.- Espectro RMN- ^1H , en mezcla DMSO- d_6 / CDCl_3 , del compuesto $[\text{Rh}(2\text{S},3\text{R},12\text{S},13\text{S}\text{-Pyano } \text{N}_5)\text{OH}]\text{Cl}(\text{PF}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

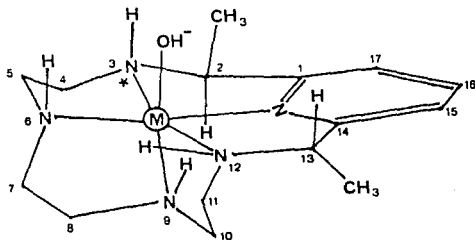
amarillos), sin embargo, sus señales pudieron ser distinguidas de las de los contaminantes (en unas cuantas ocasiones, sus valores de δ coinciden), puesto que ya se tenía el espectro del compuesto morado prácticamente puro y con base también en las intensidades relativas. Así pues, se considera interesante discutir aquí el espectro obtenido, pues la adición de LiCl provoca los siguientes cambios en desplazamiento (δ):

<u>No.señal</u>	<u>δ sin LiCl</u> (ppm)	<u>δ con exceso de</u> LiCl (ppm)	<u>$\Delta\delta$(ppm)</u>	<u>Asignación</u>
1	4.8	4.8	-	C(13)-H
2	5.2	6.1	0.9	C(2)-H
3	6.8	6.7	0.1	N(3)-H
4	7.0	6.9	0.1	N(6)-H
5	7.2	7.1	0.1	N(12)-H
6	6.9	8.7	1.8	N(9)-H

De lo anterior se observa que de las dos señales de los metínicos, una de ellas (2) experimenta un cambio de desplazamiento muy grande con el Cl^- añadido, mientras que la otra (1) prácticamente no cambia. En cuanto a las cuatro señales de los protones de las aminas, sólo una (6) se desplaza mucho. Así pues, se propone que un protón metínico y un protón aminico son marcadamente susceptibles de presentar asociación iónica con Cl^- , tal como en el caso de los compuestos amarillos y, si asumimos que el Cl^- adicionado prefiere un sitio lo más alejado posible del OH^- coordinado, debido a la repulsión electrostática, se sugiere que el protón N-H involucrado en la asociación iónica esté *trans* al OH^- y los tres restantes, *cis* a él. Asimismo, se propone que la señal del

hidrógeno metínico que se desplaza más con Cl^- , corresponda a aquel que está muy cercano al N-H *trans*, es decir C-H *anti* al OH^- (ver fig. 2.23), por lo que se propone nuevamente la formación de un triplete iónico del tipo $\text{C-H}\cdots\text{Cl}^-\cdots\text{H-N}$.

La señal restante se atribuye al protón metínico C-H *sin* al OH^- , el cual no se encuentra cerca de ningún grupo que presente dicho fenómeno. Se propone además que este compuesto morado haya sido originado por el epímero *SS(RR)* del ligante, puesto que solamente se forma cuando se parte de la mezcla de epímeros *SR* y *SS(RR)* del ligante, y nunca cuando se parte del epímero *SR* puro, en cuyo caso se obtienen sólo los compuestos amarillos (*D* y *E*). Así pues, con base en todo lo anterior, se propone la siguiente configuración para el compuesto (fig. 2.23).



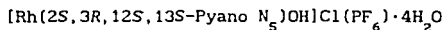
M = Rh(III)

* = NITROGENO PLANO

Fig.2.23.- Configuración propuesta para el catión $[\text{Rh}(2S,3R,12S,13S\text{-Pyano } N_5)\text{OH}]^{2+}$.

Las posiciones de los grupos metilo y del protón unido al nitrógeno *plano*, N(3)-H, los cuales pueden dar lugar a diferentes diastereómeros, también pueden conocerse por el espectro RMN. Así, el metilo unido a C(2) se sugiere que se encuentre *sin* al OH^- y que el enlazado a C(13) se

encuentre *anti* al mismo ligante (fig. 2.23), lo cual es consistente con lo observado para los protones metínicos unidos a los mismos carbonos. Si se tuviese a los grupos metilo como C(2)-Me = *anti* y C(13)-Me = *sin*, prácticamente no se observarían cambios en ninguna de las dos señales de los protones metínicos al añadir LiCl, lo cual no ocurre. El hidrógeno N(3)-H, donde N(3)= nitrógeno *plano*, se propone que esté *sin* al OH⁻, lo cual es congruente con el hecho de observar una sola señal desplazada con LiCl y tres prácticamente sin desplazar. Si estuviese *anti*, se observarían dos señales muy poco desplazadas (dos grupos N-H *cis*) y dos muy desplazadas (un grupo N-H *trans* y un grupo N-H *anti*), además que en dicho caso, el hidrógeno metínico C(2)-H quedaría ya relativamente lejos del protón N(9)-H (*trans* al OH⁻) que experimenta la asociación iónica, por lo que probablemente ya no participaría de ella y se obtendrían dos señales de protones metínicos inalteradas con la sal de litio. Ninguna de las dos situaciones anteriores se observa en este caso. Por lo tanto, puede asignarse la configuración de cada centro quiral presente en la molécula, los cuales radican en los átomos C(2), N(3), N(12) y C(13) (dado que tienen cuatro sustituyentes distintos cada uno), proponiéndose así la siguiente fórmula para el compuesto:



En cuanto al espectro de absorción electrónica del compuesto, en agua (fig. 2.24.b), éste no presenta cambios significativos en la región $\lambda=200\text{-}400$ nm., respecto al espectro de la mezcla de los compuestos amarillos *D* y *E* (fig. 2.24.a). Sin embargo, una diferencia notable se observa en la región del visible, $\lambda=400\text{-}800$ nm., en la cual no aparece ninguna señal para la mezcla de compuestos amarillos (ver secc. 2.6.2.3) y

en el caso del compuesto morado se observan dos picos en $\lambda = 554 \text{ nm.}$ y $\lambda = 598 \text{ nm.}$, además de un mínimo en $\lambda = 574 \text{ nm.}$ Finalmente, cabe señalar que al disolver el compuesto morado en agua, la solución formada es del mismo color, por lo que probablemente el compuesto conserva su estructura en disolución.

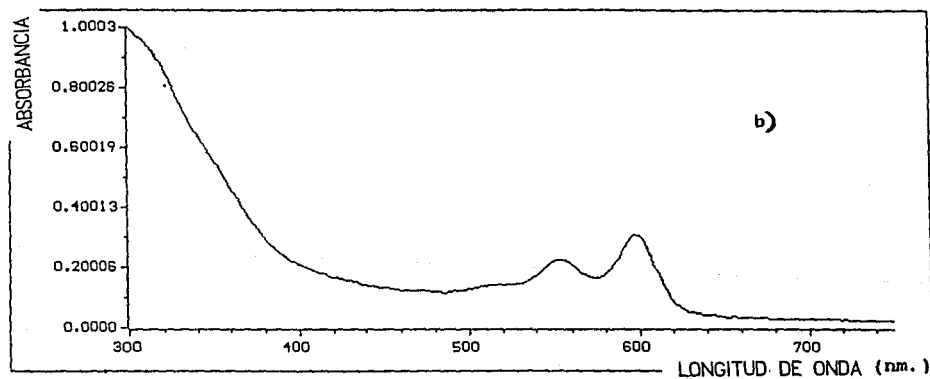
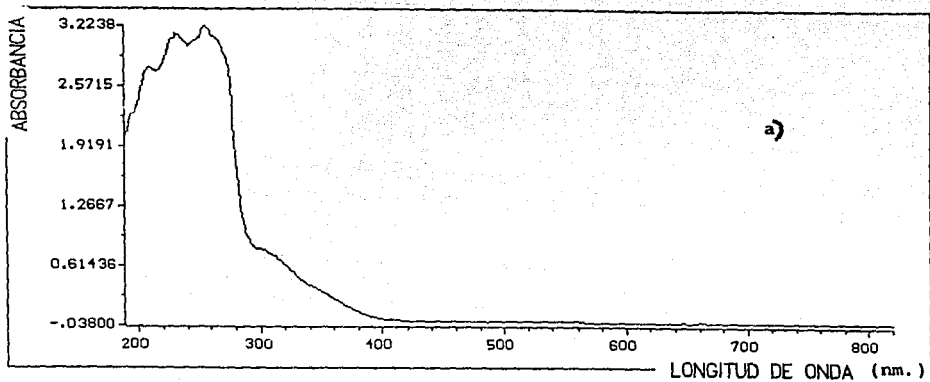


Fig. 2.24.- Espectro de absorción electrónica, en agua, de a) la mezcla de compuestos amarillos *D* y *E*, del ligante *SR*-Pyano N_5 y b) el compuesto morado, *F*, del ligante *SS(RR)*-Pyano N_5 .

CONCLUSIONES

1.- LIGANTE PYANO N₅

1.1) Se obtuvo el ligante Pyano N₅ en dos formas diastereoméricas: SR-Pyano N₅ y SS(RR)-Pyano N₅, originadas por las distintas orientaciones espaciales relativas de los grupos metilo. La primera de ellas ya se había reportado⁹², aunque no se había asignado su configuración. El segundo isómero, SS(RR)-Pyano N₅, no había sido sintetizado anteriormente. Ambos diastereómeros difieren únicamente en la configuración de un átomo de carbono, por lo que pueden clasificarse como *epímeros*.

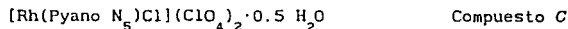
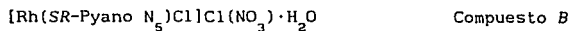
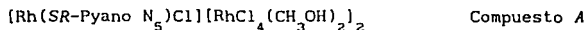
1.2) Se propone que la obtención de uno o ambos epímeros depende básicamente del tiempo de reducción del complejo precursor de manganeso. Esto es, el isómero que se forma primero es SR-Pyano N₅, por lo que a tiempos relativamente cortos, se obtiene únicamente dicha especie; sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción, el epímero SR se va isomerizando para generar al epímero SS(RR), mediante un mecanismo que se sugiere involucre a los protones α al anillo de piridina, obteniéndose así una mezcla de SR- y SS(RR)-Pyano N₅ al emplear tiempos de reducción relativamente largos.

1.3) Se intentó la separación manual de los epímeros de la mezcla, con base en sus diferentes formas de cristalización, sin embargo, sólo se logró aislar al compuesto SR-Pyano N₅ en forma pura.

2.- COMPUESTOS DE COORDINACION

2.1) Fueron obtenidos seis nuevos compuestos de coordinación de Rh(III) con ambos epímeros de Pyano N₅, manejando dos técnicas diferentes. Para todos los compuestos se propone una geometría octaédrica, con base en la caracterización realizada.

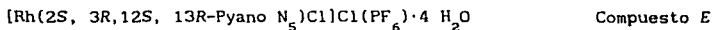
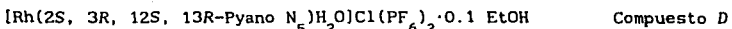
2.2) Cuando la síntesis se realiza en MeOH (30 min. de reacción), la especie predominante es el catión $[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5)\text{Cl}]^{2+}$, habiéndose aislado tres compuestos con diferentes aniones:



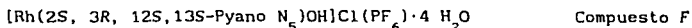
No existe evidencia de que alguno de los compuestos anteriores haya experimentado solvólisis.

2.3) Cuando se efectúa la síntesis de los complejos de SR-Pyano N₅ en agua (3 h., 45 min.), se obtiene una mezcla de dos compuestos: $[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5)\text{Cl}]^{2+}$ y $[\text{Rh}(\text{Pyano N}_5)\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Se sugiere que se forma primero el cloro-complejo y luego se hidroliza parcialmente para generar el acuo-complejo, en virtud del tiempo de reacción relativamente largo. Lo anterior es un hecho interesante, pues se trata de un comportamiento poco común para complejos de Rh con ligantes poliamínicos, los cuales generalmente son muy poco reactivos hacia la hidrólisis^{111,125}. Para los dos compuestos sintetizados se logró determinar su configuración absoluta (cada uno de ellos posee cuatro centros quirales), gracias a los

experimentos de RMN-¹H efectuados. Los compuestos obtenidos son:



2.4) Se sintetizó el primer compuesto de coordinación del ligante macrocíclico *SS(RR)*-Pyano N₅ y se determinó su configuración absoluta con base en estudios de RMN-¹H:



Además, por los cambios de color de la solución de reacción, se propone que los complejos de *SR*-Pyano N₅ (amarillos) se forman primero, y después, más lentamente, se forma el compuesto de *SS(RR)*-Pyano N₅ (morado pálido).

2.5) Dentro de los experimentos de RMN-¹H realizados, fue de particular importancia la adición de LiCl a las muestras de los complejos analizados, pues ésto provocó el desplazamiento, en diferente grado, de las señales de los protones amínicos y metínicos, permitiendo así la asignación de varias de estas señales y, consecuentemente, la determinación de la configuración absoluta de tres de los compuestos.

2.6) Para los tres compuestos obtenidos en agua (compuestos D, E y F) se propone la formación de un par iónico entre el Cl⁻ añadido y los protones amínico *trans* y metínico *anti* al ligante monodentado X (X= H₂O, Cl⁻, OH⁻) del catión [Rh(Pyano N₅) X]ⁿ⁺, donde n= 2 ó 3.

Aunque ya se habían propuesto pares iónicos entre iones halogenuro y protones amínicos de complejos metálicos¹²⁴, en este trabajo se informa

por primera vez la formación de un par iónico del tipo mencionado, que involucra a un protón unido a un carbono del catión complejo.

2.7) En lo que respecta a los contraiones de los compuestos, se observó un comportamiento interesante: salvo algunas excepciones (ClO_4^-), se obtienen contraiones mixtos para estos sistemas, del tipo $(\text{Cl}^-)(\text{Y}^-)$, donde $\text{Y}^- = \text{NO}_3^-$, PF_6^- , lo cual es poco frecuente en compuestos de coordinación.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los reactivos y equipo utilizados, además de las técnicas de síntesis para los diferentes compuestos.

3.1 REACTIVOS Y EQUIPO

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron de grado analítico y se utilizaron sin purificación previa, excepto el metanol el cual, dado que estaba contaminado con aminas, fue purificado empleando el siguiente procedimiento: Se colocaron aproximadamente 1.5 l. de MeOH en un matraz bola de 2 l., se añadió CuSO_4 anhidro, en una relación de 2g CuSO_4 anh/1. MeOH y se calentó la mezcla a reflujo por tres horas; posteriormente, ésta se destiló dos veces con una columna Vigreux, obteniéndose así el metanol puro. Para obtener la sal de cobre anhidra, se calentó $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitados a la flama directa, hasta observar el cambio de color de azul a blanco, característico de la pérdida de las moléculas de agua.

Los análisis elementales se realizaron en el Departamento de Microanálisis del University College, Londres, con una variación de $\pm 0.3\%$.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 599-B de rejilla del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M., y en un Perkin-Elmer 1330, del Departamento de Química Inorgánica. También en este departamento, se obtuvieron los espectros de IR-lejano, en un espectrofotómetro Nicolet- FT IR-740.

Los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ de 300 MHz fueron obtenidos en un equipo Varian VXR 300-S, en el Instituto de Química de la U.N.A.M.

Los espectros $\text{RMN-}^1\text{H}$ de 90 MHz se obtuvieron en un aparato Varian U-2048, del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.. En todos los casos, se emplearon disolventes al 99.9% de deuteración.

En el Departamento de Química Inorgánica de la misma institución, se realizaron las medidas de conductancia molar en un conductímetro digital PC 18, en agua bidestilada, a 23-25 °C. También se obtuvieron los espectros de UV-visible, en un espectrofotómetro de diodos Hewlett-Packard 8452A.

El análisis termogravimétrico se efectuó en un termoanalizador Du Pont 2100, en el Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.

El análisis de Cl por activación neutrónica fue realizado en un reactor TRIGA MARK III, en posición *sinca*, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Finalmente, las determinaciones de pH presentadas, se efectuaron en un pHmetro Philips, modelo PW 9421, del Departamento de Q. Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

3.2 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

3.2.1 EL COMPLEJO PRECURSOR $[\text{Mn}(\text{Pydieno } \text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Para la síntesis de este compuesto fue empleada la técnica de hormado propuesta por Humanes⁹⁶, aunque existen otras dos reportadas^{46,80}, por ser relativamente sencilla y conducir a buenos rendimientos. En dicha técnica, se adicionan 0.75 g. de 2,6-diacetilpiridina a una solución de 0.9 g. de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 12.5 ml. de agua. Se calienta esta solución a 60-70 °C y se adicionan 0.675 g. de trietilentetraamina. La solución se mantiene a esta temperatura durante tres horas aproximadamente, con agitación constante. La solución café claro resultante se filtra en caliente y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se forman cristales color naranja que se filtran, se lavan con etanol frío y éter, y se secan al aire. El rendimiento máximo obtenido para este compuesto fue de 71.2%. El análisis elemental calculado para el compuesto $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Mn}$ es el siguiente: %C = 35.51, %H = 6.95 %N = 13.80; el análisis encontrado es: %C= 35.46, %H= 7, %N= 13.62.

3.2.2 SR-Pyano $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para la síntesis de este compuesto, es necesario reducir los grupos imino del complejo precursor de manganeso y liberar posteriormente al macrociclo, ya saturado, del Mn^{2+} , por adición de ácido concentrado (ver sección 1.3.1.1), obteniéndose en forma de su sal ácida. Lo anterior se logra con el siguiente procedimiento: A una solución de aproximadamente 3 g. del complejo precursor de Mn, $[\text{Mn}(\text{Pydieno } \text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cuya síntesis se describió en la sección anterior), en 15 ml. de agua, se

adicionan alternadamente y en pequeñas porciones, 0.6 g. de NaOH y 0.6 g. de aleación de níquel-aluminio (catalizador de Níquel-Raney).

Se calienta ligeramente (50°C) esta solución alcalina, que se mantiene con agitación constante, bajo atmósfera de nitrógeno, durante el tiempo de reducción: 12 horas. Se enfría la solución violeta resultante, se filtra y se acidula con ácido nítrico diluido hasta $\text{pH} = 8$, a fin de precipitar el hidróxido de aluminio, que es separado posteriormente por filtración. El filtrado se reduce a un volumen de cerca de 9.6 ml. en baño de vapor y se enfría en hielo. Al adicionar 3 ml. de ácido nítrico concentrado frío, la sal del ligante precipita en forma de cristales blancos, los cuales se filtran, se lavan con etanol y acetona fríos, se secan y guardan en un desecador. El mejor rendimiento logrado para esta síntesis fue de 52%. El análisis elemental es el siguiente: Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_9\text{O}_{14}$: $\%C = 31.85$, $\%H = 6.23$, $\%N = 22.29$; encontrado: $\%C = 31.31$, $\%H = 5.81$, $\%N = 22.36$.

3.2.3 MEZCLA DE SR- Y SS(RR)-PYANO $\text{N}_5 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La síntesis de la mezcla de epímeros SR- y SS(RR)-Pyano N_5 , en forma de sus respectivas sales ácidas, se realiza exactamente por el mismo procedimiento que para el compuesto SR-Pyano N_5 puro (ver sección 3.2.2), únicamente cambia el tiempo de reducción, pues en este caso, para la misma cantidad de reactivo de manganeso, se emplearon 46 horas. Se obtuvo un sólido blanco-amarillento, cuyo rendimiento máximo fue de 72.47%. El análisis elemental es el siguiente: Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_9\text{O}_{14}$: $\%C = 31.85$, $\%H = 6.23$, $\%N = 22.29$; análisis encontrado: $\%C = 31.98$, $\%H = 5.69$, $\%N = 22.74$.

3.2.4 SEPARACION DE LA MEZCLA DE EPIMEROS SR- y SS(RR)-PYANO N₅

Se coloca una solución saturada acuosa de la mezcla en un vaso de precipitados cubierto con un "parafilm", al que se le ha hecho un pequeño orificio, y se deja a evaporación lenta del disolvente durante 15 días, aproximadamente. Al cabo de ese tiempo, se obtienen dos tipos de cristales diferentes: cristales grandes, blancos o incoloros (epímero SR) y cristales más pequeños, amarillentos [epímero SS(RR)]. Los primeros se obtienen en forma muy pura, mientras que los segundos se unen fuertemente a algunos cristales del epímero SR, por lo que no se lograron obtener en forma pura.

3.2.5 $[\text{Rh}(\text{SR-Pyano N}_5)\text{Cl}][\text{RhCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2$

(COMPUESTO A)

Se colocan 0.7955 g. de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una vaso de precipitados y se añaden 400 ml. de metanol, calentando ligeramente hasta disolución total; en otro vaso, se colocan 1.6 g. de la sal del ligante en igual volumen de metanol, se calienta y se añaden 0.4833 g. de NaOH (4 equivalentes, para neutralizar 4 posiciones protonadas del ligante). Se traspasa la solución del ligante neutro a un matraz bola de 1 l., colocado en una mantilla y se calienta ligeramente, antes de agregar la solución de Rh(III); al poner en contacto los reactivos, se obtiene una solución amarilla, que se calienta a reflujo por 30 minutos, con agitación. Transcurrido este tiempo, se evapora la solución a sequedad en un baño de agua y se añaden 50 ml. de MeOH al sólido resultante; al filtrar, se obtiene una solución amarilla (de la cual se obtienen los compuestos amarillos que se presentarán en las

dos siguientes secciones) y un sólido verde claro, el cual se lava sucesivamente con metanol, etanol caliente y agua, hasta que ya no se observen las aguas de lavado de color amarillo. Se obtiene entonces un compuesto verde oscuro, cuyo análisis elemental es el siguiente: Calculado para $C_{19}H_{43}N_5O_4Cl_2Rh_3$: %C = 22.06, %H = 4.16, %N = 6.77; análisis encontrado: %C = 21.67, %H = 3.13, %N = 6.66.

3.2.6 $[Rh(SR-Pyano N_5)Cl]Cl(NO_3) \cdot H_2O$

(COMPUESTO B)

La solución amarilla que se obtiene junto con el sólido verde claro, al llevar a sequedad la solución original de reacción y adicionar MeOH, se separó de dicho sólido y se evaporó a sequedad nuevamente, obteniéndose una sustancia verde claro, a la cual se le añadieron 20 ml. de etanol tibio, permaneciendo una parte insoluble (color verde; desechada) y otra que se solubilizó para formar una solución amarilla. Esta última se dejó evaporar lentamente, al aire, formándose cristales amarillos del compuesto, con un rendimiento del 10%.

El análisis elemental es el siguiente: Calculado para $C_{15}H_{29}N_6O_4Rh_2$: %C = 33.91, %H = 5.50, %N = 15.81; análisis encontrado: %C = 33.57, %H = 5.37, %N = 16.15.

3.2.7 [Rh(SR-Pyano N₅)Cl](ClO₄)₂·0.5H₂O

(COMPUESTO C)

Este compuesto también se obtiene a partir de la solución amarilla final que origina al compuesto anterior, pero el procedimiento que se sigue con ella es diferente. La solución se concentra por evaporación en baño de agua, se enfría en hielo y se le añade una solución saturada de NaClO₄ en agua, lo cual conduce a la precipitación del compuesto amarillo, con un rendimiento del 18.73%. Los resultados del análisis elemental son los siguientes: Calculado para C₁₅H₂₈N₅O_{8.5}Cl₃Rh: %C = 28.88, %H = 4.52, %N = 11.22; encontrado: %C = 28.78, %H = 4.42, %N = 11.31.

3.2.8 [Rh(2S,3R,12S,13R-Pyano N₅)H₂O]Cl(PF₆)₂·0.1EtOH

(COMPUESTO D)

Se disuelven 0.8 g. de RhCl₃·3H₂O en 170 ml. de agua; aparte, se disuelven 1.608 g. de la sal del ligante en 160 ml. de agua y se adicionan 0.29 g. de LiOH para neutralizarla (pH de la solución = 9.5); ésta última solución se traspasa a un matraz bola de dos bocas, en una de las cuales se coloca un refrigerante y en la otra se conecta un embudo de adición, en el cual se ha puesto previamente la solución de rodio. Se calienta ligeramente (en una mantilla), con agitación, la solución del ligante neutralizada y posteriormente se adiciona la solución de Rh(III) a un flujo promedio de 45 gotas/minuto, mientras se continúa calentando el sistema a reflujo. La reacción así montada se dejó transcurrir por 3 horas y 45 minutos (contados desde la primera gota de solución de rodio adicionada). Se obtiene una solución amarillo-oro, con una pequeña

cantidad de un sólido color naranja (que fue identificado como $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, por IR), la cual se filtra y se deshecha el sólido. La solución amarilla se evapora en baño de agua, hasta un volumen de aproximadamente 10 ml, se enfría en hielo y se le añade una solución acuosa saturada de NH_4PF_6 , precipitando un sólido amarillo, el cual se lava con varios ml. de etanol frío. Posteriormente, se lava este sólido (mezcla de dos compuestos) con agua a 2°C , permaneciendo una parte relativamente insoluble y otra se solubiliza para formar una solución amarilla (a partir de la cual se obtiene el compuesto que se describirá en la siguiente sección). La porción amarilla insoluble se lava varias veces con agua fría, hasta que ya no se observe solubilización, resultando así el compuesto puro, color amarillo. Su análisis elemental es el siguiente: Calculado para $\text{C}_{15.2}\text{H}_{29.6}\text{N}_5\text{O}_{0.1}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Cl}$ Rh: %C= 25.07, %H= 4.09, %N= 9.61, %Cl= 4.87; encontrado: %C= 26.06, %H= 3.95, %N= 9.66, %Cl = 5.90 ± 0.09 .

• Obtenido mediante análisis por activación neutrónica.

3.2.9 $[\text{Rh}(2\text{S}, 3\text{R}, 12\text{S}, 13\text{R}-\text{Pyano } \text{N}_5)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{PF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (COMPUESTO E)

Como ya se mencionó, al lavar con agua fría la mezcla de compuestos amarillos obtenida directamente de la reacción entre el ligante y la sal metálica, se obtiene una parte insoluble y otra soluble; esta última es una solución amarilla, que se evapora a sequedad en baño maría, se remueve el sólido con unas gotas de EtOH frío y se filtra. El sólido resultante se lava nuevamente con agua fría, se deshecha la porción insoluble (el compuesto denominado como *relativamente insoluble*, si

se alcanza a solubilizar algo) y con la porción soluble (solución amarilla) se repite varias veces el proceso, hasta que ya no se observe porción insoluble alguna. El compuesto soluble se recupera en forma sólida. Su análisis elemental es el siguiente: Calculado para $C_{15}H_{35}N_5O_4P$ Cl_2F_6 Rh: %C = 26.96, %H = 5.27, %N = 10.47, %Cl = 10.61; encontrado: %C = 26.32, %H = 4.24, %N = 10.41, %Cl = 10.65±0.09.

• Obtenido mediante análisis por activación neutrónica.

3.2.10 $[Rh(2S,3R,12S,13S-Pyano N_5)OH]Cl(PF_6) \cdot 4H_2O$

(COMPUESTO F)

Se disuelven 0.60 g. de la sal del ligante en 65 ml. de agua y se neutralizan por adición de 0.1089 g. de LiOH (pH = 9.8); aparte, se disuelven 0.3 g. de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ en agua. Se monta el mismo sistema de la síntesis de los compuestos amarillos (ver secc. 3.2.8) y se sigue el mismo procedimiento, pero esta vez, la solución de reacción es inicialmente amarilla y va oscureciéndose hasta alcanzar un color morado-rojo vino, al final de las 3 horas + 45 minutos de reacción. Esta solución se evapora hasta un volumen de aproximadamente 12 ml., se le añade una solución acuosa saturada de NH_4PF_6 , precipitando un sólido morado, el cual se lava con etanol, permaneciendo una porción insoluble de color morado y la otra porción forma una solución amarilla (deshechada). El sólido morado se lava varias veces con EtOH a ebullición, hasta que ya no se observen las aguas de lavado de color amarillo.

El compuesto morado así purificado, presenta el siguiente análisis

elemental: Calculado para $C_{15}H_{36}N_5O_5ClPF_6Rh$: %C = 27.72, %H = 5.58,
%N = 10.77; análisis encontrado: %C = 27.38, %H = 4.89, %N = 10.43.
Adicionalmente, el análisis cualitativo de Cl por activación neutrónica es
positivo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Lindoy, L. F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge (1990); pp. 1, 2, 12-13, 21-30, 34-45, 48, 49, 86, 176-181, 209-210.
- 2) Melson, G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York (1979); pp. 1-5, 117-118, 227.
- 3) Linstead, R. P. and Whalley, M.J., *J. Chem. Soc.*, 4839 (1952).
- 4) Ficken, G. E. and Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.*, 4846 (1952).
- 5) Elvidge, J. A. and Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.*, 5008 (1952).
- 6) Elvidge, J. A. and Golden, J. H., *J. Chem. Soc.*, 700 (1952).
- 7) Van Alphen, J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 835 (1936).
- 8) Bosnich, B., Poon, C. K. and Tobe, M. L., *Inorg. Chem*, 4, 1102 (1965).
- 9) Bosnich, B., Tobe, M. L. and Webb, G. A., *Inorg. Chem.*, 4, 1109 (1965).
- 10) Cabbiness, D. K. and Margerum, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6540 (1969).
- 11) Cabbiness, D. K. and Margerum, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2151 (1970).
- 12) Hinz, F. P. and Margerum, D. W., *Inorg. Chem.*, 13, 2941 (1974).
- 13) Paoletti, P., Fabrizzi, L. and Barbucci, R., *Inorg. Chem.*, 12, 1961 (1973).
- 14) Fabrizzi, L., Paoletti, P. and Lever, A. B. P., *Inorg. Chem.*, 15, 1502 (1976).
- 15) Kodama, M. and Kimura, E., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 326 (1975).
- 16) Kodama, M. and Kimura, E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 116 (1976).
- 17) Micheloni, M., Paoletti, P. and Sabatini, A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1189 (1983).

- 18) Bianchi, A., Bologni, L., Dapporto, P., Micheloni, M., Paoletti, P., *Inorg. Chem.*, **23**, 1201 (1984).
- 19) Busch, D. H., Farmery, K., Goedken, V., Katovic, V., Melnyk, A. C., Sperati, C. R. and Tokel, N., *Adv. Chem. Ser.*, **100**, 44 (1971).
- 20) Jones, T. E., Zimmer, L. L., Diaddario, L. L., Rorabacher, D. B. and Ochrymowycz, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7163 (1975).
- 21) Williams, D. R., *The Metals of Life*, Van Nostrand-Reinhold, London (1971).
- 22) Hugues, M. N., *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, John Wiley & Sons, London (1972).
- 23) Gould, R. F. (Ed.), *Bioinorganic Chemistry*, Advances in Chemistry Series No. 100, American Chemical Society, Washington (1961).
- 24) Falk, J. E., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam (1964).
- 25) Smith, K. M. (Ed.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam (1964).
- 26) Dolphin D. (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York (1978).
- 27) Moser, F. H. and Thomas, A. L., *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publishing Corp., New York (1963).
- 28) Moser, F. H. and Thomas, A. L., *J. Chem. Ed.*, **41**, 245 (1964).
- 29) Lever, A. B. P., *Adv. Inorg. Radiochem.*, **7**, 28 (1965).
- 30) Lehn, J. M., *Pure Appl. Chem.*, **49**, 857 (1977).
- 31) Izatt, R. M., Eatough, D. J. and Christensen, J. J., *Structure and Bonding*, **16**, 161 (1973).
- 32) Cook, D. H., Fenton, D. E., Drew, M. G. B., Rodgers, A., McCann, M. and Nelson S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 414 (1979).

- 33) Curtis, N. F., *J. Chem. Soc.*, 4409 (1960).
- 34) Curtis, N. F. and House, D. A., *Chemistry and Industry*, 1708 (1961).
- 35) Curtis, N. F., Curtis, Y. M. and Powell, H. K. J., *J. Chem. Soc. A*, 1015 (1966).
- 36) Melson, G. A. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1706 (1965).
- 37) Karn J. L. and Busch, D. H., *Nature*, 211, 160 (1966).
- 38) Dabrowiak, J. C., Nafie, L. A., Bryan, P. S. and Torkelson, A. T., *Inorg. Chem.*, 16 [3] 540 (1977).
- 39) Rich, R. L. and Stucky, G. L., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1, 61 (1965).
- 40) Nelson, S. M., McFall, S. G., Drew, M. G. B. and bin Othman, A. H., *Proceedings of the Royal Irish Academy*, 77, 523 (1977).
- 41) Nelson, S. M., *Pure and Appl. Chem.*, 52, 2461 (1980).
- 42) Cook, D. H., Fenton, D. E., Drew, M. G. B., McFall, S. G. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 446 (1977).
- 43) Knox, V. and Nelson, S. M., trabajo sin publicar.
- 44) Cairns, C. and Nelson, S. M., trabajo sin publicar.
- 45) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., McFall, S. G., McIlroy, P. D. A. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1173 (1977).
- 46) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., McFall, S. G., McIlroy, P. D. A. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 438 (1977).
- 47) Nelson, S. M., Bryan, P. and Busch, D. H., *Chem. Comm.*, 18, 641 (1966); Nelson, S. M. and Busch, D. H., *Inorg. Chem*, 8 [9] 1859 (1969).
- 48) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., McIlroy, P. D. A. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2507 (1975).
- 49) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1394 (1976).

- 50) Cairns, C., McFall, S. G., Nelson, S. M. and Drew, M. G. B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 446 (1979).
- 51) Nelson, S. M., McFall, S. G., Drew, M. G. B., bin Othman, A. H. and Mason, N. B., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 167 (1977).
- 52) Drew, M. G. B. and Nelson, S. M., *Acta Cryst.*, **A31**, S140 (1975).
- 53) Drew, M. G. B., McFall, S. G. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 575 (1979).
- 54) Nelson, S. M. and Rodgers, A., *Second International Conference on the Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Nottingham, 1977.
- 55) Drew, M. G. B., Rodgers, A., McCann, M. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 415 (1978).
- 56) Drew, M. G. B. and Nelson, S. M., *Acta Cryst.*, **B35**, 1594 (1979).
- 57) Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
- 58) Thompson, M. C. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651 (1964).
- 59) Jackels, S. C., Farmery, K., Barefield, E. K., Rose, N. J. and Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **11**, 2893 (1972).
- 60) Welsh, W. A., Reynolds, G. J. and Henry, P. M., *Inorg. Chem.*, **16**, 2558 (1977).
- 61) Cummings, S. C. and Sievers, R. E., *Inorg. Chem.*, **9**, 1131 (1970).
- 62) Martin, J. G., Wei, R. M. C. and Cummings, S. C., *Inorg. Chem.*, **11**, 475 (1972).
- 63) Lindoy, L. F., *Quart. Rev.*, **25**, 379 (1971).
- 64) Drew, M. G. B., McFall, S. G., Nelson, S. M. and Waters, C. P., *J. Chem. Research*, (S) 16-17, (M) 0360-0378 (1979).

- 65) Taylor, L. T., Urbach, F. L. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1072 (1969).
- 66) Katovic, V., Taylor, L. T. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2122 (1969).
- 67) Lindoy, L. F. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4690 (1969).
- 68) Richman, J. E. and Atkins, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2268 (1974).
- 69) Owston, P. G., Peters, R., Ramsammy, E., Tasker, P. A. and Trotter, J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1218 (1980).
- 70) Olson, D. C. and Vasilevskis, J., *Inorg. Chem.*, **8**, 1611 (1969); *ibid*, **10**, 463 (1971).
- 71) Kestner, M. O. and Allred, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7189 (1972).
- 72) Bailey, C. L., Bereman, R. D., Rillema, D. P. and Nowak, R., *Inorg. Chem.*, **23**, 3956 (1984).
- 73) Palmer, J. M., Papaconstantinou, E. and Endicott, J. F., *Inorg. Chem.*, **8**, 1516 (1969).
- 74) Rakowski, M. C. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2570 (1973).
- 75) Tait, A. M., Lovecchio, F. V. and Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **16**, 2206 (1977).
- 76) Chen, Y-W. D. and Bard, A. J., *Inorg. Chem.*, **23** [14] 2175 (1984).
- 77) Curry, J. D. and Busch, D., H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 592 (1964).
- 78) Fleischer, E. and Hawkinson, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 720 (1967).
- 79) Reiff, W. M., Long, C. J. and Baker, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6347 (1968).
- 80) Alexander, M. D., Van Heuvelen, A. and Hamilton Jr., H. G., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 445 (1970).

- 81) Van Heuvelen, A., Lundeen, M. D., Hamilton, Jr., H. G. and Alexander, M. D., *J. Chem. Phys.*, **50**, 489 (1969),
- 82) Drew, M. G. B., Grimshaw, J., McIlroy, P. D. A. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1388 (1976).
- 83) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., McIlroy, P. D. A. and Nelson, S. M., *Acta Cryst.*, **B32**, 1029 (1976).
- 84) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., Hill, W. E., McIlroy, P. D. A. and Nelson, S. M., *Inorg. Chim. Acta*, **12**, L25 (1975).
- 85) Nelson, S. M., McIlroy, P. D. A., Stevenson, C. S., König, E., Ritter, G. and Waigel, J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 991 (1986).
- 86) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., McFall, S. G., and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 558 (1977).
- 87) Drew, M. G. B., bin Othman, A. H., McFall, S. G. and Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 818 (1975).
- 88) Nelson, S. M., McFall, S. G., Drew, M. G. B. and bin Othman, A. H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 370 (1977).
- 89) Alcock, N. W., Liles, D. C., McPartlin, M. and Tasker, P. A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 727 (1974).
- 90) Kimura, E., Kodama, M., Machida, R. and Ishizu, K., *Inorg. Chem.*, **21** [2] 595 (1982).
- 91) Cabral, J. de O., Cabral, M. F., Drew, M. G. B., Nelson, S. M. and Rodgers, A., *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L77 (1977).
- 92) Rakowski, M. C., Rychek, M. and Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **14** [5] 1194 (1975).
- 93) Drew, M. G. B., Rice, D. A. and bin Silong, S., *Polyhedron*, **2** [10] 1053 (1983).

- 94) Drew, M. G. B. and Hollis, S., *Inorg. Chim. Acta*, **29**, L-23 (1978).
- 95) Drew, M. G. B., Hollis, S. and Yates, P. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1829 (1985).
- 96) Humanes, M. M., *Mecanismo de Reacções de Hidrólise de Compostos de Cobalto (III) Contendo um Ligando Penta-azotado* (Tesis Doctoral), Universidad de Lisboa, Lisboa (1984); pp. 101, 110-112, 115, 117.
- 97) Ferraudi, G., *Inorg. Chem.*, **19** [2] 438 (1980).
- 98) Cotton, F. A. y Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, 2a. Ed., Limusa, México (1981); pp. 871, 1047, 1049.
- 99) Bounsall, E. J. and Koprach, S. R., *Can. J. Chem.*, **48** [10] 1481 (1970).
- 100) Sellan, J. and Rumfeldt, R., *Can. J. Chem.*, **54**, 519 (1976).
- 101) Curtis, N. F. and Cook, D. F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 691 (1972).
- 102) Hay, R. W. and Piplani, D. P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1956 (1977).
- 103) Hay, R. W. and Gidney, P. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 974 (1976).
- 104) Collman, J. P. and Schneider, P. W., *Inorg. Chem.*, **5**, 1380 (1966).
- 105) Wiegardt, K., Schmidt, W., Nuber, B., Prikner, B. and Weiss, J., *Chem. Ber.*, **113**, 36 (1980).
- 106) Wiegardt, K., Schmidt, W., Van Eldik, R., Nuber R. and Weiss, J., *Inorg. Chem.*, **19**, 2922 (1980).
- 107) Wiegardt, K., Chaudhuri, P., Nuber, R. and Weiss, J., *Inorg. Chem.*, **21**, 3086 (1982).

- 108) Morrison, R. T. y Boyd, R. N., *Química Orgánica*, 2a. Ed., Fondo Educativo Interamericano, México (1986); pp. 131, 134, 138-139, 143.
- 109) Juaristi, E., *Introducción a la Estereoquímica y al Análisis Conformacional*, S. E. P., México (1989); pp. 8-10.
- 110) Bassindale, A., *The Third Dimension in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1984); pp. 104, 107-109.
- 111) Tobe, M. L. in: Sykes, A. G. (Ed.), *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, Vol. 2, Academic Press, London (1983); pp. 28, 31-34.
- 112) Nakanishi, K., *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2nd. Ed., Holden-Day, San Francisco (1977); pp. 42-51.
- 113) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd. Ed., John Wiley & Sons, New York (1978); pp. 154, 226-230, 244-247, 321, 439-441.
- 114) Günther, H., *NMR Spectroscopy*, 1st. Ed., John Wiley & Sons, New York (1980); pp. 19, 197.
- 115) Paquette, L. A., *Fundamentos de Química Heterocíclica*, 1a. Ed., Limusa, México (1987); pp. 226, 246.
- 116) Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Vol I, Chapman and Hall, London (1975); p. 388.
- 117) Joseph-Nathan, P., *Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-1 y Carbono-13*, Monografía No. 9, 2a. Ed., O.E.A., Washington, D. C. (1982); pp. 27, 127.
- 118) Williams, D. H. and Fleming, I., *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 3rd. Ed., McGraw Hill, London (1980); pp. 82-85, 143.

- 119) Angellici, R. J., *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, U.S.A. (1986); p. 213.
- 120) Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry*, 3rd. Ed., Harper-Collins Publishers, New York (1983); pp. 281, 283, 361.
- 121) Trotman-Dickenson, A. F. (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford (1973); pp. 1245-1246.
- 122) Budavari, S. (Ed.), *The Merck Index*, 11th. Ed., Merck & Co., Inc., Rahway, U.S.A. (1989); pp. 8454.
- 123) Sosa, M. E. and Tobe, M. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 475 (1985).
- 124) Nakazawa, H., Sakaguchi, U., Yoneda, H. and Morimoto, Y., *Inorg. Chem.*, 20 [4] 973 (1981) y referencias ahí citadas.
- 125) Tobe, M. L., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Nelson, London (1972); pp. 85, 87.
- 126) Alcock, N. W., Moore, P., Omar, H. A. A. and Reader, C. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2643 (1987).
- 127) Wilkinson, G., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, 1st. Ed., Pergamon Press, Oxford (1987); pp. 989-995, 1006-1015.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a la Q. Marisela Gutiérrez Franco y Q. Graciela Chávez Beltrán por la obtención de algunos de los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo y al M. en C. José Federico del Río Portilla, por la obtención de los espectros RMN-300 MHz.

También agradezco a la Coordinación de Actualización y Superación Académica y especialmente a la Q.F.B. Magdalena Acosta Segura, titular de la misma, por el apoyo económico recibido durante la realización de esta tesis, a través del Subprograma 127 de Formación Básica para la Investigación.