

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS
METALICOS CON 5.7 DIMETIL, 1,8 NAFTIRIDIN 2 OL.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)**

Presenta:

GRACIELA EDITH MULLER CARRERA

MEXICO, D. F.

M-56665

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTE TRABAJO SE LLEVO A CABO EN LA DIVISION
DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE
QUIMICA, U.N.A.M. BAJO LA DIRECCION DE LA DRA.
NORAH BARBA BEHRENS.

A Salvador con amor.

A Francisco, Adolfo y Santiago.

A mi mamá Pau y abuelita Yoya.

A mis maestros, amigos y alumnos.

R E S U M E N

En este trabajo se informa la síntesis de quince nuevos compuestos de coordinación, preparados a partir de la 5,7 dimetil, 1,8 naftiridin 2 o1 y metales de la primera y segunda series de transición.

Al iniciar la investigación se plantearon como objetivos estudiar el comportamiento de la 5,7 dimetil, 1,8 naftiridin 2 o1 frente a diferentes metales para determinar la influencia del hidroxilo exocíclico adyacente a uno de los nitrógenos naftiridínicos ; comparar el comportamiento de este ligante con el encontrado para la naftiridina y sus derivados metilados y establecer algunas generalizaciones respecto a la influencia de los aniones en la formación y estructura de los compuestos.

En el primer capítulo se señalan como antecedentes al presente trabajo los estudios realizados con naftiridina y sus derivados metilados, destacando el interés de introducir como variante un hidroxilo exocíclico adyacente a uno de los nitrógenos de la naftiridina. En esta parte se enumeran también las hipótesis planteadas al inicio del proyecto, referentes a la posibilidad de participación del hidroxilo como sitio de coordinación, si se favorece alguna relación estequimétrica en especial y la posible diferencia entre los dos nitrógenos naftiridínicos como resultado de los efectos inductivos de los sustituyentes del anillo. Se justifica además, el hecho de utilizar diferentes aniones para determinar su influencia en la formación de los complejos.

En el segundo capítulo se describe la síntesis de los compuestos, sus propiedades y las técnicas utilizadas en su caracterización: análisis elemental, momentos magnéticos, conductancia molar y métodos espectroscópicos.

En el capítulo tercero los compuestos se agrupan de acuerdo a la estequiometría que se obtiene a partir del análisis elemental, se discuten los resultados y se proponen algunos modelos estructurales. Se establecen comparaciones entre ellos y algunas generalizaciones acerca de la influencia del anión en la estructura de los compuestos.

En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones del presente trabajo y su importancia como base a futuras investigaciones con otros derivados naftiridínicos.

En la última parte se enumera la bibliografía que sustentó la parte teórica y los antecedentes para este proyecto.

A G R A D E C I M I E N T O S .

En especial a la Dra. Norah Barba por su dirección y estímulo.

A las autoridades de la Facultad de Química por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Al Dr. David Goodgame por su asesoría.

A todos los integrantes del Departamento de Química Inorgánica, en especial a Guillermo Mendoza, a la Dra. Lena Ruiz , a Rodolfo Acevedo y a Juan Carlos Flores por su ayuda y amistad.

ABREVIATURAS

diMe-NN-2-ol	5,7 dimetil, 1,8 naftiridin 2 ol.
Me-NN	2 metil, 1,8 naftiridina
diMe-NN	2,7 dimetil, 1,8 naftiridina.
NN	Naftiridina
g	Constante giromagnética.
IR	Infrarrojo
R.p.e.	Resonancia paramagnética electrónica.
S	Espín
MB	Magnetón de Bohr.
GHz	Gigahertz
G	Gauss
h	hombro

Resumen

Agradecimientos.

CONTENIDO

Abreviaturas

CAPITULO I	ANTECEDENTES.	
1.1	Generalidades.	1
1.2	Estructura cristalina de la 1,8 naftiridina.	4
1.3	Compuestos de coordinación con 1,8 naftiridina.	5
1.3.1	Compuestos de tipo ML_4X_n .	5
1.3.2	Compuestos del tipo ML_3X_n .	7
1.3.3	Compuestos del tipo ML_2X_n .	8
1.3.4	Estructuras diméricas.	9
1.3.5	Compuestos mixtos	11
1.3.6	Compuestos con lantánidos.	12
CAPITULO II	PARTE EXPERIMENTAL.	
2.1	Reactivos.	14
2.2	Instrumentación.	14
2.3	Método general de síntesis.	16
2.4	Síntesis de compuestos con 5,7 diMe-NN-2-ol	17
CAPITULO III	RESULTADOS Y DISCUSION	
3.0	Introducción	26
3.1	Compuestos con estequiometría 1:4.	32
3.1.1	$[Co (diMe-NN-2-ol)_4] (BF_4)_2 \cdot 2H_2O$	32
3.1.2	$[Cu (diMe-NN-2-ol)_4] (ClO_4)_2$	34
3.1.3	$[Cu (diMe-NN-2-ol)_4] (NO_3)_2$	37
3.1.4	$Co (diMe-NN-2-ol)_4 Br_2$	40

3.1.5	Ni (diMe-NN-2-ol) ₄ Br ₂	43
3.1.6	Mn (diMe-NN-2-ol) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O	45
3.2	Compuestos con estequiometría 1:3.	47
3.2.1	[Co (diMe-NN-2-ol) ₃ Cl] Cl·H ₂ O	47
3.2.2	[Co (diMe-NN-2-ol) ₃] (NO ₃) ₂	50
3.2.3	[Ni (diMe-NN-2-ol) ₃] (NO ₃) ₂	53
3.2.4	[Ni (diMe-NN-2-ol) ₃] Cl ₂	53
3.3.	Compuestos con estequiometría 1:2.	57
3.3.1	[Fe (diMe-NN-2-ol) ₂ Cl ₂] Cl	57
3.3.2	Cu (diMe-NN-2-ol) ₂ Cl ₂	61
3.4	Compuestos con estequiometría 1:1.	
3.4.1	(Cu (diMe-NN-2-ol) Br ₂) ₂	65
3.4.2	(Cu (diMe-NN-2-ol) Ac) ₂	68
3.4.3	(Cd (diMe-NN-2-ol) Cl) ₂	73

CAPITULO	IV	CONCLUSIONES	77
----------	----	--------------	----

Bibliografía			79
--------------	--	--	----

I.- A N T E C E D E N T E S

1.1.-GENERALIDADES.

Se conoce una gran variedad de heterociclos que contienen dos o más nitrógenos capaces de actuar como donadores en compuestos de coordinación. Su importancia radica en que muchos de ellos intervienen en procesos biológicos, como el caso de las purinas y pirimidinas presentes en los ácidos nucleicos, y otros como las bipyridinas y fenantrolinas que tienen interés por la versatilidad de su comportamiento químico.

Dentro de este grupo de compuestos heterocíclicos se encuentra la 1,8 naftiridina (fig.1.1) y sus derivados, considerados potencialmente como ligantes binucleares, con dos grupos básicos separados por un sólo átomo de carbono, capaces tanto de formar quelatos muy tensionados, coordinarse por uno de los nitrógenos aromáticos o bien actuar como puentes entre dos átomos metálicos como en el caso de los carboxilatos.¹

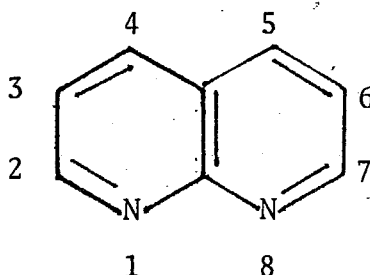


Fig. 1.1. - 1,8 Naftiridina.

Son pocas las moléculas conocidas de esta clase ya que la mayoría de ligantes de este tipo son iones cargados negativamente como el acetato, amidinato o aniones de la 2 piridona y 1,3 difenil antraceno.

Las naftiridinas tienen basicidad semejante a

la piridina y usualmente reemplaza el agua coordinada a los metales en medios acuosos; aún cuando se han aislado algunos acuo-complejos ². Al igual que la 1, 10 fenantrolina y 2,2'-bipiridina, las naftiridinas forman quelatos con números de coordinación altos con los metales de transición ³.

La existencia de números de coordinación altos en compuestos con 1,8 naftiridinas se atribuye a diversos factores, entre ellos la carga formal alta, los radios relativamente grandes del metal coordinado y sobre todo la distancia intraligante, en este caso la distancia que existe entre los dos nitrógenos, ya que cuando ésta se restringe a una longitud muy pequeña se favorecen estos números de coordinación altos ⁵.

Mealli y Zanobini ¹, consideran que los quelatos formados por las naftiridinas se presentan solo como estados de transición no favorecidos energéticamente y proponen un comportamiento fluctuante, es decir un rápido intercambio en el sitio de coordinación del metal con respecto a los dos átomos de nitrógeno del heterociclo. La velocidad de este proceso es marcadamente dependiente de la orientación de los pares libres para la coordinación bidentada ⁶.

Cuando la naftiridina tiene un grupo metilo como sustituyente cercano al sitio de coordinación se supone que la unión se lleva a cabo por medio del nitrógeno más básico, que es el adyacente al grupo metílico ².

Inclusive hay casos en que se tienen naftiridinas sustituidas que actúan tanto como mono y bidentadas en un mismo compuesto, como en el caso de compuestos de fierro (III). Cabe aclarar que estos compuestos son difíciles de preparar aparentemente por el pequeño tamaño del catión que desestabiliza significativamente a los quelatos de cuatro miembros ².

Las naftiridinas tienen interés biológico por su similitud con las quinolinas⁷ y otros azo compuestos como la para dimetil amino azo benceno (DAB) y sus derivados metilados, a las que se les atribuyen propiedades carcinogénicas dependientes directamente de las posiciones de los sustituyentes y su isomería⁸.

Las sales sódicas de las naftiridinas con hidroxilos exocíclicos y sus derivados metilados, sirven de materia prima para la síntesis de una serie de compuestos dialquil amino alquil, considerados inhibidores del tetrapéptido responsable de la secreción gástrica y por lo tanto útiles en tratamientos de úlceras. La actividad de este tipo de compuestos depende de las variaciones estructurales en los grupos dialquil amino alquil y de la naturaleza y posición de los sustituyentes en el anillo naftiridínico.⁹ Entre las estructuras que han demostrado mayor actividad inhibidora, se conoce la 1-(2-dimetil amino etil)-5,7 dimetil, 1,8 naftiridin 2(1 H)-ona. (fig. 1.2).

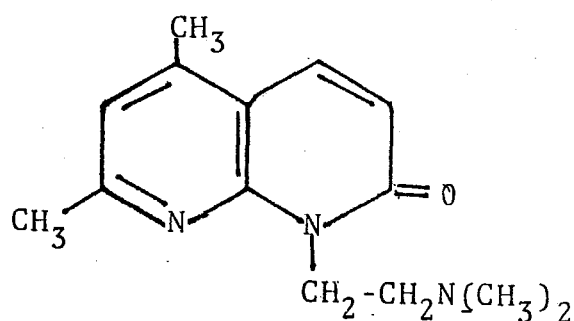


Fig. 1.2.- 1-(2-dimetil amino etil)-5,7 dimetil, 1,8 naftiridin 2(1 H)-ona.

1.2.- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA 1,8 NAFTIRIDINA.

Posterior a la síntesis de complejos metálicos con 1,8 naftiridina, se determinó la estructura de ésta con objeto de establecer el efecto de la complejación en la molécula, además del interés que para los químicos orgánicos tiene el efecto de la proximidad de los dos átomos de nitrógeno en las distancias de unión y los ángulos del sistema aromático.

La molécula (fig. 1.3) ,se describe como no plana ,los dos átomos de nitrógeno son desplazados del plano en direcciones opuestas, lo cual está de acuerdo con la suposición de que los pares electrónicos solitarios en los átomos de nitrógeno están lo suficientemente cerca para repelerse; este desplazamiento va acompañado de un desplazamiento de los carbonos (4) y (5) respectivamente.¹⁰

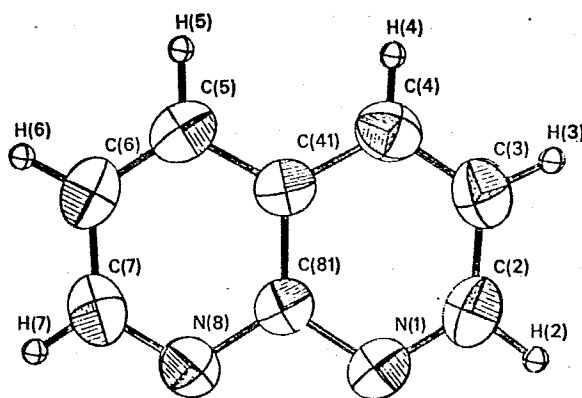


Fig.1.3.-Estructura de la 1,8 naftiridina.

En el empaquetamiento de las moléculas de 1,8 naftiridina, los átomos de nitrógeno apuntan en direcciones opuestas a sus vecinos más cercanos para minimizar la repulsión de los pares libres del nitrógeno.

El hecho de que el desplazamiento fuera del plano se debe a la cercanía de los nitrógenos se refuerza al comparar con las estructuras de la 1,5 y 2,6 naftiridinas, en donde al estar los dos pares libres de los nitrógenos más alejados, las moléculas son planas.

Al comparar con la estructura cristalina del perclorato de tetraquis, 1,8 naftiridina, fierro (II) que es plana, se infiere que la unión metal nitrógeno elimina la repulsión de los pares electrónicos lo suficiente como para restablecer la planaridad requerida por el sistema aromático ¹².

1.3.-COMPUESTOS DE COORDINACION CON 1,8 NAFTIRIDINAS.

El comportamiento de la 1,8 naftiridina (NN) y sus derivados metilados (Me NN y diMe NN) con los metales de transición y algunos lantánidos ha sido ampliamente estudiados y se han sintetizado gran variedad de compuestos, en muy diversas proporciones y con diferentes estructuras. Para describir los casos más generales los compuestos se agruparon de acuerdo a la estequiometría asignada por los investigadores.

1.3.1.- COMPUESTOS DEL TIPO ML_4X_n .

Bodner y Hendricher,^{4,5,11} sintetizaron una serie de compuestos de coordinación a partir de 1,8 naftiridina y percloratos de metales de la primera serie de tran-

sición (manganeso, níquel, cobre, zinc y cobalto) proponiendo un número de coordinación de ocho para todos ellos, con estructura dodecaédrica similar a la del anión del tetranitrato de cobalto (II), y con distorsiones atribuidas a la rigidez de los ligantes y repulsiones entre ellos. La determinación de la estructura cristalina del compuesto con hierro (II) corroboró esta su posición.¹² (Fig. 1.4). Posteriormente, Epstein¹³ demostró por medio de la estructura de rayos X, que el bis perclorato de tetraquis, 1,8 naftiridina, cadmio (II) es isoestructural con el correspondiente derivado de hierro.

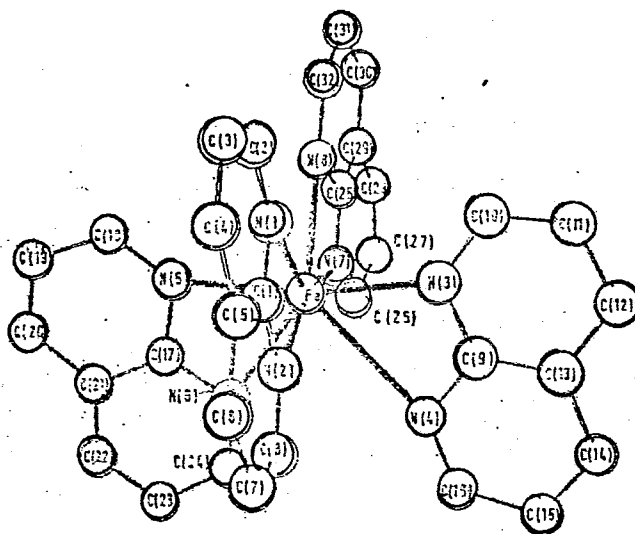


Fig. 1.4.- Estructura cristalina de $[\text{Fe}(\text{NN})_4](\text{ClO}_4)_2$

Cavanaugh y colaboradores² en 1976 prepararon compuestos con naftiridinas sustituidas y percloratos de hierro (II) y hierro (III), proponiendo que en algunos casos, como en el $\text{Fe}(\text{Me NN})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la naftiridina actúa como ligante monodentado.

1.3.2. -COMPUESTOS DEL TIPO ML_3X_n .

Hendricher y Bodner ³, publicaron también la síntesis de compuestos de la 2,7 dimetil,1,8 naftiridina con percloratos de metales de transición, y en este caso les asignan una geometría octaédrica, con propiedades de ligante de campo débil y señalando que el hecho de tener dos grupos metilos adyacentes a los nitrógenos no impide este tipo de geometría como sucede en el caso de la 2,9 dimetil,1.10fenantrolina en que la presencia de los sustituyentes impiden altos números de coordinación.

Un caso poco usual en esta estequiometría es el perclorato de tris [1,8 naftiridina,mercurio(II)] ¹³ en que se propone una heptacoordinación irregular, en la que el metal está unido a tres naftiridinas bidentadas y a un oxígeno del perclorato, con una geometría de bipyramide pentagonal.

La reacción de perclorato de cobre (II) con la 2,7 dimetil,1,8 naftiridina ha suscitado controversias, ya que mientras Hendricher ³ le asigna al compuesto la fórmula: $[Cu(diMeNN)_3](ClO_4)_2$; A.Emad y K.Emerson ¹⁴ al tratar de reproducir la reacción en iguales condiciones encuentran que ocurre una reacción de óxidoreducción debida posiblemente a impurezas del solvente, y le asignan al mismo producto la fórmula: $[Cu(diMeNN)_2]ClO_4$. Para ambos casos el contenido de carbón, nitrógeno e hidrógeno es similar y lo que varía son las proporciones de cobre y cloro, lo que permite diferenciarlos y comprobar que la proposición de Emad es la correcta.

1.3.3. COMPUESTOS DEL TIPO ML_2X_2 .-

El mayor número de compuestos sintetizados con esta estequiometría se refieren a reacciones entre halogenuros de cobre y naftiridinas, estableciendo que son sistemas monoméricos con geometrías de cuadrado plano. Tal es el caso del cloruro de bis,1,8 naftiridina, cobre (II) ¹⁵, en que las dos naftiridinas monodentadas están en posición cis y las otras dos posiciones las ocupan los dos átomos de cloro (Fig.1.5). Cuando la naftiridina está sustituida como en el dicloruro de bis,2,7 dimetil,1,8 naftiridina, cobre II, el isómero que se favorece es el trans por impedimento estérico. ¹⁶ (Fig.1.6).

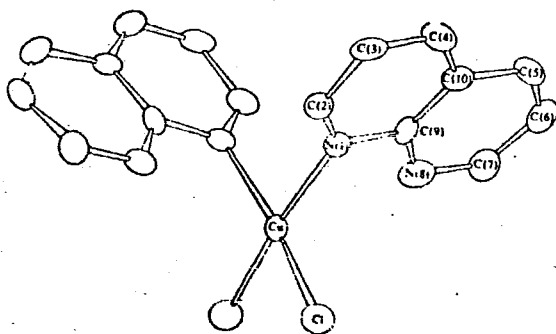


Fig.1.5.- cis, $Cu(NN)_2Cl_2$.

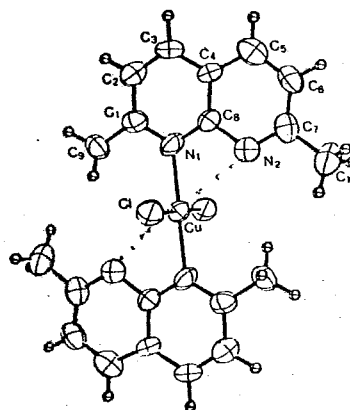


Fig.1.6.- trans, $Cu(diMeNN)_2Cl_2$.

Con esta misma proporción estequiométrica se han preparado los compuestos de cloruro de fierro (II) ², con la 2 metil y 2,7 dimetil 1,8 naftiridina, describiéndolos como sistemas mixtos naftiridina-cloro que no exhibe las propiedades magnéticas observadas en el cloruro de tetraquis piridina fierro (II) y otros compuestos similares. El fierro (II) aparentemente ocupa un entorno octaédrico aunque la evidencia de puentes de cloro por espectroscopía infrarroja sugiere una estructura polimérica.

Dentro de esta relación 1:2 se tiene también la serie de compuestos obtenidos por Hendricher y Foster¹⁷ a partir de los nitratos de manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc y cadmio con la 1,8 naftiridina, considerándolos como los primeros ejemplos de complejos neutros de geometría octaédrica con ligantes mixtos, ya que consideran una unión covalente entre el metal y el ión nitrato. Para los compuestos de manganeso, cobalto, cinc y cadmio proponen únicamente nitratos bidentados, a diferencia de los compuestos de níquel y cobre en que proponen la presencia de más de un tipo de nitrato. Para el caso específico del nitrato de bis,1,8 naftiridina cobre (II) se sugiere una estructura polimérica con puentes a través de las naftiridinas.

1.3.4.- ESTRUCTURAS DIMERICAS. -

La capacidad de formar estructuras diméricas a través de uniones metal-metal, metal-halógeno ó bien a través de los dos grupos básicos de la naftiridina ha permitido un mayor conocimiento acerca del comportamiento de estos ligantes. A continuación se describe un ejemplo de cada uno de estos tipos de unión.

En el perclorato de bis,1,8 naftiridina mercurio (I)¹⁸, la unión se hace a través de uniones Hg - Hg asignándole una estructura discreta para el catión como: $(\text{Hg}_2(\text{NN})_2)^{2+}$ y aniones perclorato. La coordinación en el dímero es asimétrica y los átomos de mercurio son casi coplanares con las naftiridinas. (Fig.1.7)

El tricloro ,bis,4 metil 1,8 naftiridina, dicobre (19) presenta un caso de valencia mixta, en que la reducción del metal se relaciona con el solvente u otros agentes presentes en la mezcla. Se encontró que las naftiridinas actúan como ligantes bidentados y que el dímero contiene dos átomos de cobre equivalentes, en un entorno pseudotetraédrico, puenteados por un átomo de cloro. (Fig 1.8)

El dicloro, μ dicloro, μ di,1,8 naftiridina,dicobre (II),¹ es un ejemplo de dímero con interacciones magnéticas favorecidas por la presencia de puentes naftiridínicos,sin un cambio en el estado de oxidación²⁰. (Fig.1.9).

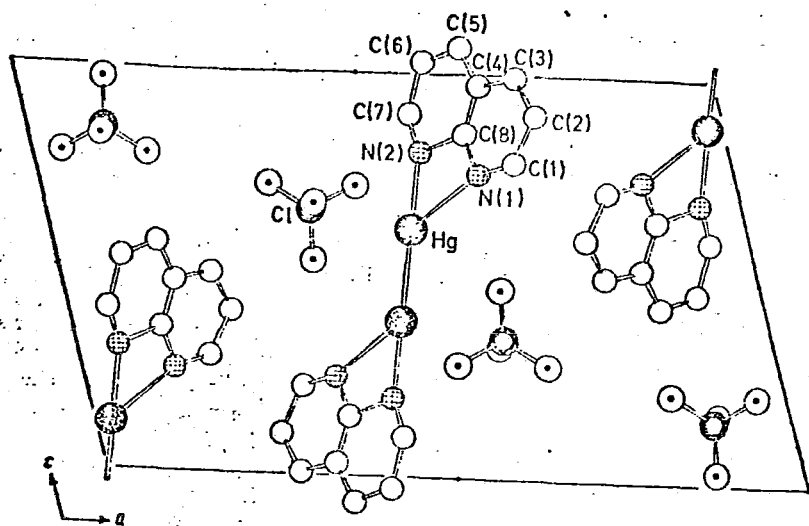


Fig.1.7.- $\text{Hg}_2(\text{NN})_2(\text{ClO}_4)_2$

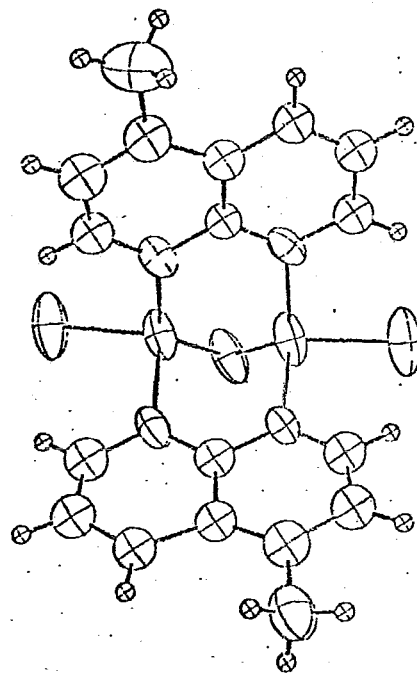


Fig.1.8.- $\text{Cu}_2(4\text{MeNN})_2\text{Cl}_3$

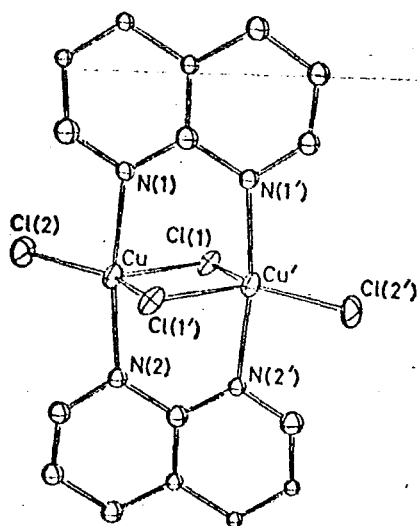


Fig.1.9.- $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{NN})_2$

1.3.5.- COMPUESTOS MIXTOS.

Los compuestos mixtos en que las naftiridinas alternan con otros ligantes han permitido mayor información acerca del comportamiento de este tipo de ligantes heterocíclicos.

Hendricher publicó la síntesis de una serie de compuestos del tipo R_2SnCl_2L , donde R corresponde a diferentes dialquilos y L a la 2,7 dimetil, 1,8 naftiridina; comparándolos con complejos de sistemas heterocíclicos de cuatro y cinco miembros con basicidad similar, en los que no se considera interacción π con el metal central y estableciendo que la ausencia de esta interacción no desestabiliza estos sistemas.²¹

Los compuestos metálicos del grupo VIB con carbonilos y 2,7 dimetil, 1,8,naftiridina²², presentan un raro ejemplo de quelatos de cuatro miembros no estabilizados por cargas iónicas y que por lo tanto ofrece la oportunidad de evaluar el efecto del tamaño del quelato en la coordinación de los compuestos. La fórmula general de este tipo de compuestos es $M(CO)_4$ (diMeNN), en donde M= Cr, Mo y W.

Resulta también muy interesante la serie de compuestos de níquel con fórmula general: $(Ni_2 (NN)_4 X_2) Y$, en donde X= halógeno, NCS^- , NO_3^- ; y Y= PF_6 ó $B(C_6H_5)_4$, en la que el níquel presenta un estado de oxidación de 1.5. En el caso del compuesto $Ni_2(NN)_4 Br_2 B(C_6H_5)_4$, la estructura cristalina mostró una geometría de bipirámide tetragonal (Fig.1.10)^{24,23}

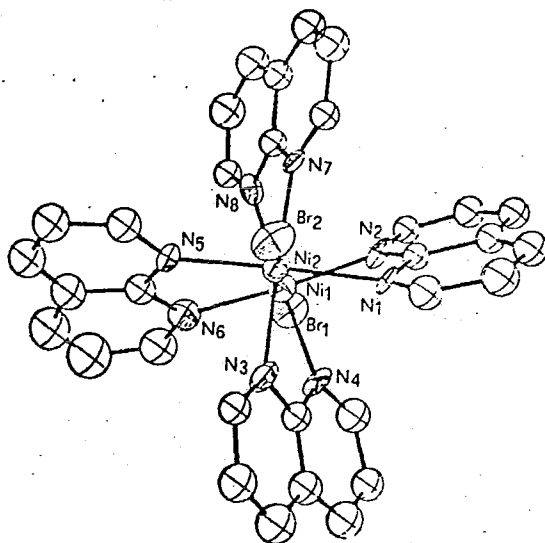


Fig. 1.10.- Estructura cristalina de $[\text{Ni}_2(\text{NN})_4\text{Br}_2]^+$

1.4.- COMPUESTOS CON LANTANIDOS.

Con lantánidos se han sintetizado compuestos del tipo $\text{M}(\text{NN})_6(\text{ClO}_4)_3$ y $\text{M}(\text{NN})_5(\text{ClO}_4)_3$ en donde M= La y Pr para los primeros y Nd y Eu para los segundos. La estructura del perclorato de hexaquis,1,8 naftiridina, praseodimio (III), presenta una geometría icosaédrica con una coordinación de doce. (Fig 1.11).²⁵

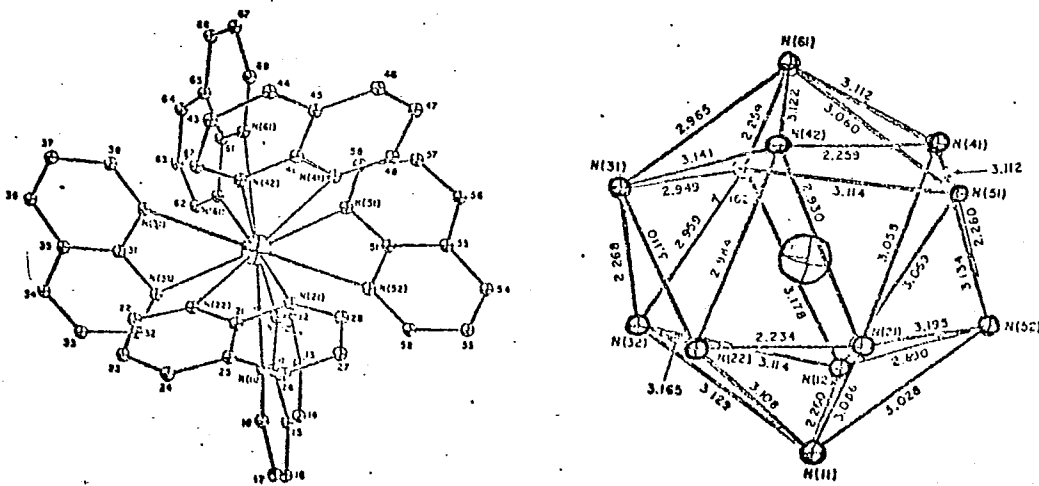


Fig.1.11.- $[\text{Pr}(\text{NN})_6](\text{ClO}_4)_3$

Como se podrá observar, en las investigaciones llevadas a cabo con naftiridina y sus derivados, la única variante en todos los casos son metilos adyacentes al sitio de coordinación siendo su objetivo principal obtener compuestos con altos números de coordinación.

El derivado seleccionado para llevar a cabo este estudio, la 5,7 dimetil,1,8 naftiridin,2 ol posee un grupo hidroxilo en posición adyacente a uno de los nitrógenos naftiridínicos, lo que desde el punto de vista químico resulta interesante ya que el oxígeno puede comportarse como un átomo donador de electrones y por lo tanto con posibilidad de competir con el nitrógeno como sitio de coordinación. Además la presencia de dos sustituyentes con efectos inductivos diferentes, adyacentes a los nitrógenos heterocíclicos, permite suponer la no equivalencia de éstos y plantear la posibilidad de cierta preferencia de uno de los nitrógenos con respecto al otro, como sitio de coordinación; o bien, distorsiones en quelatos debidas a diferencias en las distancias y fuerzas de enlace.

Con objeto de determinar si este ligante favorece algún número de coordinación en especial, o si, como en el caso de las naftiridinas estudiadas hasta la fecha, existen diferentes estructuras y estequiometrías, se utilizaron distintos iones metálicos y diferentes sales de un mismo metal, lo que permitió establecer generalizaciones acerca de la influencia de los aniones y de los metales en el comportamiento de estos compuestos de coordinación.

II.- P A R T E E X P E R I M E N T A L .

2.1. REACTIVOS.

Se utilizó como ligante la 5,7 dimetil,1,8 naftiridin 2 ol (diMe-NN-2-01), grado analítico, distribuido por Aldrich Chem.Co. Ltd con las siguientes especificaciones: pureza 97%, punto de fusión 253-255°C, masa molecular 174.2. (Fig. 2.1)

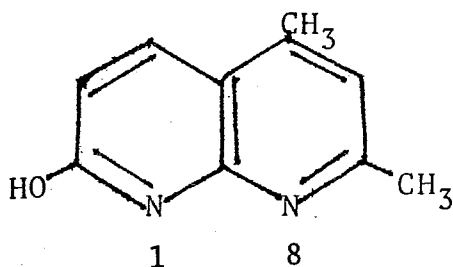


Fig.2.1. (diMe-NN-2-01).

Las sales metálicas y los disolventes también se usaron grado analítico de la marca Merck y Técnica Química, a excepción de los percloratos ,preparados en el laboratorio a partir de ácido perclórico y los carbonatos correspondientes.

2.2. -INSTRUMENTACION.

Los espectros de infrarrojo ($4000-600 \text{ cm}^{-1}$) se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer # 681 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM; en la mayoría de los casos se determinaron en pastilla de bromuro de potasio o bien de yoduro de cesio. La región de $600-200 \text{ cm}^{-1}$ se determinó en un espectrómetro propiedad del Instituto de Investigación de Materiales, UNAM; suspendiendo las muestras en vaselina sólida, colocándolas entre ventanas de polietileno rígido y usando atmósfera de nitrógeno seco para evitar las absorciones de vapor de agua.

Los microanálisis (carbono, nitrógeno e hidrógeno) se determinaron en el Departamento de Microanálisis Orgánico del Imperial College en Londres, en el Laboratorio de Microanálisis Cuantitativo Galbraith en Tennessee, USA y en el Laboratorio Químico del Departamento de Combustibles Fósiles de Cuernavaca, Morelos. La verificación de algunos de ellos se hizo en la División de Estudios Superiores en la Facultad de Química, UNAM.

Los espectros electrónicos se obtuvieron por la técnica de reflectancia difusa en un espectrómetro Cary 14 propiedad de la Universidad Autónoma Metropolitana. Las muestras finamente molidas se colocaron entre dos cubreobjetos y se determinaron en el rango de 400-800 nm. En el caso de compuestos solubles en nitrometano, la región visible (360-850 nm) se determinó en un espectrómetro Baush-Lomb, Spectronic 2000, propiedad del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

El estudio de resonancia paramagnética electrónica se hizo en un espectrofotómetro Varian # 14, del Imperial College, de Londres, operado a las frecuencias de la banda X (alrededor de 9.0 MHz) y de la banda Q (36.0 MHz) a temperatura ambiente. Los valores de g se calcularon con la ecuación $g = T \frac{\nu}{H}$, donde T es una constante con valor de 714.48473 gauss-seg. y que involucra el cociente h/B ($h =$ constante de Planck y B el magnetón de Bohr). ν es la frecuencia de la radiación y H la intensidad del campo magnético.

Los momentos magnéticos a temperatura ambiente se determinaron en la balanza de Gouy instalada en el Instituto de Química, UNAM; con una celda previamente calibrada para determinaciones con pequeñas cantidades de muestra. Todos los momentos

magnéticos fueron calculados usando la ecuación $M_{\text{eff}} = 2.84(X_M T^0)^{1/2}$. Las correcciones diamagnéticas se hicieron utilizando las constantes de Pascal, obteniéndose un valor constante de $-103.13 \times 10^{-6} \text{ (g-at)}^{-1}$ por cada molécula de naftiridina (en la bibliografía se utilizan valores de -86.8 y $-110.00 \times 10^{-6} \text{ (g-at)}^{-1}$ para la 1,8 naftiridina y la 2,7 dimetil 1,8 naftiridina, respectivamente).

La conductancia molar (Λ) con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ en nitrometano se determinaron con un puente de conductancia portátil, modelo CL-5 del Departamento de Química Inorgánica de la División de estudios de Posgrado, UNAM.

Los puntos de fusión se determinaron en el intervalo de 20- 380°C en un aparato Fischer, propiedad del Depto. de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, UNAM.

La determinación de cloruros y bromuros iónicos se hizo utilizando una solución de nitrato de plata 0.1 M. Dado que la prueba se hizo en suspensión acuosa, no se considera concluyente en el análisis de resultados.

2.3. METODO GENERAL DE SINTESIS.

Se describe el método general de síntesis, para posteriormente señalar únicamente las variantes al tratar cada uno de los compuestos obtenidos.

La diMeNN-2-ol es poco soluble en etanol y metanol en frío pero bastante soluble en caliente, muy poco soluble en acetona y acetato de etilo y prácticamente insoluble en agua.

Para la síntesis se eligió alcohol etílico previamente secado, por considerarse un disolvente de bajo poder de disociación y por su efectividad en reacciones similares con naftiridinas.

Se calentó a reflujo durante 15 minutos una solución de una milimol de ligante en 20 cc de alcohol etílico y se le añadió la cantidad estequiométrica necesaria de la sal metálica (relaciones 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4), disuelta previamente en 5 cc del mismo disolvente. Se mantuvo a reflujo con agitación constante un tiempo variable dependiendo del avance de la reacción.

El precipitado que se obtuvo en todos los casos se filtró en caliente, se lavó varias veces con alcohol etílico caliente y en los casos en que la diferencia de solubilidad lo permitió, se suspendió en etanol y nuevamente se llevó a reflujo para eliminar el exceso de ligante. Se filtró, lavó y secó a vacío a 110-120°C.

En el caso de las relaciones 1:4 no se utilizaron las proporciones estequiométricas, sino que se prefirió que la reacción la limitara el ligante orgánico que presenta dificultades para eliminarse, poniéndolo en menor cantidad de lo calculado para la reacción.

2.4. SINTESIS

2.4.1.- PERCLORATO DE TETRAQUIS (5.7 dimetil 1,8 NAFTIRIDIN-2 ol) COBRE (II).

Utilizando 1 milimol de ligante (0.1742 g) y 0,5 milimoles de perclorato de cobre (II) hexahidratado (0.1858 g), la solución originalmente azul de perclorato cambió a verde y a los 30 minutos de reacción se obtuvo un precipitado amarillo que después de 48 hs. se filtró y se lavó de acuerdo al método general. El sólido se secó a vacío a temperatura ambiente durante 4 días antes de iniciar su caracterización. (Relación 1:2).

<u>Análisis:</u>	Calculado :	C, 50.05	;	N, 11.68	H, 4.20
	Encontrado:	C, 49.91	;	N, 11.61	H, 4.12

P. Fusión y Momento magnético: no se determinó.

Solubilidad: Soluble en diclorometano, metanol, nitrometano y dimetil sulfóxido, ligeramente soluble en agua.

Conductancia Molar: $148 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ en solución de nitrometano, lo que corresponde a un electrolito 1:2.

2.4.2.- NITRATO de TETRAQUIS (5,7 dimetil, 1,8 NAFTIRIDIN, 2 ol) COBRE (II).

Durante 3 días se puso a reaccionar 1 milimol de ligante (0.1742 g) con 0.5 milimoles de nitrato de cobre trihidratado (0.1206 g); a las 24 horas se observó la aparición de un precipitado amarillo el cual se lavó, filtró y secó de acuerdo al método general de síntesis. (Relación 1:2)

Análisis:

Calculado:	C, 54.33	; N, 15.84	; H, 4.55
Encontrado:	C, 54.29	; N, 15.64	; H, 4.52

P.de Fusión: Descompone a 200°C.

Solubilidad: Ligeramente soluble en nitrometano, insoluble en dimetil sulfóxido, metanol, diclorometano, acetona y agua.

Conductancia Molar: no fue posible determinarla por su baja solubilidad.

Momento Magnético: 2.03 MB.

2.4.3.- TETRAFLUOROBORATO DE TETRAQUIS (5,7 dimetil, 1,8 NAFTIRIDIN 2 ol) COBALTO (II) ,DIHIDRATADO.

Siguiendo el método general de síntesis se puso a reaccionar 0.6 milimoles de ligante (0.1047 g) con 0.2 milimoles de tetrafluoroborato de cobalto hexahidratado (0.0680 g). Se obtuvo un precipitado azul muy claro el cual después de 5 días de reacción se filtró, lavó y secó a 110°C durante dos días. (Rel. 1:3)

P.de Fusión: 275-280°C. A 270° C se oscurece.

Solubilidad: Insoluble en todos los disolventes empleados.

Bromuros iónicos: Reacción negativa con solución de nitrato de plata.

Momento magnético: 3.23 MB.

2.4.6.- CLORURO de TETRAQUIS (5,7 dimetil,1,8 NAFTIRIDIN ,2 ol) MANGANESO (II) MONOHIDRATADO.

Durante 5 días se puso a reflujo 1 milimol de ligante (0.1742 g) y 0.5 milimoles de cloruro de manganeso tetrahidratado (0.0990 g), no observándose ningún cambio aparente en la solución. Al enfriar la solución y evaporar el solvente a temperatura ambiente se obtuvo un precipitado amarillo pálido, el cuál se filtró, lavó con etanol caliente y secó a 110°C. (Relación 1:2)

<u>Análisis:</u>	Calculado:	C, 57.15	; H, 5.04	; N, 13.33
	Encontrado:	C, 57.50	; H, 5.30	: N, 12.71

P.de Fusión: Funde a temperatura mayor a 380°C. A 250° la sustancia se oscurece, lo que supone su descomposición.

Solubilidad: Insoluble en todos los solventes utilizados.

Cloruros iónicos: Prueba negativa con solución de nitrato de plata.

Momento magnético: 5.94 MB.

2.4.7.- NITRATO de TRIS (5,7 dimetil, 1,8 NAFTIRIDIN 2 ol) NIQUEL (II).

Siguiendo el método general de síntesis se hicieron reaccionar 0.33 milimoles de nitrato de níquel hexahidratado (0.0969 g) con una milimol de ligante (0.1742 g), inmediatamente se formó un precipitado amarillo; la reacción se continuó durante 24 hs. El precipitado se lavó con alcohol etílico caliente y se secó durante dos días. (Relación 1:3).

Análisis: Calculado: C,51.09 ; N,15.89 ; H,4.29

Encontrado: C,53.12 ; N,15.13 H,4.28

P. de Fusión: superior a 380°C, a 265°C empieza a cambiar el color amarillo a café, lo que permite suponer su descomposición.

Solubilidad: Insoluble en agua, dimetil sulfóxido, nitrometano, diclorometano, metanol y acetona.

Momento Magnético: 3.35 MB

2.4.8.- NITRATO DE TRIS (5,7 dimetil 1,8 NAFTIRIDN,2 o1.) COBALTO (II).

Utilizando 1 milimol de ligante (0.1742 g) y 0.33 milimoles de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (0.0970 g) se obtuvo a los 30 minutos de reacción un precipitado rosa. Después de 24 horas el compuesto se lavó, se filtró y se secó de acuerdo al método general. (Relación 1:3)

Análisis: Calculado: C,51.07 N;15.88 H,4.29

Encontrado: C,50.72 N,15.14 H,4.16

P.de fusión: superior a 380°, a 250° C el color rosa cambia a café rojizo.

Solubilidad: Insoluble en todos los solventes usados, excepto en dimetil sulfóxido en que es ligeramente soluble.

Momento Magnético: 4.75 MB.

2.4.9.- CLORURO DE TRIS (5,7 dimetil,1,8 NAFTIRIDIN,2 o1) NIQUEL (II)

El compuesto se preparó utilizando 0.6 milimoles de ligante (0.1045 g) y 0.2 milimoles de cloruro de níquel hexahidratado (0.0475 g). Media hora después de iniciada la reacción se observó la aparición de un precipitado amarillo, el cual después de un reflujo de 3 días, se filtró, se lavó con alcohol etílico caliente y se secó a 110°C. (Relación 1:3)

2.4.11.- CLORURO de DICLORO, BIS (5,7 dimetil 1,8 NAFTIRIDIN 2 o1) FIERRO (III).

Utilizando 0.5 milimoles de ligante (0.0872 g) y 0.25 milimoles de cloruro de fierro (III) hexahidratado, se llevó a cabo la reacción siguiendo el método general de síntesis. A las 24 horas se observó la aparición de un precipitado rojo, continuando el reflujo durante 3 días para completar la reacción. El precipitado se filtró, lavó y secó a 110°C. (Relación 1:2).

Análisis: Calculado : C,47.05 ; N,10.97 ; H,3.95
 Encontrado: C,46.72 ; N,10.55 ; H,3.99

P.de Fusión: superior a 380°C cambiando el color de rojo a gris.

Solubilidad: Soluble en nitrometano y dimetil sulfóxido, cambia el color de rojo a amarillo.

Conductancia molar: 102 ohm⁻¹cm²mol⁻¹ en nitrometano, lo que corresponde a un electrolito 1:1.

Momento Magnético: 5.85 MB.

2.4.12.- DICLORO BIS (5,7 dimetil 1,8 NAFTIRIDIN 2 o1.) COBRE (II).

Durante una semana se puso a reaccionar una milimol de ligante (0.1742 g) con 0.5 milimoles de cloruro de cobre (II) dihidratado, sin observarse ningún cambio aparente. Al dejarse evaporar el solvente a temperatura ambiente se observan cristales verdes que por análisis revelan un porcentaje muy grande de ligante. Si en vez de evaporar a temperatura ambiente, la solución se concentra a ebullición hasta tener un volumen de 2 o 3 ml y se añade bruscamente alcohol etílico frío, aparece un precipitado morado el cuál se lavó con alcohol etílico y se secó a 110°C. (Relación 1:2)

El compuesto es estable a temperatura ambiente pero si se pone nuevamente a reflujo en etanol caliente con objeto de purificarlo y recristalizarlo, solamente se obtienen cristales verdes similares a los descritos con anterioridad y no el sólido morado. En las paredes del vaso de precipitados se observó un precipitado amarillo brillante que no fue posible aislar ya que al añadir alcohol desaparece.

Para el compuesto morado:

Análisis: Calculado: C,49.75 ; N,11.60 ; H,4.18
 Encontrado: C,49.62 ; N,11.49 ; H,4.13

P.de Fusión: 210-212 °C, cambió de color morado a amarillo a 195°C.

Solubilidad: Bastante soluble en nitrometano y dimetil sulfóxido dando una solución de color amarillo verdoso.

Conductancia molar: 18 ohm⁻¹cm²mol⁻¹ en nitrometano, lo que corresponde a un no electrolito.

Momento magnético: 1.68 MB.

2.4.13.- BROMURO DE (5,7 dimetil,1,8 NAFTIRIDIN,2 ol)COBRE (II).

La solución café de bromuro de cobre (0.3 milimoles, 0.0670 g) reaccionó después de cuatro días de reflujo con 0.6 milimoles de ligante (0.1047 g), formándose un precipitado amarillo y desapareciendo completamente el color café original. El compuesto obtenido se trató en forma similar a los anteriores.

Análisis: Calculado: C, 30.21 ; N,7.04 ; H,2.54
 Encontrado: C, 29.09 ; N,6.32 ; H,2.34

P.de Fusión: a 150°C empieza a descomponer.

Solubilidad: Insoluble en todos los solventes utilizados.

Momento magnético: 1.59 MB.

2.4.14.- M BIS ACETATO, M BIS(5,7 dimetil 1.8 NAFTIRIDINATO)de COBRE (II).

Se utilizaron una milimol de acetato de cobre monohidratado (0.1997 g) y una milimol (0.1742 g) de ligante previamente disueltos en etanol. A las 24 horas se obtuvo un precipitado azul oscuro que se lavó, filtró y secó de acuerdo al método general de síntesis. (Relación 1:1).

Análisis: Calculado: C,48.75 ; N,9.48 ; H,4.09
 Encontrado: C,48.54 ; N,9.40 ; H,4.00

P.de Fusión: Superior a 380°C, cambió de color a amarillo.

Solubilidad: Regularmente soluble en metanol y nitrometano dando lugar a una solución verde; en dimetil sulfóxido es ligeramente soluble y la solución permanece azul.

Conductividad molar: $4 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ en nitrometano, lo que corresponde a un no electrolito.

Momento magnético: 1.42 MB.

2.4.15.- DICLORURO DE BIS (5.7 dimetil,1,8 NAFTIRIDINATO) de CADMIO (II) DIHIDRATADO.

Se obtuvo un precipitado al hacer reaccionar 0.5 milimoles (0.0871 g) de ligante con 0.25 milimoles (0.0571 g) de cloruro de cadmio dihidratado. El producto se filtró, lavó y secó de acuerdo al método general. (Relación 1:2).

Análisis: Calculado: C, 35.41 N, 8.26 H, 3.27
 Encontrado: C, 36.04 N, 8.29 H, 4.14

P.de Fusión: Superior a 380°C , a 345° se oscurece el compuesto, lo que supone una descomposición.

Solubilidad: Muy soluble en agua, poco soluble en metanol, dimetil sulfóxido y nitrometano.

Conductividad molar: En agua deionizada presenta una conductividad de $342 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ que corresponde a un electrolito 3:1.

III.- RESULTADOS Y DISCUSION.

3.0.- INTRODUCCION.

Con objeto de facilitar la discusión los compuestos se agruparon de acuerdo con la estequiometría que se obtuvo a partir del análisis elemental, señalando diferencias y similitudes entre ellos y proponiéndose algunas estructuras en base a una interpretación global de los resultados experimentales. (Tabla I).

En espectroscopía infrarroja se puso especial interés en asignar las bandas características del hidroxilo exocíclico, considerando que cambios drásticos en las posiciones de estas bandas proporcionaría información acerca de su influencia en los sitios de coordinación. En la literatura ^{26, 27}, se le asigna una banda muy ancha a $3000-3300\text{ cm}^{-1}$ debida a las vibraciones longitudinales O-H, una banda ancha cerca de 650 cm^{-1} debida a las vibraciones de deformación del hidroxilo fuera del plano, una banda de intensidad media entre $1330-1390\text{ cm}^{-1}$ debida a las vibraciones de deformación en el plano y una última vibración entre $1180-1260\text{ cm}^{-1}$ muy intensa, debida a las vibraciones longitudinales de la unión C-O. En el caso específico de la (diMe-NN-2-O), las regiones de 650 y 1390 cm^{-1} se sobreponen con vibraciones del anillo por lo que se dió mayor importancia a las otras dos que aparecen a 3050 y 1200 cm^{-1} (Fig. 3.1).

Se seleccionaron las bandas del ligante que cambian con el acomplejamiento, en especial la región entre $700-950\text{ cm}^{-1}$ considerada por algunos autores ²⁰ como especialmente sensible a la geometría y modo de coordinación de los nitrógenos naftiridínicos. Hendricker y colaboradores ^{3,5,11} en esta región asignan vibraciones C-H fuera del plano y vibraciones de alargamiento del esqueleto aromático, Emerson ²⁰ postula que

TABLA I.- ANALISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FISICAS. (L= DiMe-NN-2 ol).

Compuesto	%C	%N	%H	$M_{\text{eff.}}(\text{MB})$	Color	$\wedge_{(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})}$
$\text{CoL}_4(\text{BF}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	C: 49.77	11.60	4.59	4.08	azul	
	E: 48.49	11.45	4.33			
$\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2$	C: 50.05	11.68	4.20	--	amarillo	148
	E: 49.91	11.61	4.12			
$\text{CuL}_4(\text{NO}_3)_2$	C: 54.33	15.84	4.55	2.03	amarillo	
	E: 54.29	15.64	4.52			
CoL_4Br_2	C: 52.21	12.18	4.38	4.85	rosa	
	E: 52.15	12.28	4.34			
NiL_4Br_2	C: 52.44	12.24	4.40	3.23	amarillo	
	E: 51.89	12.07	4.61			
$\text{MnL}_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	C: 57.15	13.33	5.04	5.94	amarillo	
	E: 57.50	12.71	5.30			
$\text{CoL}_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C: 52.34	12.21	4.98	4.80	azul	74
	E: 52.65	12.39	5.09			
$\text{CoL}_3(\text{NO}_3)_2$	C: 51.07	15.88	4.29	4.75	rosa	
	E: 50.72	15.14	4.16			
$\text{NiL}_3(\text{NO}_3)_2$	C: 51.09	15.89	4.29	3.35	amarillo	
	E: 53.12	15.13	4.28			
NiL_3Cl_2	C: 55.25	12.89	4.64	2.84	amarillo	
	E: 55.41	12.75	4.92			
FeL_2Cl_3	C: 47.05	10.97	3.95	5.85	rojo	102
	E: 46.72	10.55	3.99			
CuL_2Cl_2	C: 49.75	11.60	4.18	1.68	morado	18
	E: 49.62	11.49	4.13			
$(\text{CuLBr}_2)_2$	C: 30.21	7.04	2.54	1.59	amarillo	
	E: 29.09	6.32	2.34			
$(\text{Cu}(\text{L}^-)\text{Ac})_2$	C: 48.75	9.48	4.09	1.42	azul	4
	E: 48.54	9.40	4.00			
$(\text{Cd}(\text{L}^-)\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C: 35.41	8.26	3.27	--	blanco	342
	E: 36.04	8.29	4.14			

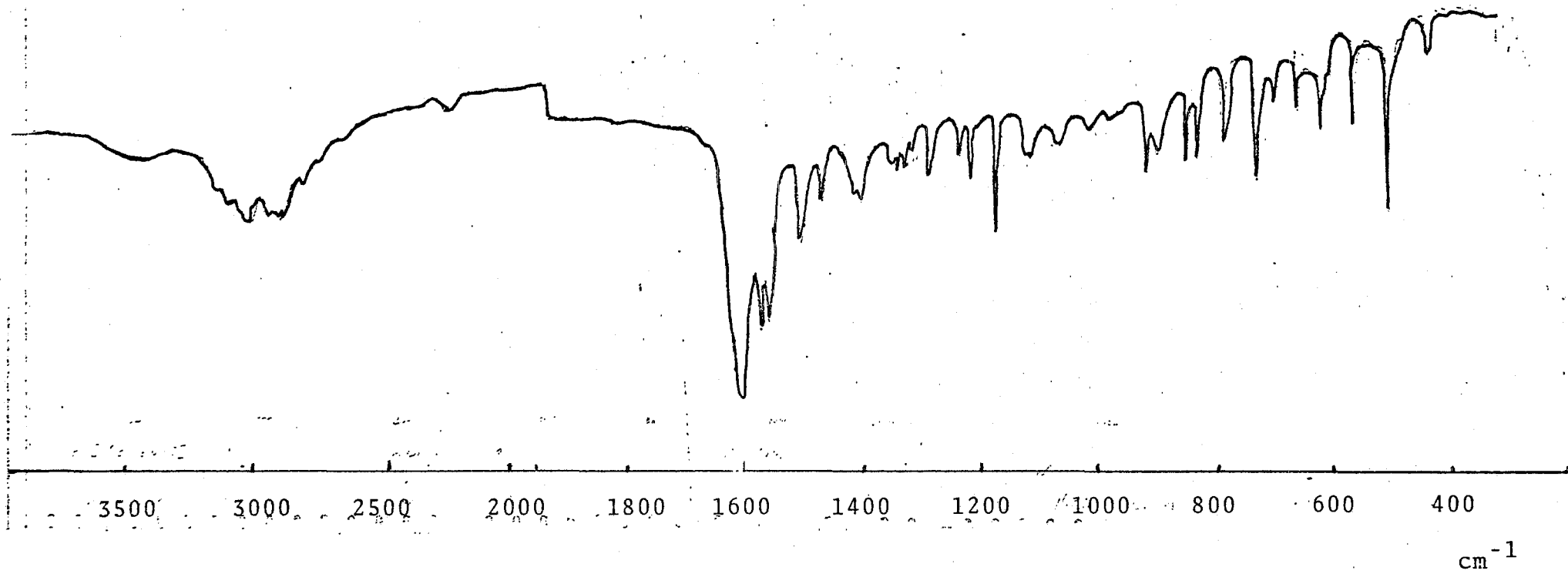


Fig. 3.1.- Espectro IR de (diMe-NN-2-ol).

cuando los compuestos tienen un modo de coordinación similar, el espectro en esta región es usualmente muy parecido entre ellos, ya que estos modos de vibración se afectan significativamente por las restricciones geométricas. Utilizando este método empírico², es posible predecir ciertas propiedades estructurales para los compuestos. En esta región de 700-950 cm^{-1} el ligante presenta cuatro bandas muy similares en intensidad a 930, 860, 840 y 790 cm^{-1} , una banda menos definida y menos intensa a 910 cm^{-1} y una un poco más intensa que todas las anteriores a 735 cm^{-1} .

Se identificaron también las vibraciones fundamentales de los aniones involucrados (nitratos, percloratos, cloruros y tetrafluoroboratos). En la región de 500-200 cm^{-1} se observó en todos los compuestos la aparición de una banda a 290 cm^{-1} que no existía en el ligante libre y que se atribuyó a la activación de un modo vibracional.

Por medio de la espectroscopía electrónica se determinaron las posiciones de las bandas y se relacionaron con las posibles transiciones d-d, utilizando los diagramas de correlación correspondientes.²⁸ (Tabla II).

En general las transiciones d-d para cobre (II) en cualquier geometría se esperan entre 600-900 nanómetros, con desdoblamiento debidos tanto al efecto de distorsión de Jahn Teller como a las interacciones de los ligantes.²⁹

Para cobalto (II) octaédrico se esperan dos regiones principales de absorción, una banda cerca de 8 000-10 000 cm^{-1} asignada a la transición $4T_{2g} \leftarrow 4T_{1g}$ (V_1) y una banda múltiple observable en la región visible cerca de 20 000 cm^{-1} que corresponde a la transición $4T_{1g}(P) \leftarrow 4T_{1g}$ (V_3), mezclada con transiciones prohibidas de espín del estado de doblete, derivadas principalmente de los términos $2G$ y $2H$ del ión libre.²⁹

TABLA II

Bandas de absorción en Reflectancia Difusa.

Intervalo : 400- 800 nm.

$\text{CoL}_4(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	490 nm (20408 cm^{-1})	578 (17301) _h	710 (14084) _h
$\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2$	633 nm (15797 cm^{-1})		
$\text{CuL}_4(\text{NO}_3)_2$	752 nm (13298 cm^{-1})		
CoL_4Br_2	535 nm (18667 cm^{-1})		
NiL_4Br_2	430 nm (23255 cm^{-1})	800 (12500)	
$\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	650 nm (15385 cm^{-1})		
$\text{CoL}_3(\text{NO}_3)_2$	480 nm (20833 cm^{-1})	640 (15627) _h	
$\text{NiL}_3(\text{NO}_3)_2$	730 nm (13699 cm^{-1})		
NiL_3Cl_2	733 nm (13642 cm^{-1})		
CuL_2Cl_2	500 nm (20000 cm^{-1})	670 (14925)	
$(\text{CuLBr}_2)_2$	751 nm (13313 cm^{-1})		
$(\text{Cu}(\text{L}^-)\text{Ac})_2$	600 nm (16600 cm^{-1})		

Donde L= DiMe-NN-2-ol y L^- = DiMe-NN-2 O^- .

La transición ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ (ν_2) normalmente no se observa ya que son señales muy débiles.

Para cobalto (II) tetraédrico se esperan dos transiciones: ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ (ν_2) y ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ (ν_3), en el cercano infrarrojo y la región visible respectivamente, ya que la transición ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ no es observable. 29.

Para níquel (II) octaédrico se espera un espectro con tres transiciones permitidas: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (ν_1), ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (ν_2) y ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ (ν_3), en las regiones de 7000-13000 11000-20000 y 19000-27000 cm^{-1} . 29

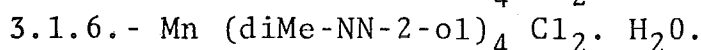
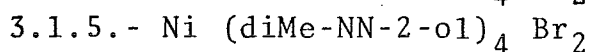
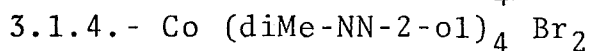
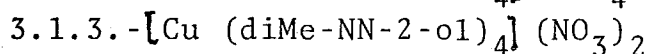
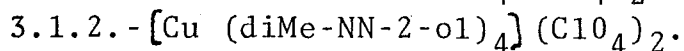
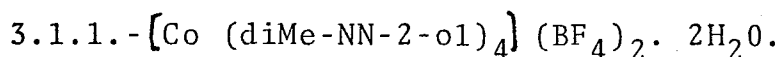
Sin embargo, debido a las limitaciones del aparato (400-800 nanómetros), solo fue posible identificar las transiciones que aparecen en esta región del visible.

Para los compuestos de cobre se utilizó la técnica de resonancia paramagnética electrónica a temperatura ambiente por lo que solo fue posible obtener los factores g y no datos adicionales de estructura hiperfina. Los valores de g en el caso del cobre (II) varían entre 2.05 y 2.52 y permiten mediante la comparación entre ellos y la forma de la curva, diferenciar estructuras octaédricas con distorsiones tetragonales u ortorrómbicas, así como distinguir entre una estructura monomérica y una polimérica. ³⁰

Los momentos magnéticos para fierro (III) de alto espín se esperan a 5.9 MB; los de cobalto (II) entre 4.7 y 5.2 dependiendo de la geometría; los de níquel octaédricos entre 2.9-3.4 MB y los compuestos de cobre (II) en el intervalo de 1.75-2.2 MB.

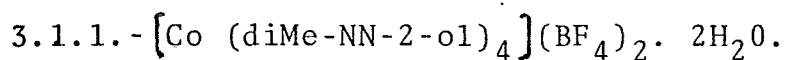
3.1.- COMPUESTOS CON ESTEQUIOMETRIA 1 : 4.

Con esta estequiometría se obtuvieron los siguientes compuestos:



En todos los casos las bandas a 3050 y 1200 cm^{-1} , en el espectro infrarrojo, correspondientes a las vibraciones de los hidroxilos exocíclicos se conservan, lo cual permite suponer que éste no participa en la coordinación.

En la región de $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ todos los espectros presentan el mismo patrón, desapareciendo un doblete que tiene el ligante libre a 1630 cm^{-1} y dando una banda más simple. En todos los casos se observa también un corrimiento a mayor energía de la banda a 1150 cm^{-1} atribuida a vibraciones C-CH₃.



Este compuesto resultó insoluble lo cual impidió efectuar medidas de conductividad para comprobar que los tetrafluoroboratos no estuvieran coordinados, sin embargo el espectro infrarrojo presentó una banda intensa a 1080 cm^{-1} característica de tetrafluoroborato iónico (Fig.3.2). En la región de $700-950 \text{ cm}^{-1}$ desaparece la banda a 910 , la de 860

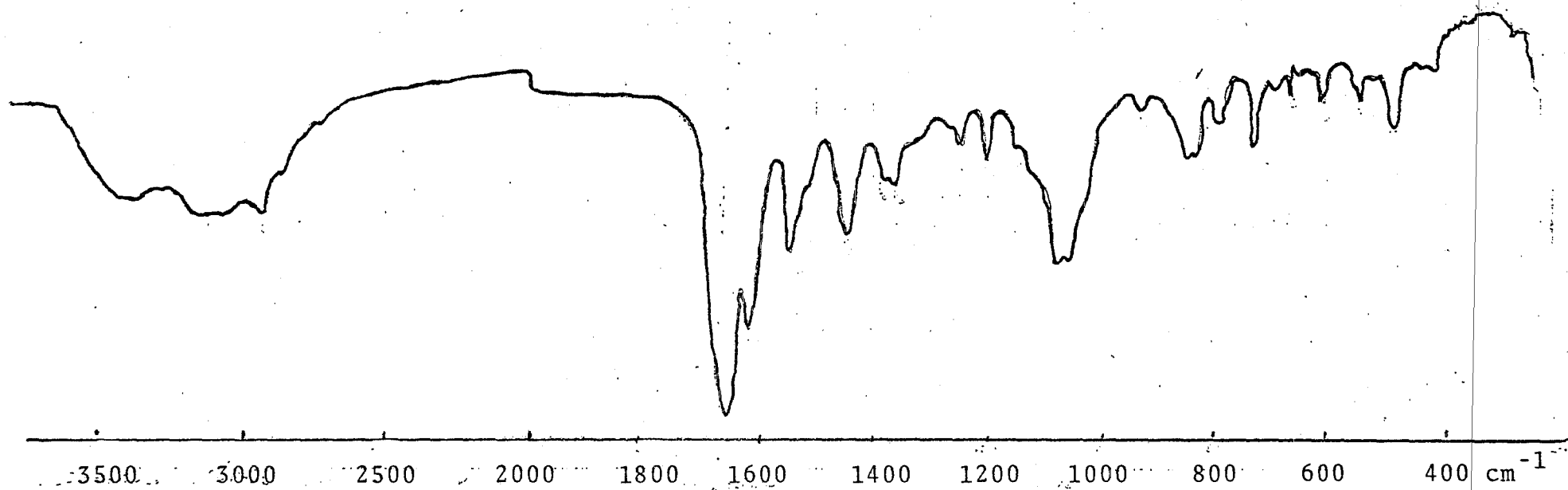


Fig. 3.2.- Espectro IR de $[\text{Co} (\text{diMe-NN-2-ol})_4] (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

y 840 cm^{-1} se funden en una sola muy ancha y la de 790 se ensancha y desdobra. Este comportamiento es similar en todos los compuestos en que se supone un número de coordinación de cuatro, como se discutirá más adelante.

En la región del visible, este compuesto azul en lugar de una sola banda que se esperaría en el caso de una geometría tetraédrica regular, correspondiente a la transición V_3 , presentó un desdoblamiento en dos máximos a $20\ 408\text{ cm}^{-1}$ y $17\ 301\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.3), lo cuál sería de esperarse si el compuesto tiende hacia una estructura plana. El momento magnético de 4.6 MB concuerda con lo esperado para un cobalto (II).

Lo anterior permite suponer para este compuesto una estructura tetraédrica distorsionada, en la cual las cuatro naftiridinas estén coordinadas por uno de los nitrógenos.

3.1.2. - $\left[\text{Cu} (\text{diMe-NN-2-ol})_4 \right] (\text{ClO}_4)_2$.

33

El compuesto resultó ser un electrolito 2:1 lo que nos habla de una especie iónica en que los percloratos no se encuentran coordinados y esto coincide con la presencia en el espectro infrarrojo de una banda muy intensa a 1100 cm^{-1} y otra de intensidad media a 625 cm^{-1} , consideradas como absorciones típicas para las vibraciones asimétricas de alargamiento y de deformación respectivamente para el anión perclorato iónico (Td)^{34, 35} (Fig. 3.4).

La región de $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ es muy similar a la del compuesto con tetrafluoroborato de cobalto, desaparece la banda a 910 cm^{-1} , ensanchándose la banda a 860 cm^{-1} . y la de 790 se desdobra..

En espectroscopía electrónica se obtiene un espec-

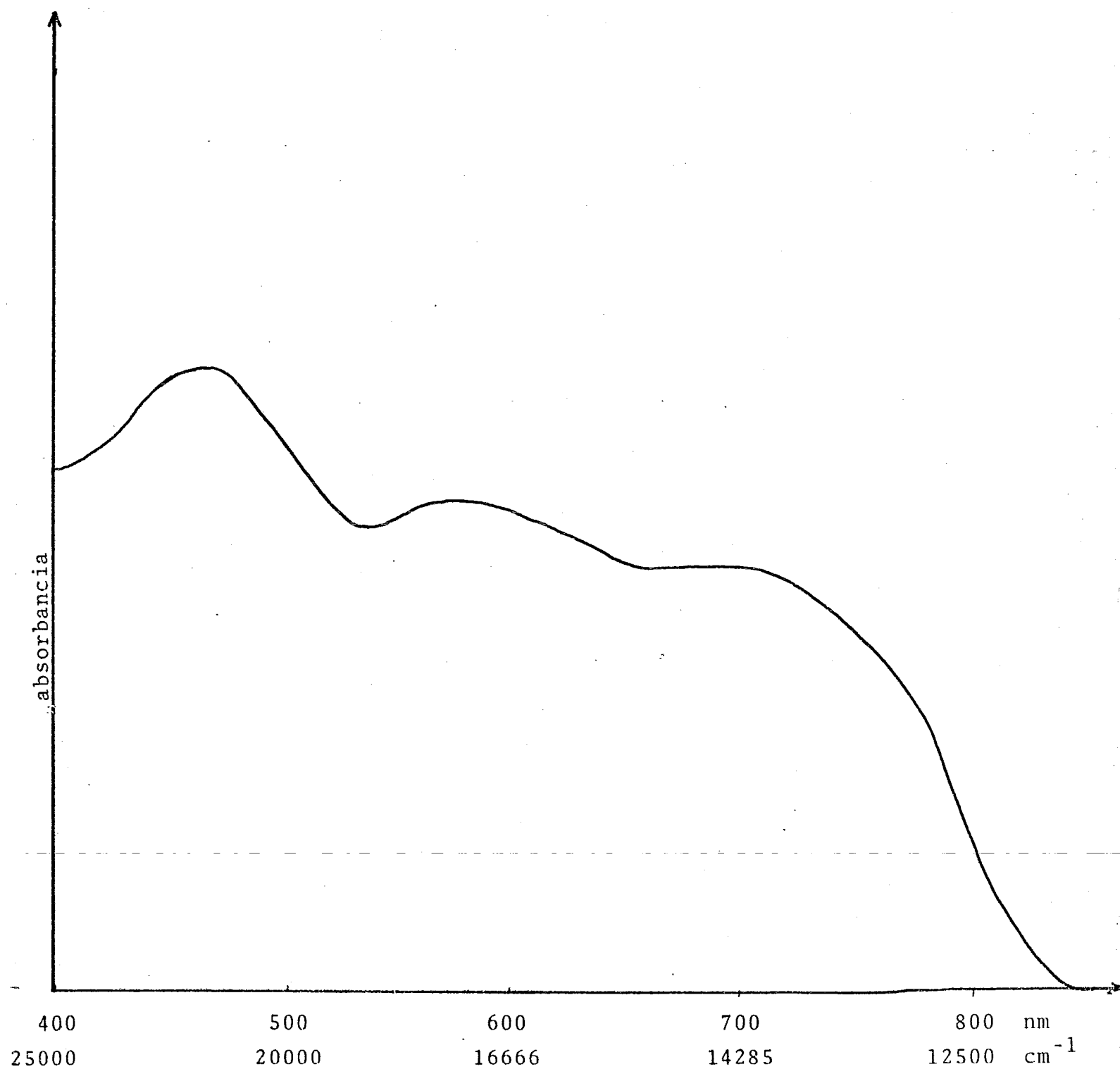


Fig.3.3.- Espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fig. 3.4.- Espectro IR de $[\text{Cu} (\text{diMe-NN-2-ol})_4] (\text{ClO}_4)_2$.

tro característico de compuestos de cobre (II) cuadrados planos ³⁶, con una banda ancha centrada a $15\ 797\ \text{cm}^{-1}$, energía un poco mayor de lo esperado en estos casos y lo que permite suponer cierta distorsión en el compuesto.

Se propone una geometría cuadrado plana para el compuesto, con 4 naftiridinas coordinadas por uno solo de los nitrógenos..

3.1.3.- [Cu (diMe-NN-2-01)₄] (NO₃)₂.

El compuesto es insoluble lo que impidió determinar ³⁵ su conductividad; sin embargo en infrarrojo aparece una banda intensa característica de nitrato iónico a $1390\ \text{cm}^{-1}$ y se esperaría otra de intensidad media a $810\ \text{cm}^{-1}$, misma que no es posible asignar claramente ya que en esta región aparecen modos de vibración del anillo naftiridínico.³² En la región de $1700\text{-}1800\ \text{cm}^{-1}$ no se observa ninguna señal, lo que indica que no hay nitratos coordinados ^{17,27,35}, al igual que en $1030\ \text{cm}^{-1}$ donde también se esperaría una banda intensa y únicamente se observa un corrimiento de la banda a $1035\ \text{cm}^{-1}$ que ya existía en el ligante ($1022\ \text{cm}^{-1}$) (fig.3.5).

En la región de $700\text{-}950\ \text{cm}^{-1}$, el espectro infrarrojo es similar a los descritos antes, desaparece la banda a $910\ \text{cm}^{-1}$ y las dos bandas muy definidas a 860 y $840\ \text{cm}^{-1}$ se convierten en una banda ancha entre $870\text{-}840\ \text{cm}^{-1}$ y la banda a 790 se desdobra.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica aunque poco resuelto por la escasez de muestra, permitió establecer que el compuesto es un monómero con distorsiones de

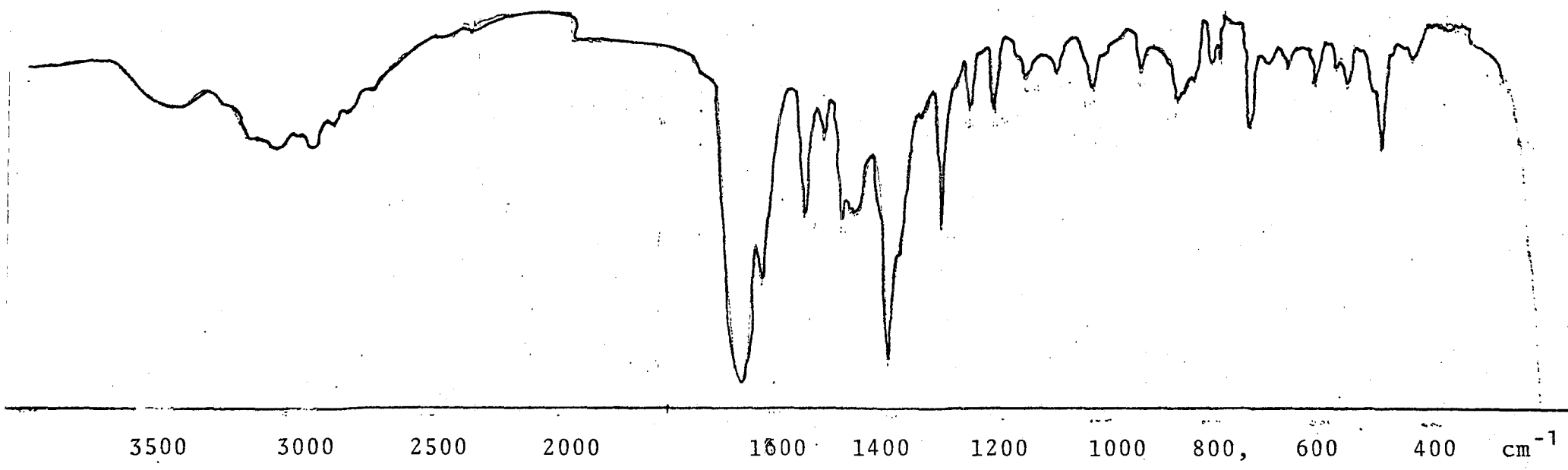


Fig. 3.5.- Espectro IR de $[\text{Cu} (\text{diMe-NN-2-ol})_4] (\text{NO}_3)_2$.

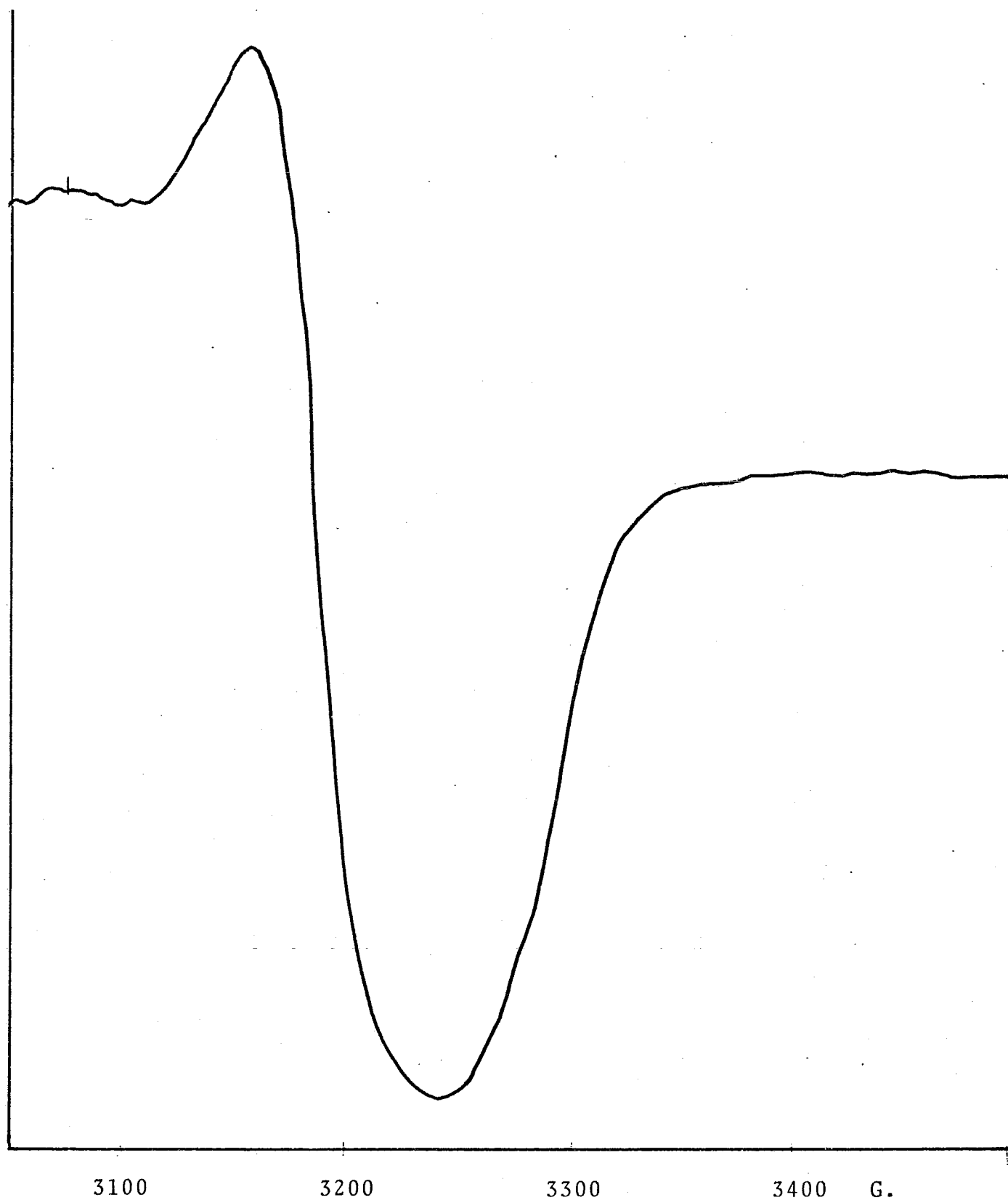


Fig.3.6.-Espectro de rpe de $[\text{Cu}(\text{diMe-NN-2-ol})_4](\text{NO}_3)_2$.

tipo axial y con valores de $g_1 = 2.21$ y $g_2 = 2.12$. (Fig.3.6)

En reflectancia difusa la posición de la banda a menor energía de lo esperado³⁶, $13\,298\text{ cm}^{-1}$, permite suponer que este compuesto tiene una estructura tetraédrica distorsionada. El momento magnético de 1.83 concuerda con lo esperado para un cobre (II), con un solo electrón desapareado y sin aparentes interacciones metal-metal. (Fig. 3.7)

Como en los casos anteriores se propone una estructura en que las 4 naftiridina estén coordinadas por uno de los nitrógenos al cobre dentro de una geometría tetraédrica distorsionada.

3.1.4.- Co (diMe-NN-2-O1)₄ Br₂

En espectroscopía infrarroja, se observa un aumento considerable en la banda de 910 cm^{-1} , a diferencia de los 3 compuestos discutidos con anterioridad; desaparece la banda a 840 cm^{-1} y se conserva con la misma intensidad la de 860 cm^{-1} (Fig.3.8). Este aumento en la intensidad de la banda se asocia con geometrías octaédricas como podrá observarse al analizar los resultados en forma global. Dadas las limitaciones del aparato no fue posible determinar las vibraciones correspondientes a cobalto-bromo.

El espectro electrónico del compuesto de color rosa (Fig. 3.9) es típico de una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. Aparece una banda en $18\,667\text{ cm}^{-1}$ asociada a la

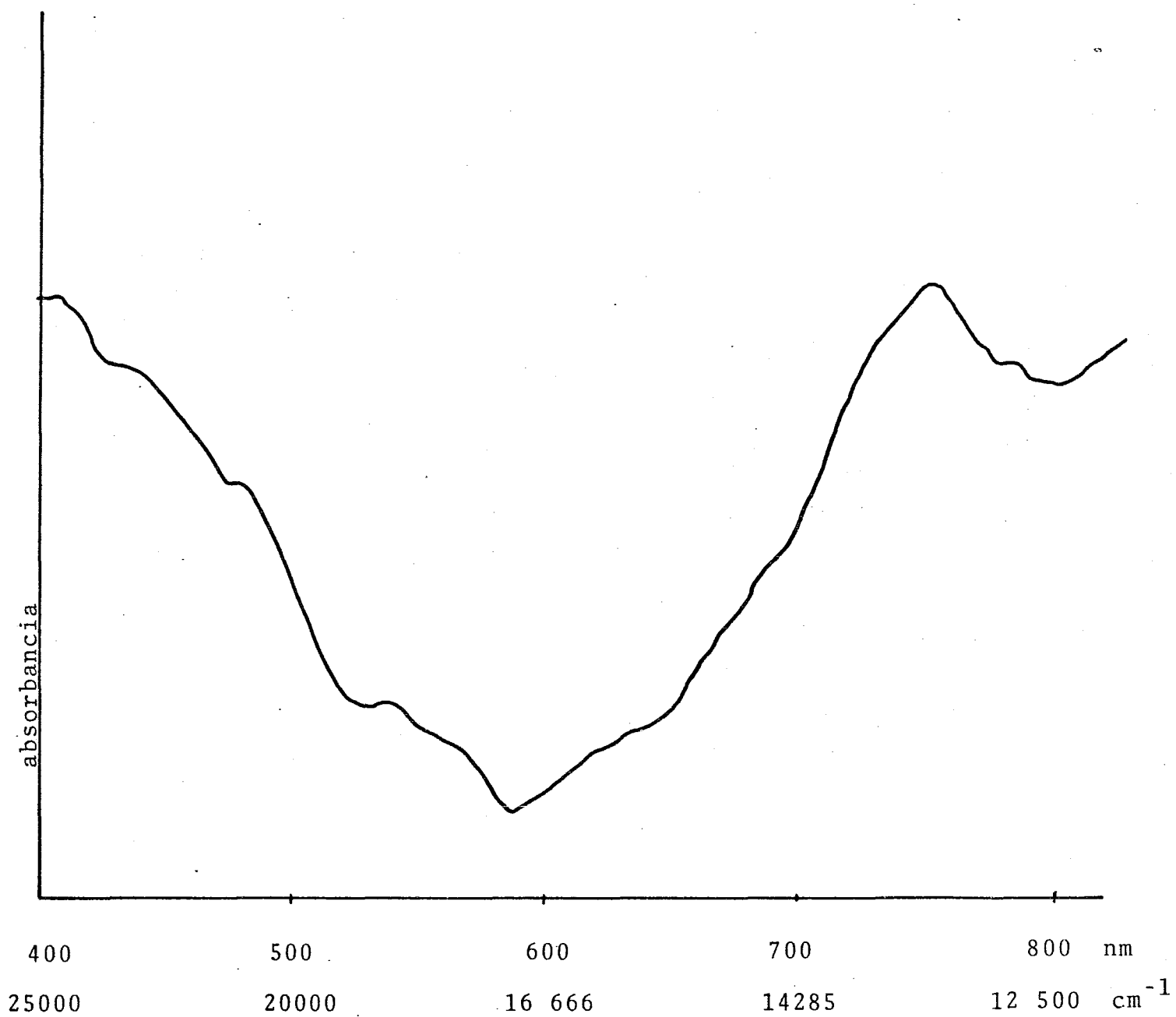


Fig.3.7.-Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{diMe-NN-2-ol})_4](\text{NO}_3)_2$.

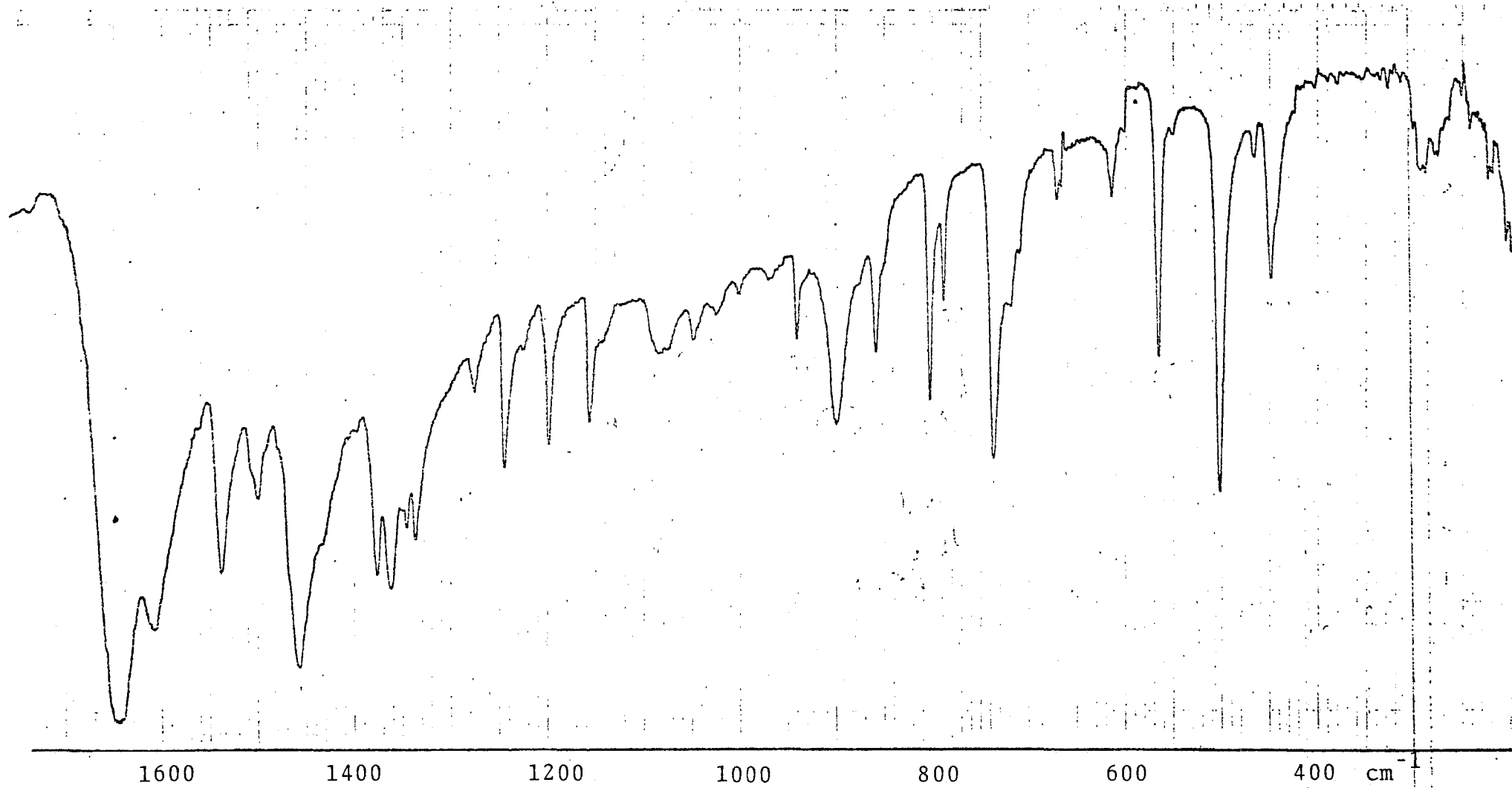


Fig.3.8.- Espectro IR de $\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4\text{Br}_2$.

tercera transición (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$), ligeramente desplazada^{29,36} a menor energía de lo esperado., sugiriendo que se trata de un ligante de campo débil. El momento magnético de 4.85 MB, coincide con lo esperado para un cobalto (II) octaédrico.

Con esta información se propuso una estructura octaédrica con 4 naftiridinas monocoordinadas y dos bromos en las posiciones restantes sin poder establecer las posiciones relativas de los bromos con respecto a las naftiridinas.

3.1.5.- Ni (diMe-NN-2-ol)₄ Br₂.

Como en el caso anterior, el compuesto resultó insoluble y la prueba para bromuros iónicos fue negativa. El espectro infrarrojo es prácticamente igual al de bromuro de tetraquis, 5,7 dimetil,1,8 naftiridin 2,01, cobalto (II) por lo que se supone una estructura similar a la propuesta para éste.

El momento magnético de 3.25 corresponde a lo esperado para una geometría octaédrica³¹ y concuerda con las dos bandas que se obtuvieron en la región del visible a 23 255 y 12 500 cm^{-1} , que corresponden a las transiciones ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ respectivamente.. Desplazadas a menor energía de las encontrada en el hexaacuo complejo de níquel (25 000 y 14 000 cm^{-1} respectivamente). (Fig. 3.10)

La proposición es similar a la anterior, con 4 naftiridinas y dos bromos dentro de una geometría octaédrica.

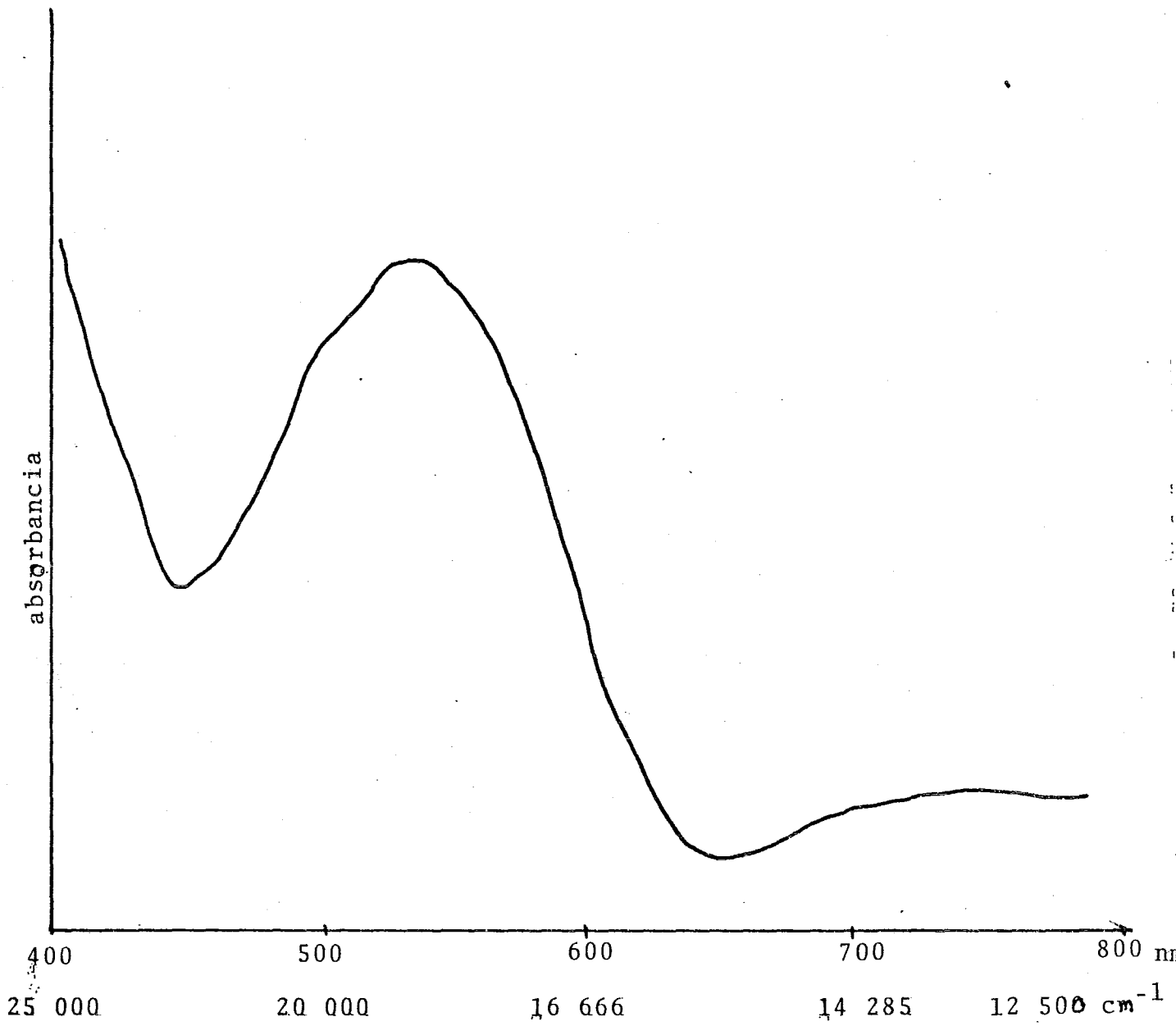


Fig.3.9.-Espectro electrónico de $\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4\text{Br}_2$.

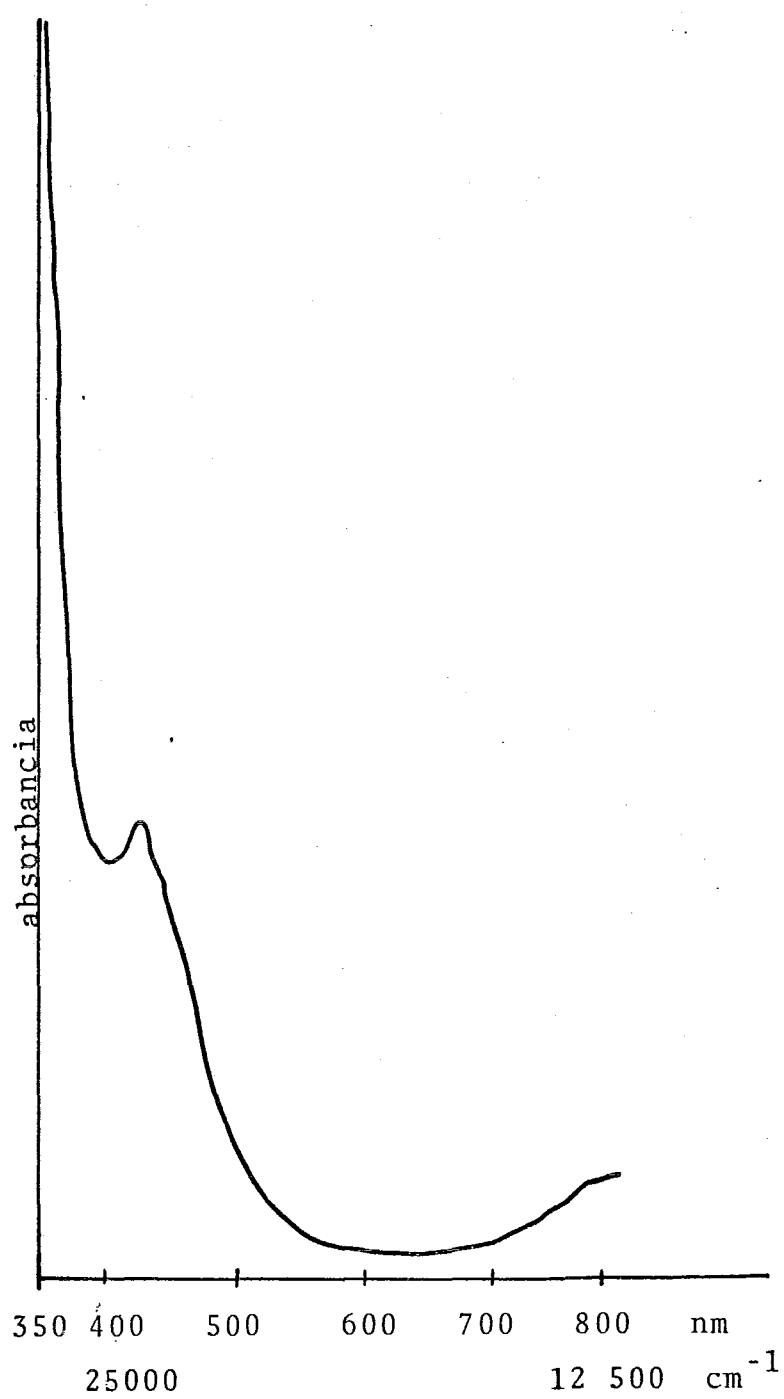


Fig. 3.10. Espectro electrónico de $\text{Ni}(\text{diMe-NN-2-ol})_4\text{Br}_2$.

3.1.6.- Mn (diMe-NN-2-ol)₄ Cl₂ · H₂O .

El hecho de que el compuesto sea insoluble en los disolventes utilizados, impidió medir su conductividad y establecer si los cloros están en forma iónica o coordinados al metal.

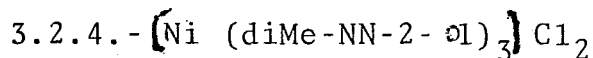
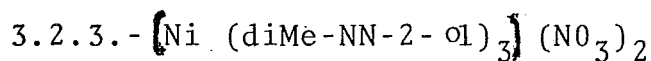
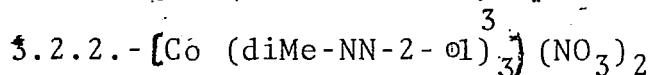
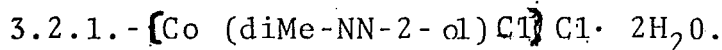
En Infrarrojo la banda a 910 cm^{-1} se desplaza un poco a menor energía y aumenta en intensidad como en los casos de los bromuros, el espectro es similar al de éstos por lo que se consideró una geometría octaédrica como posibilidad para este compuesto.

En reflectancia difusa no aparecen bandas en la región del visible como es de esperarse para un manganeso (II) en campo débil donde todas las transiciones se consideran prohibidas. El momento magnético de 5.9 permite reforzar la hipótesis de que el compuesto es de espín alto. Además el color extremadamente pálido es característico en este tipo de estructuras.

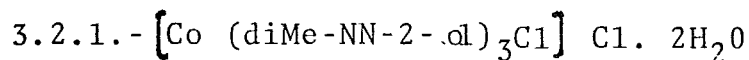
Con la evidencia que se tiene, se propone una estructura octaédrica con 4 naftiridinas y los dos cloros coordinados al metal, sin poder precisar las posiciones relativas de los sustituyentes.

3.2.- COMPUESTOS CON ESTEQUIOMETRIA 1:3.

Con esta estequiometría se obtuvieron los siguientes compuestos:



Como en los casos de estequiometría 1:4, no se observa ninguna modificación en las vibraciones correspondientes a los hidroxilos exocíclicos (3050 y 1200 cm^{-1}).



El hecho de que el compuesto sea un electrolito 1:1 permite suponer que uno de los cloros está en forma iónica y el otro coordinado al metal.

En infrarrojo se observó la disminución en la intensidad de las bandas entre $910-840 \text{ cm}^{-1}$, presentándose como una sola banda ancha con dos desdoblamientos; la banda a 790 cm^{-1} se desdobra y aunque el espectro es más complejo que los obtenidos para los compuestos tetraquis con número de coordinación de cuatro, sin embargo presenta cierta similitud con ellos. No hay indicios de agua coordinada en la región de lejano infrarrojo y únicamente se observa la banda a 285 cm^{-1} asignada como una activación en los modos vibracionales de la naftiridina. (Fig. 3.11)

El espectro de reflectancia difusa mostró una banda intensa correspondiente a una típica estructura tetraédrica a 15385 cm^{-1} (${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$) asociada a la tercera transición ($\sqrt{3}$)²⁹ (Fig. 3.12-13.). El momento magnético de 4.18 MB

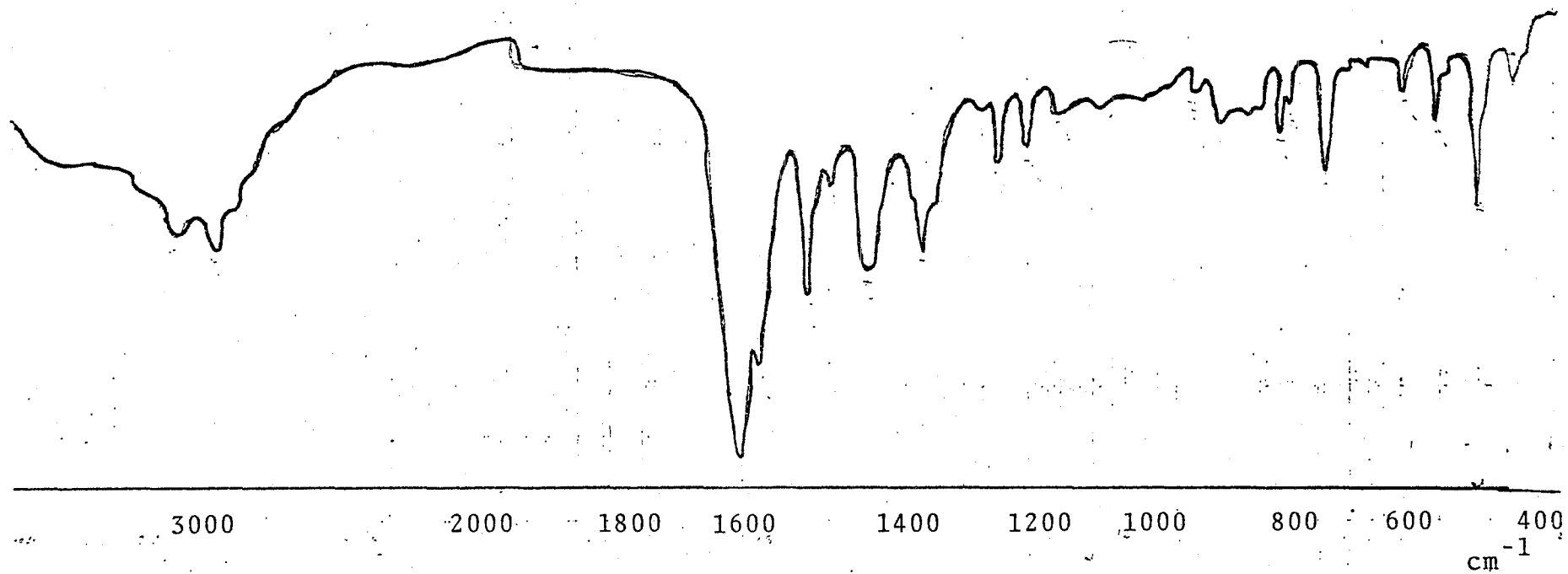


Fig 3.11.- Espectro IR de $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3

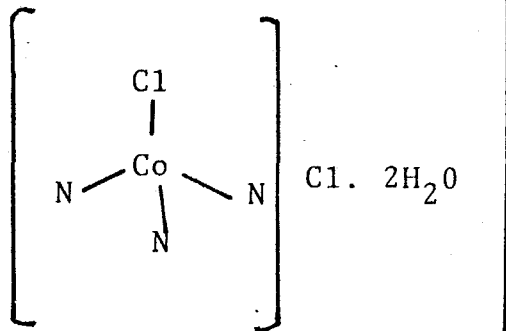


Fig. 3.14. - $[\text{CoL}_3\text{Cl}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

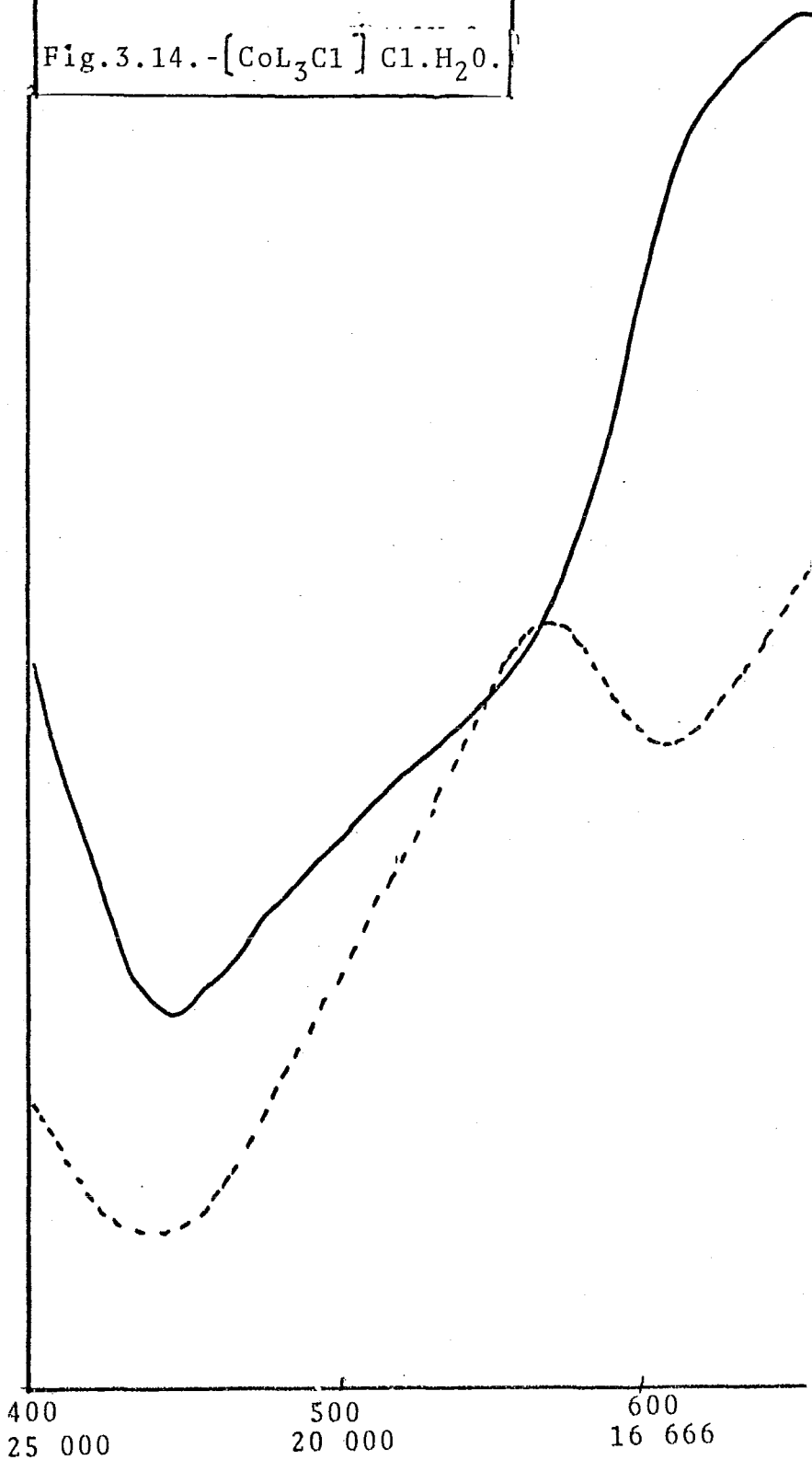


Fig. 3.12-13. - Espectros electrónicos de
 ----- secado a 140°C , _____

se considera dentro de los límites esperados para este tipo de estructuras^{29,31}. Cuando el compuesto se calienta a temperaturas superiores a 140°C y se determina nuevamente el espectro electrónico, se obtiene un espectro más complejo, con un desdoblamiento de la banda a 15 385 en tres máximos, lo que sugiere cierta distorsión hacia una estructura plana. (Fig. 3.13).

Toda la evidencia sugiere una estructura tetraédrica con 3 naftiridinas monodentadas y un cloro ocupando la posición restante. (Fig 3.14).

3.2.2.- $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-cl})_3](\text{NO}_3)_2$.

Debido a la insolubilidad del compuesto no fue posible determinar su conductividad y por tanto no se tiene evidencia acerca de sus propiedades como electrolito; sin embargo en 1390 cm^{-1} el espectro infrarrojo muestra una banda muy intensa asignada como modos de vibración del nitrato iónico y no se observan bandas en la región de 1700-1800 cm^{-1} donde se esperarían vibraciones en caso de nitratos coordinados¹⁷. Además a 1030 cm^{-1} se esperaría también una banda intensa en caso de nitratos coordinados y solo se observa un corrimiento de la banda que ya existía en el ligante.³⁶ En la región de 700-950 cm^{-1} se intensifica la banda a 910 como en el caso de los compuestos tetraquis en que se consideró una estructura octaédrica; sin embargo las bandas a 840 y 860 cm^{-1} se conservan aunque con menor intensidad y ligeramente desplazadas a menor energía (Fig. 3.15).

El espectro de reflectancia difusa presenta un máximo a 20 833 cm^{-1} correspondiente a la transición $4T_{1g}(P) \leftarrow 4T_{1g}(\sqrt{3})$ y el hombro que se observa a 15627 cm^{-1} se consideró resultado de la distorsión de la molécula, posiblemente por diferencias en las distancias de unión entre los dos nitrógenos naftiridínicos, suponiendo una estructura octaédrica con 3 naftiridinas bidentadas. (Fig : 3.16 y 3.17).

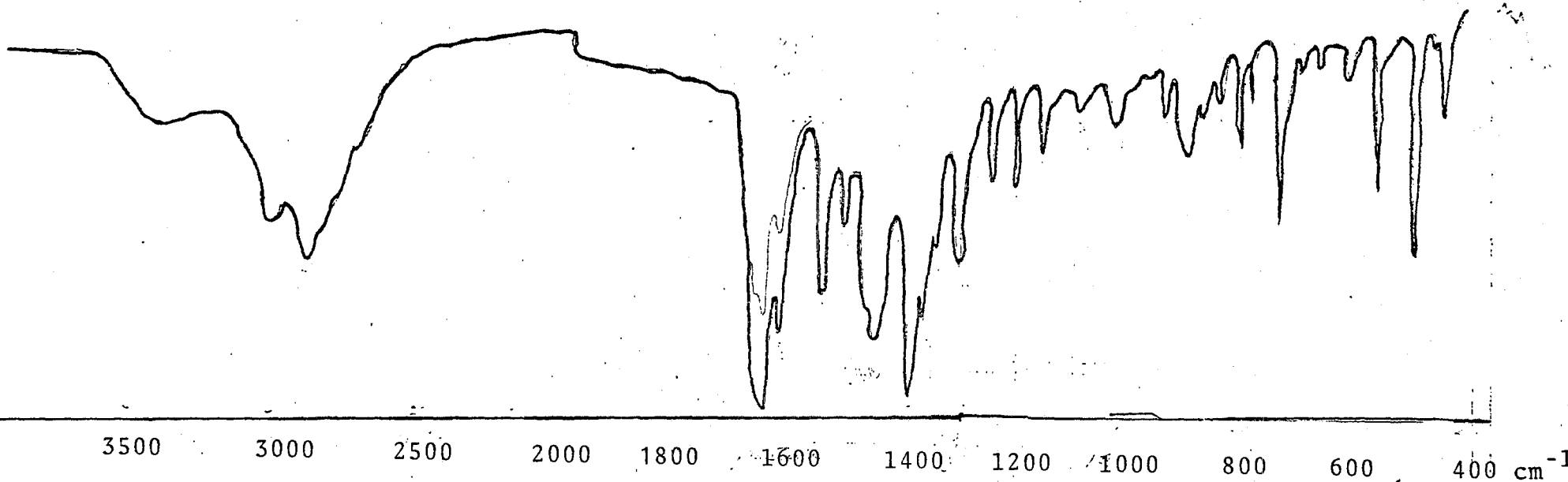


Fig.3.15.-Espectro IR de $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_3](\text{NO}_3)_2$.

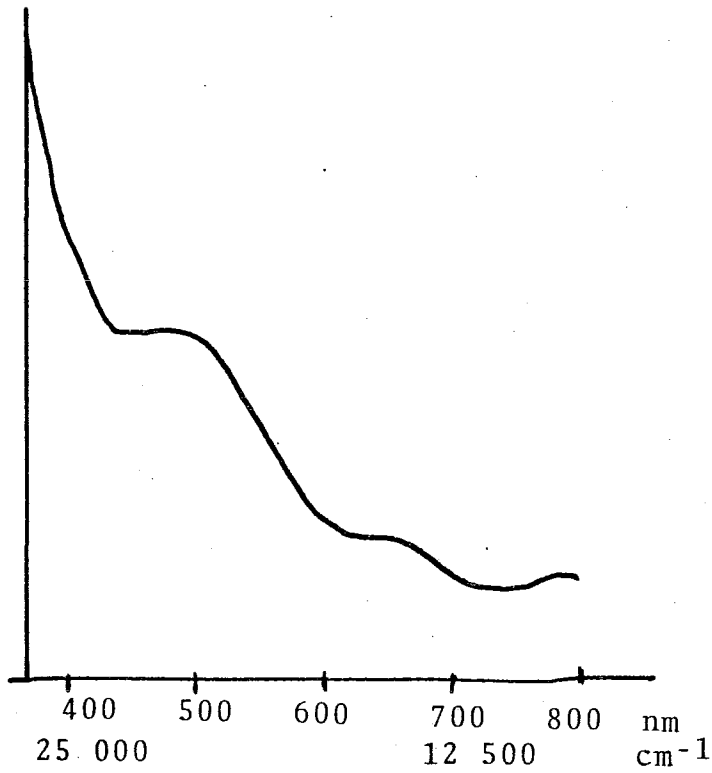


Fig.3.16.-Espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-o1})_3](\text{NO}_3)_2$.

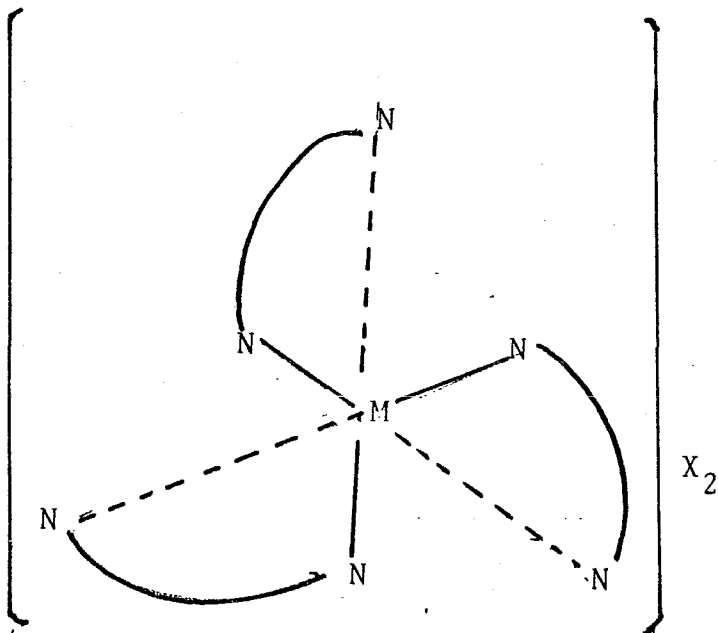


Fig.3.17.- Estructura probable para los compuestos:3.2.2,3.2.3 y 3.2.4. Donde $M=\text{Ni}, \text{Co}$ y $X=\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$.

El momento magnético de 4.75 es congruente con un cobalto (II) con esta geometría.

3.2.3.- $[\text{Ni}(\text{diMe-NN-2-ol})_3](\text{NO}_3)_2$.

El espectro de infrarrojo en la zona de $700-950\text{ cm}^{-1}$ es igual al correspondiente compuesto de cobalto por lo que se le atribuye una forma de coordinación similar en que las naftiridinas actúan como bidentadas y los nitratos permanecen iónicos, ya que también se observa la banda de vibración de este anión (1390 cm^{-1}) y no hay evidencia de nitratos coordinados.

En reflectancia difusa se obtuvo una banda ancha centrada en $13\ 699\text{ cm}^{-1}$ asignada a la transición ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ (V_2)³¹ para un entorno octaédrico. El momento magnético de 3.35 MB corresponde también a un níquel (II) con esta geometría¹⁷.

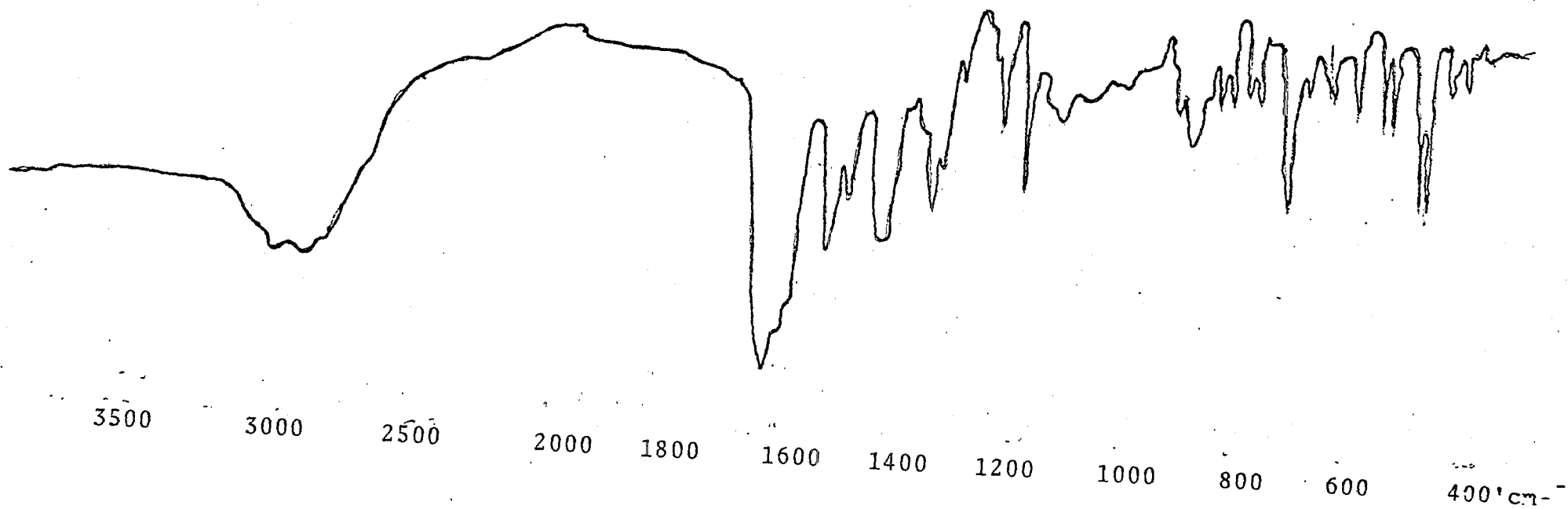
Se propone una estructura octaédrica con 3 naftiridinas bidentadas y los nitratos iónicos. (Fig. 3.17)

3.2.4.- $[\text{Ni}(\text{diMe-NN-2-ol})_3]\text{Cl}_2$.

Aún cuando el compuesto es insoluble, la prueba para cloruros iónicos con nitrato de plata resultó positiva, lo que indica que los cloros no están coordinados al níquel sino que están en forma iónica.

Como en los dos casos anteriores la banda a 910 cm^{-1} aumenta en intensidad y las de 860 y 840 cm^{-1} se conservan. La banda a 810 disminuye en intensidad en relación con la de 790 cm^{-1} . (Fig. 3.18).

El espectro de reflectancia difusa proporciona un espectro igual al del nitrato de tris (diMe-NN-2-ol) Níquel



3.18.-Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{dime-NN-2-ol})_3]\text{Cl}_2$.

(II), indicando que el ambiente electrónico alrededor del níquel es similar lo que no sería factible si los aniones estuvieran coordinados. La banda a $13\ 642\text{ cm}^{-1}$ se asignó a la transición ν_2 (${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) en un compuesto octaédrico²⁹(Fig. 3.19). El momento magnético resulta un poco bajo para esta geometría y se explica por sus propiedades higroscópicas que posiblemente causaron variaciones durante su determinación.

Como en el caso del nitrato, se propone una estructura octaédrica con 3 naftiridinas bidentadas y los cloruros iónicos . (Fig. 3.17).

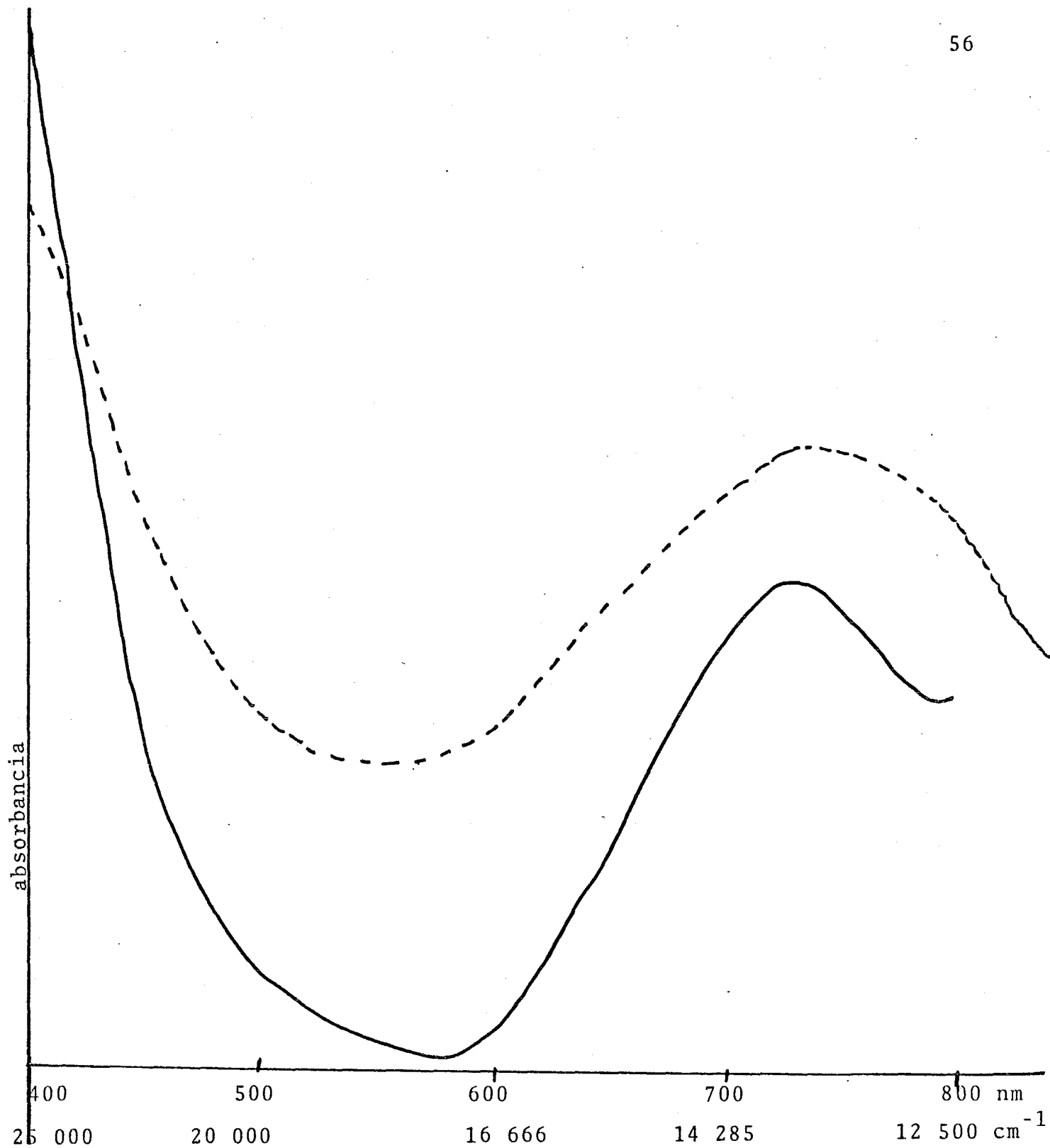
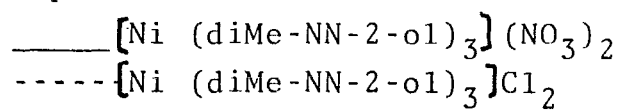
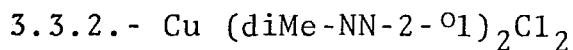
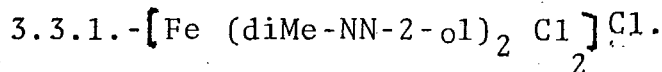


Fig.3.19.- Espectros electrónicos :



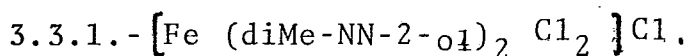
3.3.0.- COMPUESTOS CON ESTEQUIOMETRIA 1:2.

Unicamente se obtuvieron dos compuestos con esta estequiometría:



los cuales presentaron propiedades muy diferentes entre sí.

En ambos compuestos existen uniones metal-cloro y en ninguno hay diferencia en la región correspondiente a los hidroxilos exocíclicos por lo que se considera que no intervienen en la coordinación.



El compuesto es un electrolito 1:1 lo que indica que uno de los cloros permanece en forma iónica y los otros dos posiblemente estén coordinados al metal, lo que concuerda con la aparición en el lejano infrarrojo de dos bandas a 380 y 340 cm^{-1} muy intensas, asignadas como vibraciones fierro-cloro y en base al desdoblamiento se presupone que los dos cloros coordinados están en posición cis ^{36,37}. (Fig. 3.20).

El espectro infrarrojo es más complejo pero la banda a 910 cm^{-1} aumenta en intensidad como en todos los casos que los compuestos se han considerado octaédricos. (Fig. 3.21). El espectro en la región de 700-950 cm^{-1} comparado con otros compuestos de fierro con naftiridinas previamente sintetizados ² resulta muy similar a aquellos en que el ligante actúa como bidentado (Fig.3.21).

El momento magnético de 5.80 MB corresponde a un fierro (III) de alto espín y la ausencia de banda en espectroscopía electrónica, en la región visible, corrobora esta afirmación ya que en este caso las transiciones d-d se consideran prohibidas.^{29,31}.

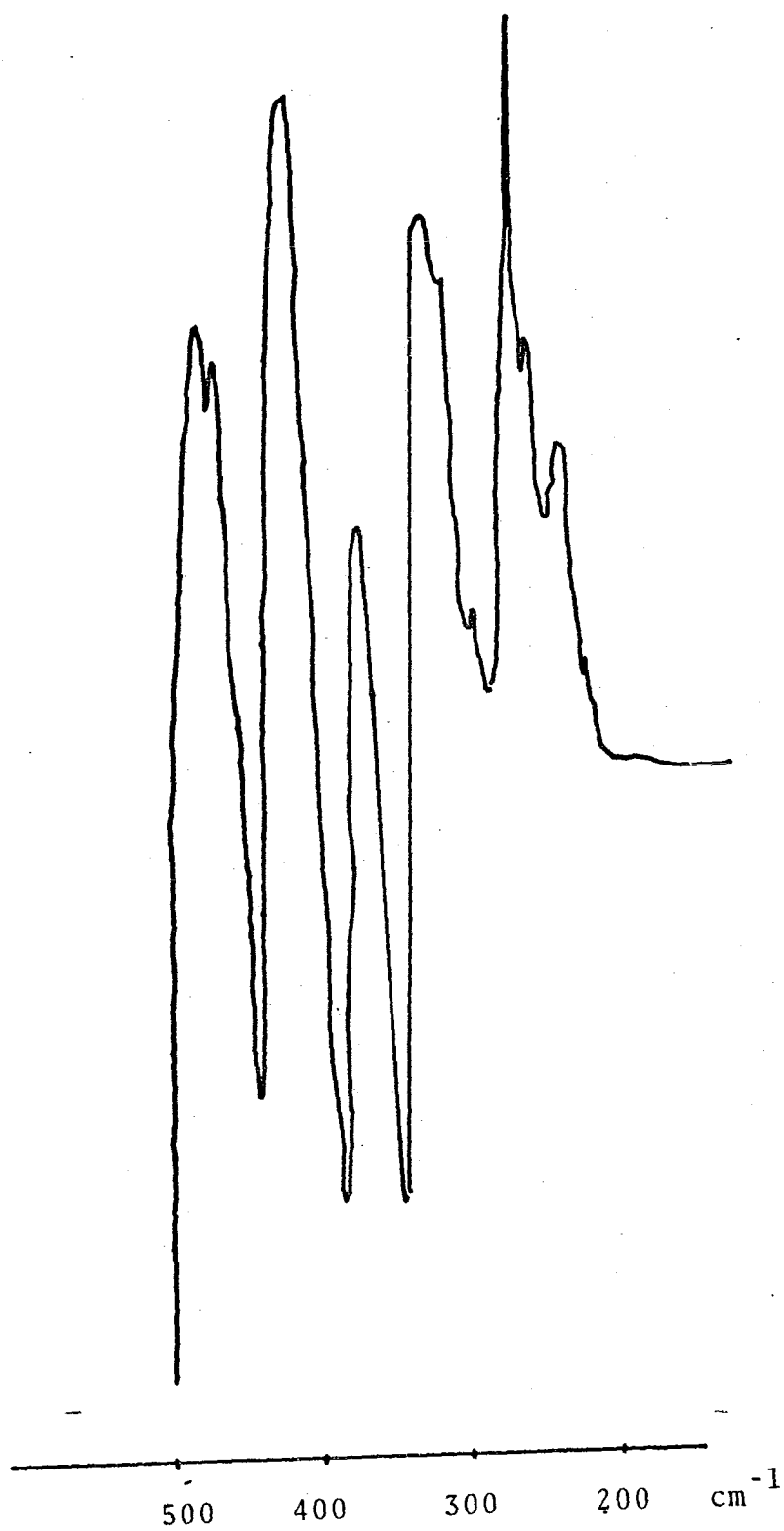


Fig.3.20.- Espectro de lejano IR para $[\text{Fe} (\text{diMe-NN-2-ol})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

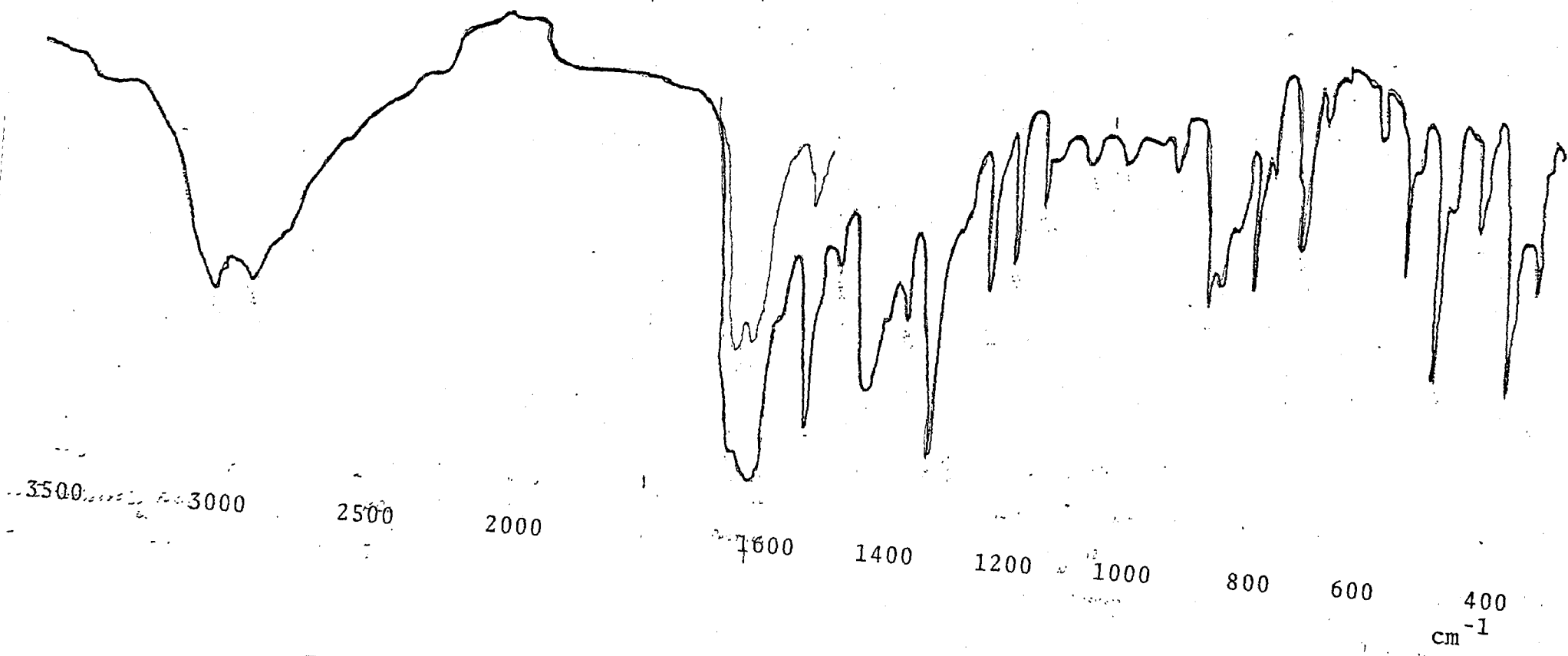


Fig.3.21.- Espectro IR de $[\text{Fe} (\text{diMe-NN-2-ol})_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$.

Se propone un modelo de geometría octaédrica con dos naftiridinas bidentadas y dos cloros en posición cis, el tercer cloro queda fuera de la esfera de coordinación y da al compuesto la característica de electrolito 1:1. (Fig. 3.22).

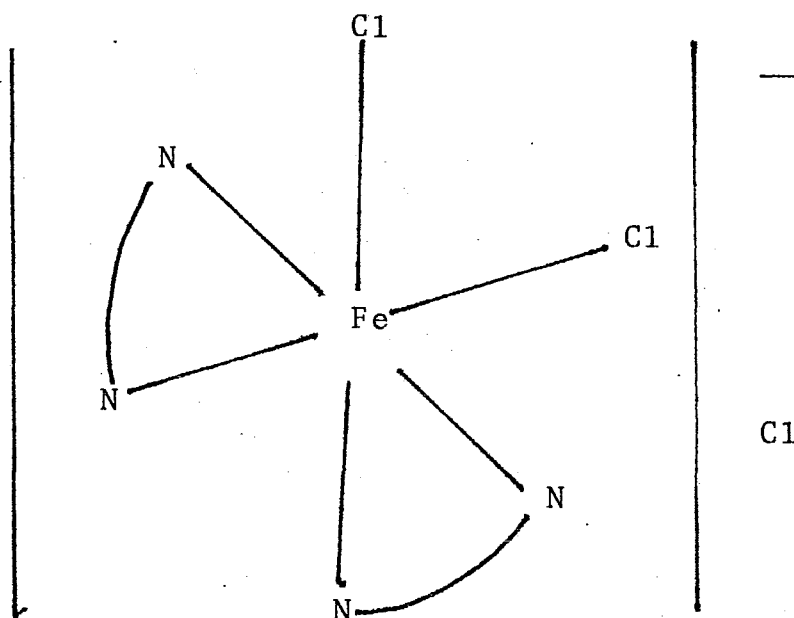


Fig. 3.22.- Modelo estructural para $[\text{Fe} (\text{diMe-NN-2-ol})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$.

En la síntesis de compuestos de fierro se utilizó fierro (III) debido a que en la reacción con cloruro de fierro (II) se observó una oxidación, a pesar de haberse efectuado en atmósfera de nitrógeno y los resultados encontrados por microanálisis no fueron satisfactorios. Se intentó también la síntesis a partir de nitrato de fierro (III) pero la reacción resultó negativa.

3.3.2.- Cu (diMe-NN-2-ol)₂Cl₂.

El compuesto resultó no electrolito lo que indica la posibilidad de que los cloros estén coordinados. Esto concuerda con la banda a 300 cm^{-1} asignada por espectroscopía infrarroja y caracterizada como una vibración Cu-Cl, en donde los cloros posiblemente estén en posición trans dado que no se observan dos bandas.^{20,37} (Fig. 3.25.).

En la región de $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ desaparece la banda a 910 cm^{-1} como en todos los casos en que se asigna al metal un número de coordinación de cuatro; disminuye la intensidad de la banda a 860 y se conserva con la misma intensidad la de 840 cm^{-1} . El espectro presenta un patrón muy similar al encontrado por Emerson para $\text{Cu}(\text{NN})_2\text{Cl}_2$ ²⁰.

El espectro de reflectancia difusa presenta una banda a 14925 cm^{-1} con un desdoblamiento a $20\ 000\text{ cm}^{-1}$, lo que concuerda con compuestos de cobre (II) que presentan bandas no simétricas debidas a distorsiones rómbicas³⁶. El momento magnético de 1.68 MB , ligeramente bajo, concuerda para un electrón desapareado en una estructura monomérica.

Por resonancia paramagnética electrónica se obtiene un espectro típico para un monómero de cobre ($S = 1/2$), con distorsión octaédrica e interacciones axiales. (Fig. 3.24). Los valores de g calculados de acuerdo a lo indicado en el capítulo correspondiente a la parte experimental, fueron: $g_1 = 2.2038$, $g_2 = 2.0517$ y $g_3 = 2.0309$. En el caso en que $g_1 \neq g_2 \neq g_3$ se considera que existe una simetría rómbica³⁰. Además siendo g_1 mayor que g_2 y g_3 y éstas dos últimas muy similares entre sí, se le atribuye una elongación a través del eje axial como en el caso de la dicloro, dietilen diamina cobre (II)

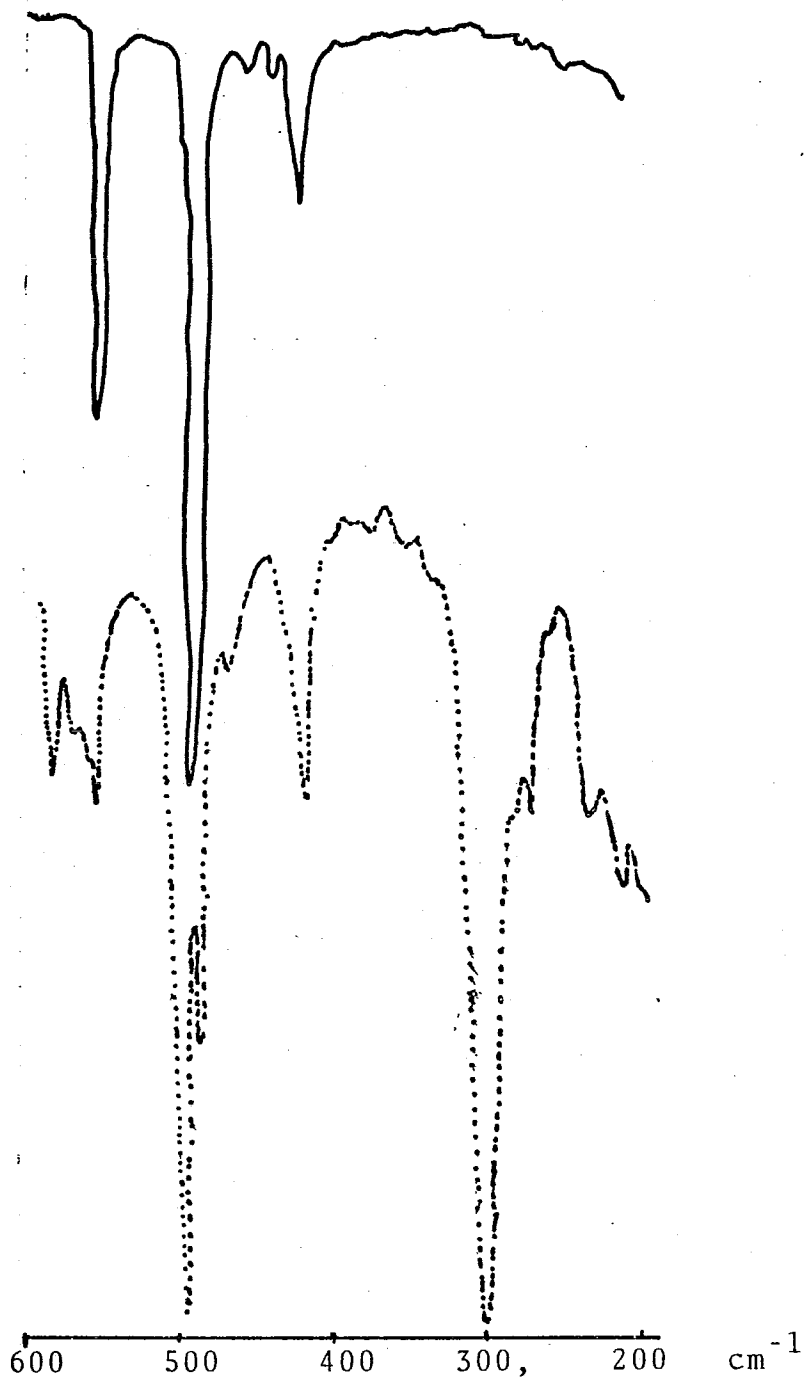


Fig. 3.23.- Espectro de infrarrojo lejano:
—— (diMe-NN-2-ol)
----- $\text{Cu (diMe-NN-2-ol)}_2\text{Cl}_2$.

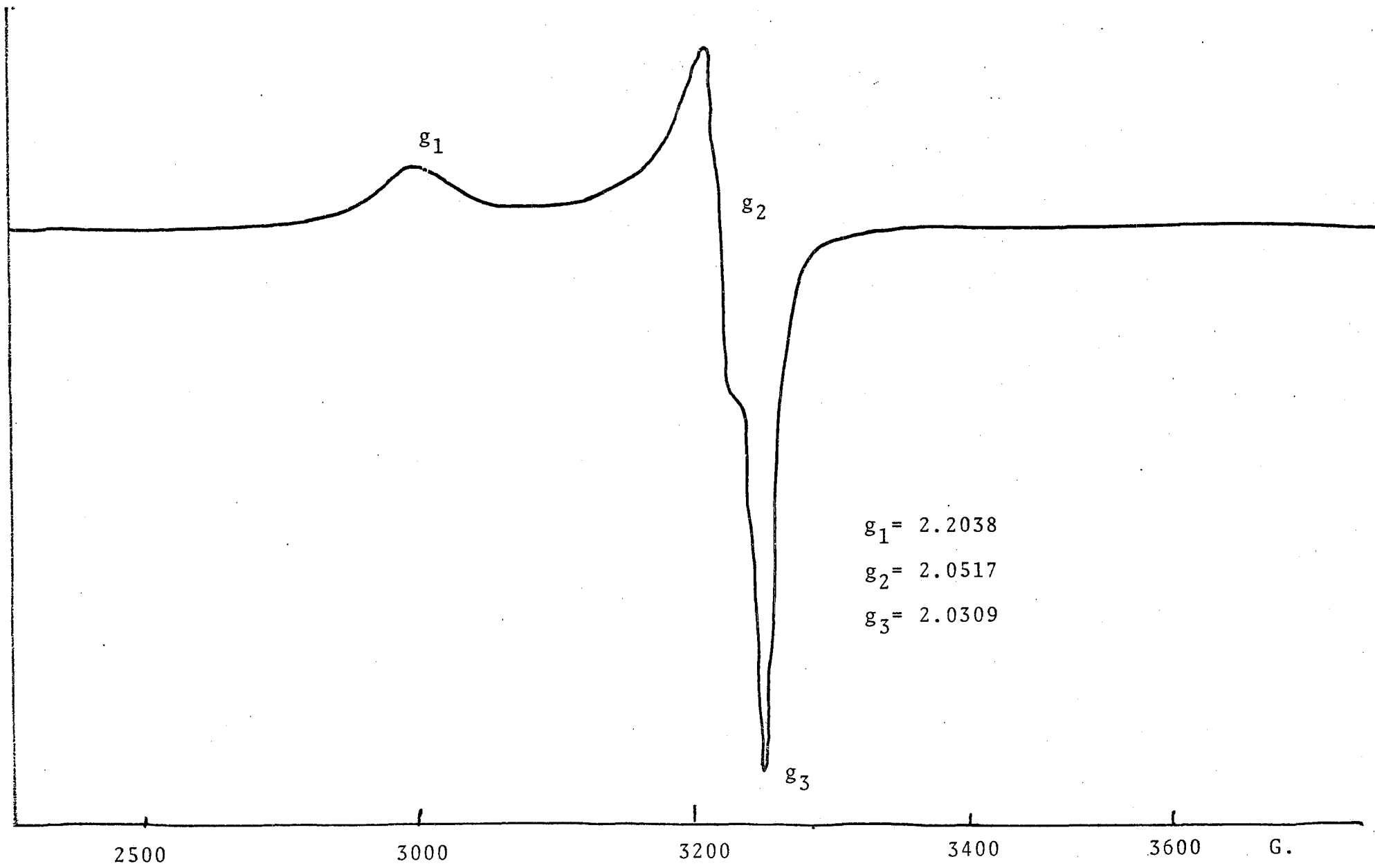


Fig.3.24.- Espectro de r.p.e. del Cu (diMe-NN-2-ol)₂Cl₂.

monohidratada ($g_1=2.244$, $g_2=2.050$ y $g_3= 2.057$)³⁸.

Apoyados en los resultados experimentales y en las estructuras cristalinas de los compuestos $\text{Cu}(\text{NN})_2\text{Cl}_2$ ¹⁵ y $\text{Cu}(\text{diMeNN})_2\text{Cl}_2$ ¹⁶, a las cuales se les determinó una geometría cuadrada plana en que las naftiridinas actúan como monodentadas pero con una ligera interacción axial del otro nitrógeno, se propone un modelo en que los dos cloros estén en posición trans y las naftiridinas ocupen las otras dos posiciones del cuadrado, en forma tal que el otro nitrógeno, a una mayor distancia, tenga ligera interacción axial con el metal (Fig.3,25).

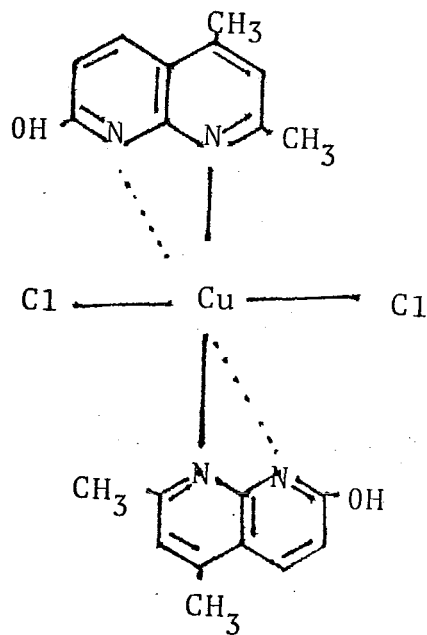
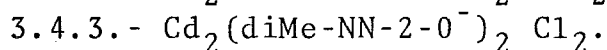
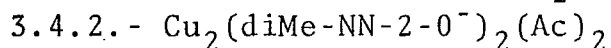
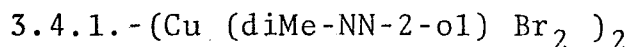


Fig.3.25.-Modelo estructural para $\text{Cu}(\text{diMe-NN-2-ol})_2\text{Cl}_2$.

3.4.- COMPUESTOS CON ESTEQUIOMETRIA 1:1.

Se obtuvieron tres compuestos con esta estequiometría:



En dos de estos compuestos (3.4.2. y 3.4.3) por primera vez se observa un cambio significativo en las bandas asignadas a las vibraciones del grupo hidroxilo, por lo que se consideró que en estos casos su comportamiento es diferente al discutido en los compuestos anteriores.

3.4.1.- $(\text{Cu} (\text{diMe-NN-2-01}) \text{Br}_2)_2$

El compuesto resultó insoluble en todos los disolventes utilizados lo que impidió determinar su conductividad, sin embargo la reacción con nitrato de plata fue negativa por lo que se supone que los bromos están coordinados, aún cuando no fué posible asignar las bandas correspondientes a las vibraciones de alargamiento Cu-Br ya que aparecen a frecuencias menores de 250 cm^{-1} ^{20,37}. En general el espectro de infrarrojo presenta menos bandas que las originales del ligante; en la región de $700-950 \text{ cm}^{-1}$ únicamente se observan 4 bandas, desapareciendo completamente la de 910 cm^{-1} . (Fig. 3.26).

Por espectroscopía electrónica se observa una sola banda a $13\ 313 \text{ cm}^{-1}$, posición que se ha correlacionado con geometrías cuadrado planas o de pirámide cuadrada ²⁰. El momento magnético resultó menor de lo esperado (1.59 MB) y permite su-

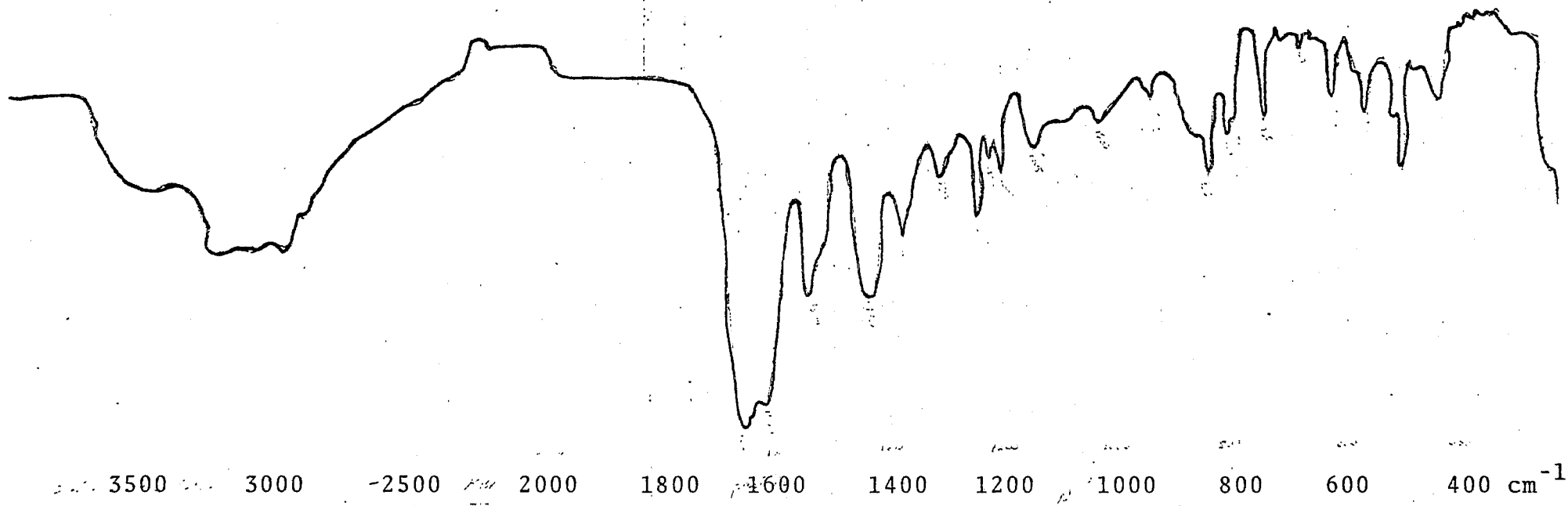


Fig. 3.26.- Espectro IR de $(\text{Cu}(\text{diMe-NN-2-ol})\text{Br}_2)_2$.

poner cierta interacción entre los cobres y proponer una especie polimérica.

Este compuesto presenta propiedades semejantes al $\text{Cu}(\text{NN})\text{Br}_2$ y $\text{Cu}(\text{NN})\text{Cl}_2$ sintetizados por Emerson ^{1,20}: la transición d-d en espectroscopía electrónica se observa prácticamente en la misma región en que aparece para el $\text{Cu}(\text{NN})_2\text{Br}_2$ ($13\,160\text{ cm}^{-1}$) y el momento magnético es subnormal a la misma temperatura (1.46 MB). Antes de obtenerse la estructura cristalina se proponían tres posibles geometrías para los compuestos: bipirámide trigonal, pirámide cuadrada y cuadrado plano; eliminando primero esta última porque la absorción en el espectro electrónico se esperaría a mayor longitud de onda que la obtenida experimentalmente. En los otros dos casos la proposición era con cloros formando puentes y las naftiridinas en forma de quelatos ²⁰. La estructura cristalina de la $\text{Cu}(\text{NN})_2\text{Cl}_2$ demostró que las naftiridinas están formando puentes simétricos a través de los dos átomos de cobre, dos átomos de cloro también están formando puentes y un átomo de cloro terminal completa la coordinación de cinco para cada centro metálico.

Basados en los resultados experimentales y en la analogía de este compuesto con el correspondiente bromuro con naftiridina, se propone una estructura similar, con 2 naftiridinas puente, dos bromos también puente y los bromos restantes en las posiciones terminales. (Fig. 3.27).

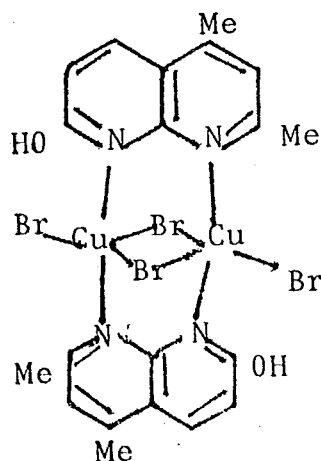


Fig. 3.27.- $(\text{Cu}(\text{diMe-NN-2-ol})\text{Br}_2)_2$

3.4.2.- Cu₂(diMe-NN-2-O⁻)₂(Ac)₂.

El comportamiento de este compuesto difiere de los anteriores; el análisis elemental corresponde a una relación 1:1 con la siguiente fórmula mínima: Cu (diMe-NN-2 O⁻) Ac, y al medir su conductividad en nitrometano resultó no electrolito como es de esperarse para una especie neutra.

En espectroscopía infrarroja en la región de 2000-3500 cm⁻¹ únicamente se observa una banda muy ancha centrada a 3450 cm⁻¹ y desaparece la banda a 3050 asignada a vibraciones del hidroxilo; sin embargo la vibración C-O del grupo enólico se mantiene en la misma posición, lo que permite considerar que el oxígeno no participa en la coordinación. Las bandas asimétrica y simétrica características del grupo C=O del acetato aparecen a 1590 y 1445 cm⁻¹ respectivamente, con una diferencia entre ellas de 145 cm⁻¹ lo que corresponde a estructuras en las que el acetato actúa como puente entre dos centros metálicos^{30,34}. Aparece también una banda de intensidad media a 680 cm⁻¹ característica de la deformación OCO. (Fig. 3.28). En la región del lejano infrarrojo aparecen dos bandas nuevas a 345 y 315 cm⁻¹ asignadas como vibraciones de deformación del C=O del acetato.

El espectro por reflectancia difusa presenta una banda ancha centrada a 16 600 cm⁻¹, a mayor energía de la encontrada en el caso de acetatos de cobre, lo que concuerda con la teoría de que el remplazamiento gradual de donadores de oxígeno, en este caso acetatos, por donadores de nitrógeno en la esfera de coordinación, desplaza las bandas a mayor energía³⁹. La posición de la banda es similar a la encontrada en el caso de adeninas⁴⁰ y halogenuros de dos metil piridinas⁴¹.

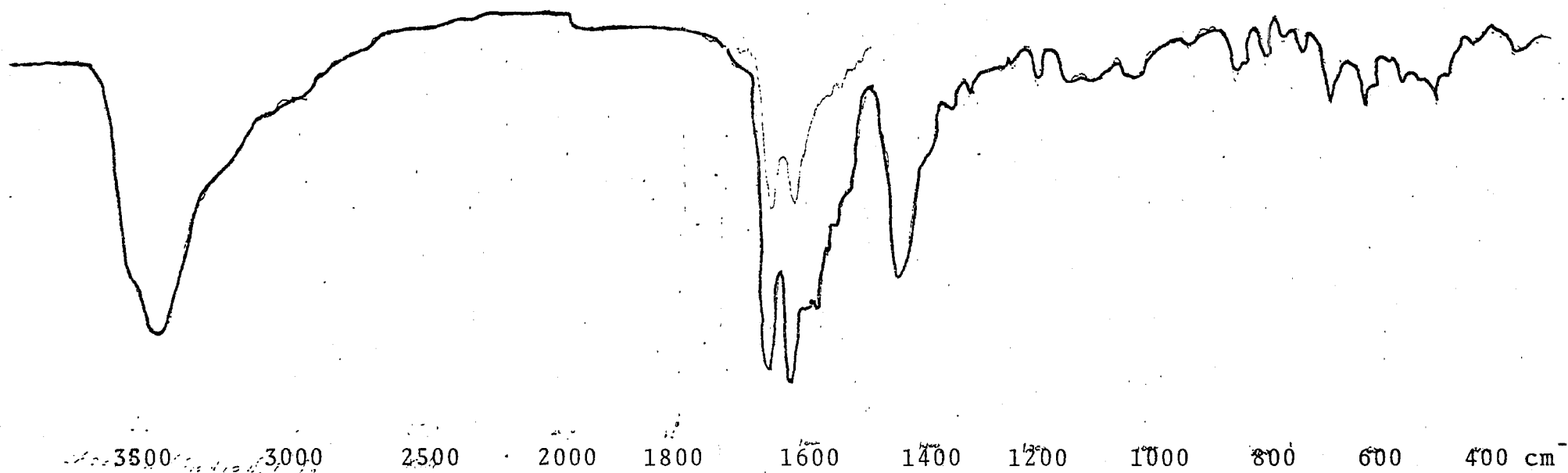


Fig.3.28.- Espectro IR de $\text{Cu}_2(\text{diMe-NN-2-ol})_2 \text{Ac}_2$.

El momento magnético bajo, 1.42 MB, permite suponer una interacción entre los átomos de cobre como la que existe por ejemplo en carboxilatos, acetatos⁴³ y triazinas de cobre. Fenomenológicamente la interacción se describe en esos casos como acoplamiento antiferromagnético de los espines de los dos cobres adyacentes sin involucrar una unión formal cobre-cobre³¹.

La mayor información sobre este compuesto se obtuvo a partir de resonancia paramagnética electrónica, ya que el espectro no corresponde a una especie monomérica de cobre (II) en donde $S=1/2$, sino que concuerda para una estructura dimerica ($S=1$) en que existe una interacción Cu(II)--Cu(II). Se obtuvieron los espectros en la banda X (9.508 GHz) y en la banda Q (36.0 GHz), esta última corrida a campo alto y bajo (Fig 3.29-30). A campo alto se asignaron las cuatro bandas características en este tipo de compuestos y la región de campo bajo permitió una mayor resolución del espectro siendo posible relacionar la banda a 5915 gauss con transiciones prohibidas ($\Delta m=2$), característica de dímeros entre los niveles (+1) y (-1) para $S=1$, en un sistema cobre (II) acoplado^{42,45}. A partir de estos espectros se obtuvieron los siguientes parámetros: $g_z = 2.274$, $g_{xy} = 2.025$, $D = 0.23 \text{ cm}^{-1}$ y E (el parámetro de campo girorómbico) suma cero.

Toda esta evidencia aunada a la información que existe acerca de la capacidad de grupos triatómicos bidentados de actuar como puentes en la formación de dímeros de cobre^{27,44} y específicamente sistemas capaces de formar puentes a través del grupo NCN como la adenina⁴⁰, el azaíndol³⁹ y las naftiridinas¹, permitió proponer una estructura en la que el compuesto se considera una sustitución de dos acetatos por dos naftiridinas, quedando dos acetatos y dos naftiridinas por cada centro metálico (Fig. 3.31).

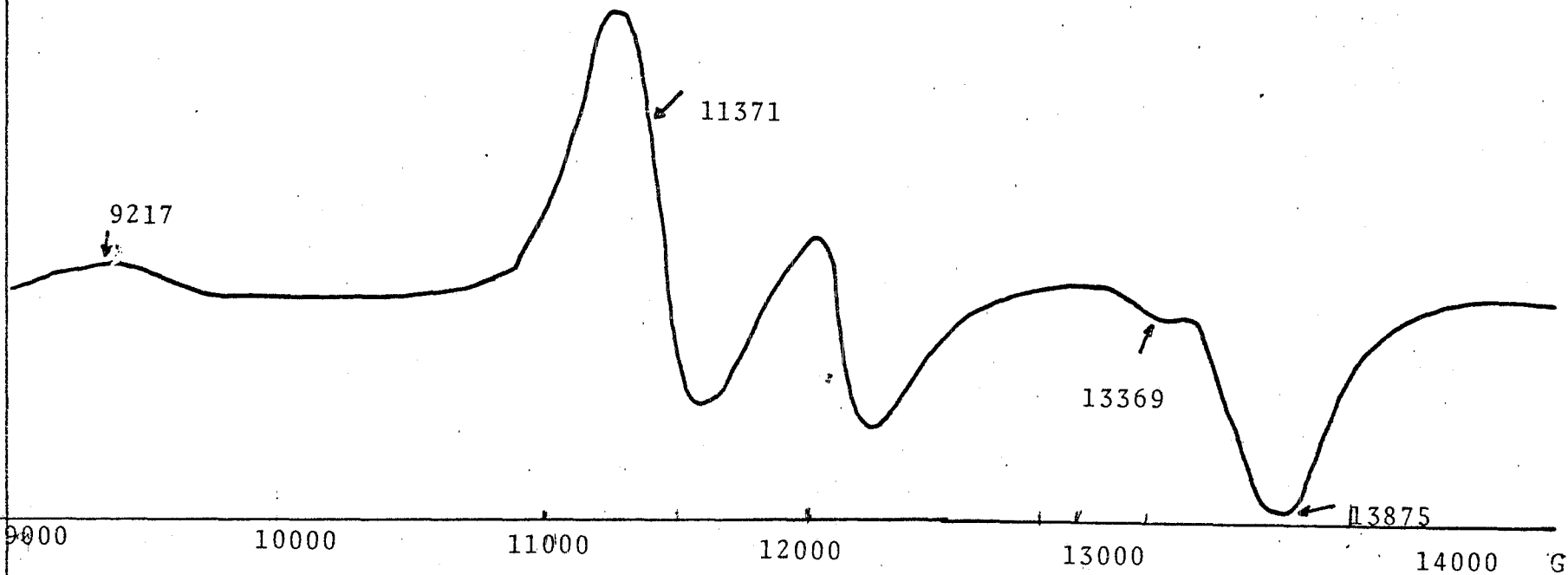


Fig. 3.29.- R.p.e. (Banda Q, campo alto) para $\text{Cu}_2(\text{d}^i\text{Me-NN-2-O}^-)_2 \text{Ac}_2$.

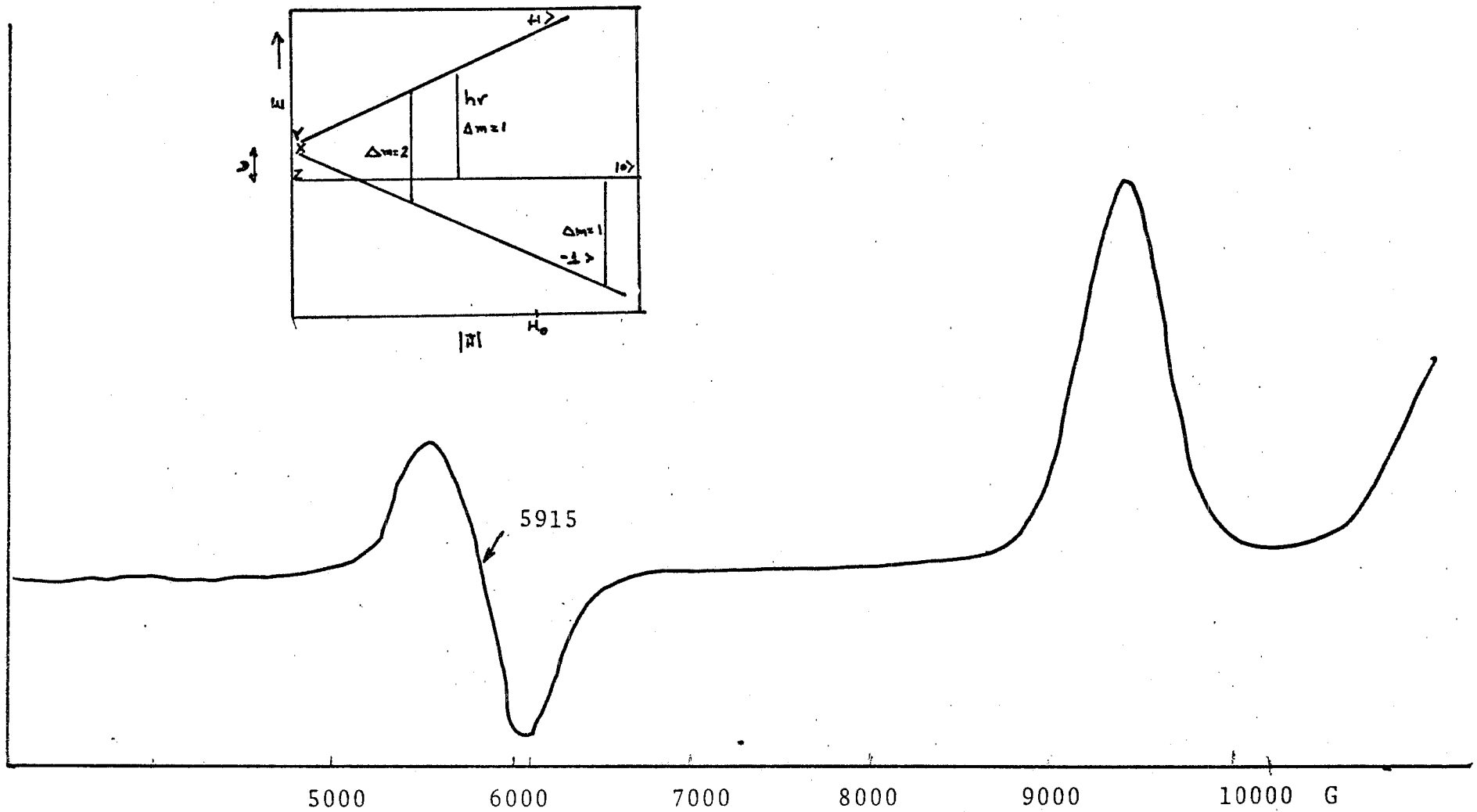


Fig. 3.30.- R.P.E. (Banda Q, bajo campo) para $\text{Cu}_2(\text{diMe-NN-2-0}^-)_2\text{Ac}_2$.
Transición $\Delta m=2$.

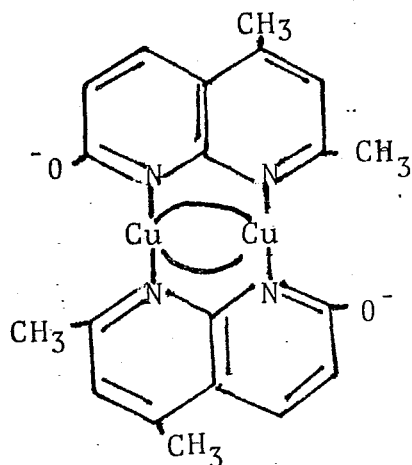


Fig.3.31.- Modelo estructural para $\text{Cu}_2(\text{dime-NN-2-0}^-)_2\text{Ac}_2$.
Donde $\frown = \text{CH}_3\text{COO}^-$.

3.4.3.- $\text{Cd}_2(\text{dime-NN-2-0}^-)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

No obstante la poca información que se tiene del compuesto, se consideró de interés incluirlo por las diferencias que presenta en relación a los otros compuestos estudiados: es el único soluble en agua, con una conductividad muy alta y en espectroscopía infrarroja la región de 3000-3500 cambia totalmente; obteniéndose una señal muy definida a 3330 cm^{-1} (Fig.3.32), por lo que se consideró que en este caso sí hay una mayor interacción del oxígeno.

Cabe señalar que se intentó preparar los correspondientes compuestos con zinc y mercurio pero el análisis elemental indicaba únicamente la presencia del ligante y aparentemente la reacción no se lleva a cabo.

Con la poca evidencia que se tiene y dada la limitante de los compuestos de cadmio al no presentar susceptibilidad magnética ni espectro electrónico no se consideró adecuado hacer ninguna proposición hasta tener más elementos.

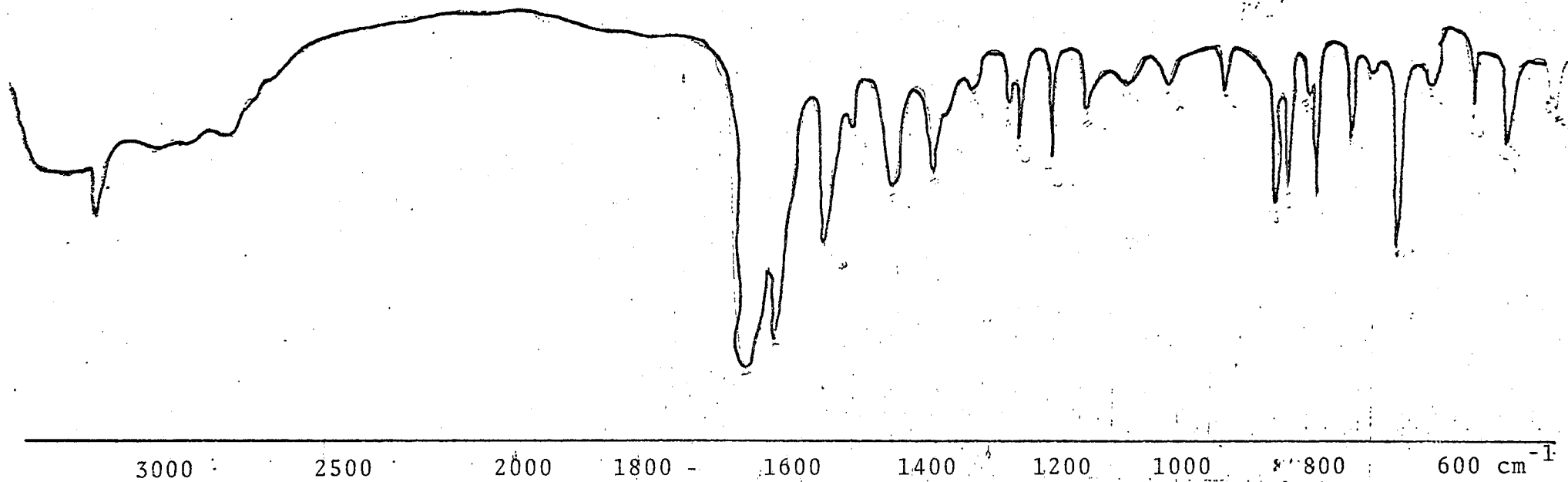


Fig.3.32.- Espectro IR de $\text{Cd}_2 (\text{diMe-NN-2-O}^-)_2\text{Cl}_2$.

Antes de finalizar la discusión se consideró conveniente presentar un esquema comparativo del comportamiento de los compuestos en la región de $700-950\text{ cm}^{-1}$ (IR) ya que al inicio de la misma se utilizó el argumento de que los modos de vibración en esta zona están relacionados empíricamente con restricciones geométricas. Para esto se eligieron los tres patrones más representativos de Co(II) de acuerdo a las estructuras propuestas: $\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el que se propone una coordinación de cuatro con el ligante monodentado; $\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4\text{Br}_2$, en que se propone una coordinación seis también con el ligante monodentado y $\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_3(\text{NO}_3)_2$ en el que aparentemente la naftiridina actúa como ligante bidentado en un entorno octaédrico. (Fig.3.33).

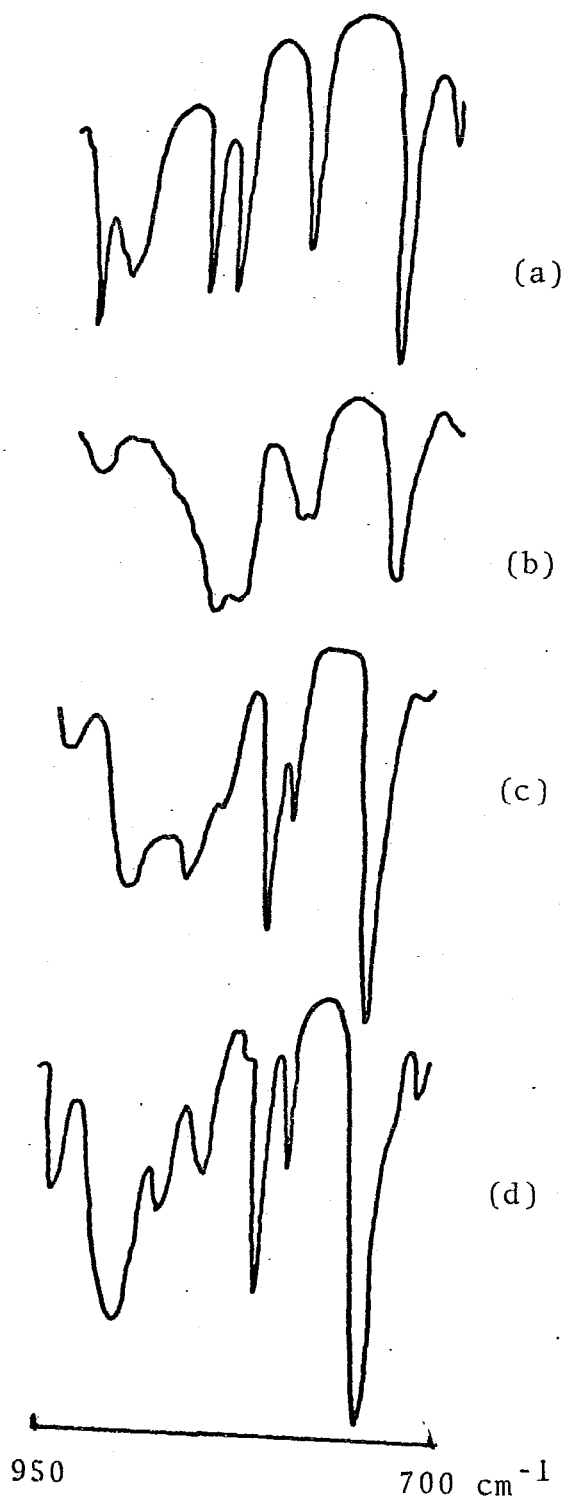


Fig.3.33.- Esquema comparativo de espectros IR.

- a) DiMe-NN-2-ol, b) $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 c) $\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_4\text{Br}_2$ d) $[\text{Co}(\text{diMe-NN-2-ol})_3](\text{NO}_3)_2$.

IV.- C O N C L U S I O N E S .

Los compuestos sintetizados a partir de la 5, 7 dimetil 1, 8 naftiridín, 2 01 y metales de la primera y segunda series de transición presentaron gran variedad de estequiometrías, no siempre dependientes de las proporciones utilizadas. En general se favorecieron relaciones estequiométricas altas, con geometrías muy distorsionadas preferentemente octaédricas o tetragonales. Y aún cuando se proponen modelos en que la naftiridina actúa como que lato, la tendencia general es a comportarse como ligante monodéntado; debido posiblemente a la no equivalencia de los nitrógenos naftiridínicos o bien a factores estéricos.

Se consideró al nitrógeno (8) con mayor carácter básico como resultado del efecto inductivo positivo que sobre él ejerce el grupo metilo, a diferencia del nitrógeno (1) sobre el que el hidroxilo ejerce cierto efecto inductivo negativo. Sin embargo no se descarta la posibilidad de participación de este nitrógeno, ya que por resonancia magnética nuclear se demostró que predomina la especie enólica y no hay evidencias de un tautomerismo que bloquee totalmente esta posición.

La no equivalencia de los nitrógenos del ligante se corroboró también mediante la formación de compuestos con derivados de boro, demostrando que el nitrógeno (8) es sitio preferencial de coordinación.

La información que se obtuvo en este trabajo

permitió concluir también que el hidroxilo adyacente al nitrógeno (8) no participa como sitio activo de coordinación, considerando al protón poco ácido en las condiciones de reacción.

Basados en los datos obtenidos por espectroscopía electrónica y momentos magnéticos, la 5,7 dimetil, 1, 8 naftiridin, 2 ol se comportó como un ligante de campo débil, lo que concuerda con lo encontrado por otros autores para ligantes de este tipo.

El estudio sistemático con diferentes aniones permitió concluir que los compuestos con halógenos dan estequiometrías muy variables y tienden a permanecer coordinados después de la reacción. Como era de esperarse, los demás aniones (perclorato, nitrato y tetrafluoroborato) no presentan indicios de coordinación. Además el utilizar acetato de cobre permitió una variante, ya que éste actúa como puente y favorece la formación de especies diméricas con propiedades muy singulares.

Respecto a los iones metálicos utilizados, el cobalto (II) y el níquel (II) tienden a comportarse en forma similar con los mismos aniones, a diferencia del cobre (II) que presenta un comportamiento impredecible y en todos los casos favorece estructuras en que la naftiridina actúa como monodentada o como puente. El fierro (III) presentó dificultades en la formación de los compuestos debido posiblemente al tamaño del ión que tiende a desestabilizar los complejos y favorece números de coordinación bajos. En general, los iones del grupo II B presentaron dificultades en la preparación y purificación de los com-

puestos.

Los compuestos a partir de fierro (II), a pesar de las condiciones de reacción, presentaron tendencia a oxidarse lo que impidió su preparación. Los complejos con Cr (III) sintetizados a partir del cloruro correspondiente, tuvieron dificultades para su separación y los resultados no fueron reproducibles.

Este trabajo representa el inicio de una serie de investigaciones con naftiridinas sustituidas. Se sugiere que este estudio se amplíe utilizando otros sustituyentes en las posiciones (2) y (7) del anillo naftiridínico para poder generalizar los resultados aquí obtenidos. Así mismo se plantea la posibilidad de formar la sal sódica del ligante utilizado para determinar si en estas condiciones se favorece la participación del oxígeno como sitio de coordinación.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C.Mealli, F.Zanobi. J.Chem.Comm., (1982), 97.
- 2) M.A.Cavanaugh, V.M.Cappo, C.J.Alexander y M.L.Good. Inorg. Chem., 15, No.11, (1976), 2615.
- 3) D.G.Hendricker y R.L.Bodner. Inorg.Chem., 9, (1970), 273.
- 4) R.L.Bodner y D.G.Hendricker. Inorg. Chem., 12, No.1, (1973), 34.
- 5) R.L.Bodner y D.G.Hendricker, Inorg.Nucl.Chem.Letters, 6, (1970), 421.
- 6) K.R.Dixon, Inorg. Chem., 16, No.10, (1977), 2619.
- 7) E.V.Brown, J.Org.Chem., 30, (1965), 1607.
- 8) E.V.Brown, R.M.Novack y A.A.Hamdan, J.Org.Chem., 26, (1961), 2831.
- 9) W.A.Bolhofer, J.M.Hoffman, CH.N.Habecker, A.M.Pietruszkiewicz y E.J.Cragoe, Jr., J. Medicinal Chem, 22, No. 3, (1979), 301.
- 10) A.Clearfield, M.J.Sims y P.Singh. Acta Cryst (1972), B28, 350.
- 11) D.G.Hendricker y R.L.Bodner. Inorg.Nucl.Chem.Letters, 6, (1970), 187.
- 12) A.Clearfield y P.Singh, J.Chem.Soc., Sec.D, Chem.Comm (1970), 389.
- 13) J.M.Epstein, J.C.Dewan y D.L. Kepert, J.C.S. Dalton, (1974), 1949.
- 14) A. Emad y K.Emerson, Inorg.Chem., 11, No.9, (1972), 2288.
- 15) E.L. Enwall y K.Emerson, Acta Cryst., (1979), B35, 2562.
- 16) C.Mealli y L.Sacconi, Acta Cryst., B33, (1977), 710.
- 17) D.G.Hendricker y R.J.Foster, Inorg.Chem. 12, No.2, (1973), 349.
- 18) J.C.Dewan y D.L.Kepert, J.C.S., Dalton, (1975), 490.
- 19) D.Gatteschi, C.Mealli y L.Sacconi, Inorg.Chem., 15, No.11, (1976), 2774.

- 20) K.Emerson,A.Emad,R.W.Brookes y R.L.Martin, Inorg.Chem.,
12,No.5, (1973),978.
- 21) D.G.Hendricker, Inorg.Chem.,8,No.11,(1969),2328.
- 22) D.G.Hendricker y T.E.Reed,Inorg.Chem.,8,No.3,(1969),685.
- 23) A.Bencini,D.Gatteschi y L.Sacconi,Inorg.Chem.,17,No.9,
(1978),2670.
- 24) L.Sacconi,C.Mealli y D.Gatteschi,Inorg.Chem.13,No.8,
(1974),1985.
- 25) A.Clearfield,R.Gopal y R.W.Olsen,Inorg.Chem.,16,No.4,
(1977),911.
- 26) J.L.Mateos,J.A.Noguez Y C.Rius,"Escuela de Espectresco-
pía,I parte,DES,Fac.Quim.,UNAM.
- 27) J.R.Dyer,"Application of absorption spectroscopy of organic
compounds",Prentice-Hall,Inc.,N.J. (1965).
- 28) R.S.Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry",Van
Nostrand Reinold Co.,N.Y. (1965).
- 29) A.B.P.Lever, "Inorganic electronic spectroscopy",Elsevier
Pub.Co.Londres,(1968).
- 30)B.J.Hathaway,Coord: Chem.Rev,35,(1981),211.
- 31) F.A.Cotton y G.Wilkinson,"Advanced Inorganic Chemistry",
4a.Ed.,John Wiley Sons,N.Y.,(1980).
- 32) W.L.F.Amarengo,G.B.Barlin y E.Spinner,Spectrochim.Acta,
22,(1966),117.
- 33) R.J.Angelici, "Synthesis and Technique in Inorganic Che-
mistry".W.B. Saunders Co.,Fil.,2d Ed.,(1977).
- 34)K.Nakamoto,"Infrared spectra of inorganic and coordina-
tion compcunds".John Wiley Sons,Inc, N.Y.,3d.Ed,(1978).
- 35) C.J.Creswell,O.Runquist y M.M.Campbell,"Spectral Analysis
of organic compounds",Burgess Publishing Co.,2d.Ed (1972).
- 36) N.B.Behrens y D.Goodgame,Inorg.Chim.Acta,46,(1980),45. N.B.

- Behrens, D.M. Goodgame y Z. Warnke, *Inorg. Chim. Acta*, 31, (1978), 257. N.B. Behrens y D.M. Goodgame, *Inorg. Chim. Acta*, 46 (1980),
- 37) J.R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, N.Y. (1971).
- 38) J.F. Gibson, "Apuntes de Resonancia Paramagnética Electrónica", Imperial College, Londres, (1976).
- 39) R.W. Brookes y R.L. Martin, *Inorg. Chem.*, 14, No. 3, (1975), 528.
- 40) D.M. Goodgame y K.A. Price, *Nature*, 220, (1968), 783.
- 41) D.E. Billing y A.E. Underhill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, (1968), 2147.
- 42) E. Wasserman, L.C. Snyder y W.A. Yager, *J. Chem. Physics*, 41, No. 6, (1964), 1763.
- 43) B.N. Figgis y R.L. Martin, *J. Chem. Soc.*, (1956), 3837.
- 44) J.N. van Niekerk y F.R.L. Schoening, *Acta Cryst.* 6, (1953), 227.
- 45) A.G. Sharpe, "Advances in Inorganic Chem. and Radiochem." 13, Ed. H.J. Emaleus (1970), 307.