



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

00572  
1es.  
5

SINTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACION DE LIGANTES TRIDENTADOS  
CON S, N y O COMO ATOMOS DONADORES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

(Química Inorgánica)

PRESENTA

JESUS VALDES MARTINEZ

México, D. F.

1983

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## I N D I C E

Introducción	1
Antecedentes	3
Discusión y Resultados	14
Reacciones con acetato de cobre(II)	17
Reacciones con acetato de níquel(II)	39
Reacciones con acetato de cobalto(II)	44
Parte Experimental	52
Abreviaturas	60
Bibliografía	61

## INTRODUCCION

El estudio de compuestos de coordinación de ligantes tridentados con tres átomos diferentes que puedan actuar como donadores, resulta interesante desde varios puntos de vista. Por un lado, se puede estudiar el comportamiento ante un mismo metal, de átomos con diferentes propiedades donadoras cuando estos se encuentran en una misma molécula, así como la influencia que pueden tener diversos sustituyentes en el ligante, tanto en el comportamiento químico de los átomos donadores como de los compuestos formados.

Por otro lado es común que los ligantes tridentados formen especies diméricas, el estudio de estas especies diméricas ha sido estimulado por áreas tales como: catálisis homogénea, conductividad eléctrica, metaloenzimas y procesos de intercambio magnético. (1)

Con la intención de hacer una aportación a los estudios que se han realizado de este tipo de ligantes, decidimos iniciar el estudio sistemático de algunas tiosemicarbazonas que poseen en su estructura S, N y O como posibles donadores; eligiéndose estos compuestos como ligantes tanto por la actividad biológica que presentan como por no requerir

para su síntesis de reactivos de difícil acceso.

En este trabajo, presentamos los resultados obtenidos para las reacciones entre el ligante 1-(2'hidroxi)-benzili-  
den-4-fenil-tiosemicarbazida ( $C_6H_5NHC(S)NHN=C(H)C_6H_5-pOH$ )  
y acetatos de cobre, níquel y cobalto en estado de oxida-  
ción +2.

## ANTECEDENTES

Los ligantes tridentados con tres átomos donadores diferentes, han sido menos estudiados que aquellos en los que dos o tres de los donadores son iguales.

La combinación de átomos donadores más utilizada ha sido S, N y O aunque existen algunos estudios de ligantes con PNO, PNS, AsNO y AsNS como donadores (2).

En su mayoría los ligantes SNO utilizados, son bases de Schiff obtenidas por condensación entre un aldehído o cetona, generalmente salicilaldehído y  $\beta$ -dicetonas, y una amina que posea un átomo de S capaz de actuar como donador, --tiosemicarbazidas, ditiocarbamatos, etc. Por la amina de la que se derivan podemos dividirlo en:

a) Derivados de tiosemicarbazidas (fig. 1)

Desde que en 1950 Harne et al (3), descubrieron que la tiosemicarbazona del benzaldehído protegía a los ratones -- contra enfermedades infecciosas, numerosas tiosemicarbazonas se han sintetizado como potenciales agentes antimicrobianos, antivirales, antifúngidas y anticancerígenos (4).



fig. 1 a) Tiosemicarbazida

b) Tiosemicarbazona

Uno de estos derivados, la metiazona (fig. 2) fué el

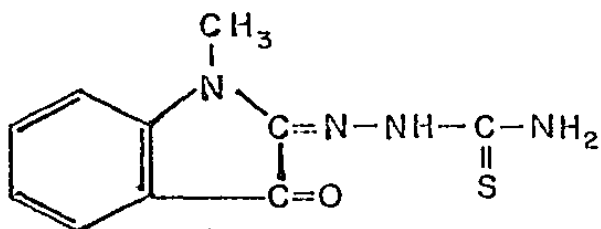


fig. 2 Metiazona.1-metilisantin-3-tiosemicarbazona

primer fármaco en servir efectivamente en la prevención de enfermedades virales en el hombre (5). Se ha propuesto que la actividad antiviral de la metiazona se debe a su habili-



dad para formar quelatos tridentados con iones metálicos pesados (4,6).

Diversos grupos se han dedicado a obtener compuestos de coordinación con tiosemicarbazidas y tiosemicarbazonas (7). Una de las tiosemicarbazonas con SNO como átomos donadores más estudiados, ha sido la 1-fenil-(2-hidroxi)tiosemicarbazona, así como compuesto análogos con diferentes sustituyentes en el arilo, fig. 3, de los cuales se han sintetizado complejos de muy diversos metales (8,9,10,11).

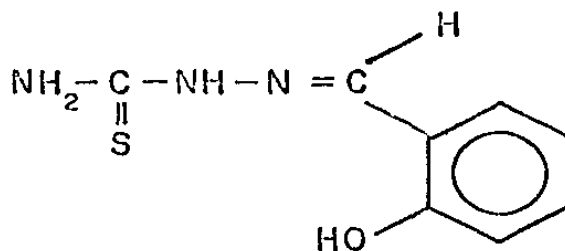


fig. 3 1-fenil(-2 hidroxi)tiosemicarbazona

El ligante puede actuar como monovalente tridentado, perdiendo el protón del grupo fenólico, y coordinarse por el S de la tiona, el N de la imina y el O del fenol. Debido al equilibrio tiona-tiol ( $\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{S} \rightleftharpoons \text{N}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{SH}$ ) en que se encuentra en solución puede también actuar como bivalente, --

perdiendo el protón del tiol.

Se han reportado compuesto de Co(III) con 2 ligantes - monovalentes o 2 bivalentes e incluso uno con un ligante actuando como monovalente y otro como bivalente (12).

Con Ni(II) se han descrito compuestos paramagnéticos - tanto monoméricos como diméricos (13).

Para Cu(II) existen descritos compuestos monoméricos - (12) y algunos para los que se ha propuesto una estructura - polimérica (10a). Complejos de Cu(I) (10c) así como un polímero de Cu (II)-Cu(I) (13) han sido reportados.

N.V. Gerbeleu et al, han observado que al metilar el azufre de la tiona el ligante deja de coordinarse por el azufre (14).

Rana y su grupo han estudiado el comportamiento del ligante 1-(2-hidroxi)-benziliden-4-benzamido-tiosemicarbazona ante diferentes metales, proponiendo que la coordinación es

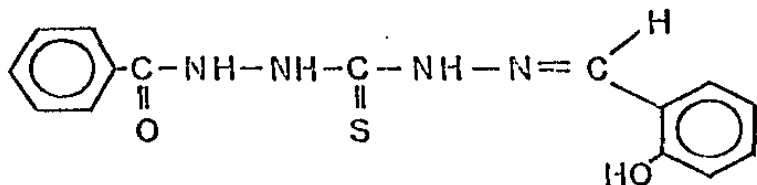


fig. 4 1-(2-hidroxi)-benziliden-4-benzamido tiosemicarbazona

a través del O del fenol, el S de la tiosemicarbazona y el N amido (15); estos resultados difieren del patrón que se ha observado en la coordinación de las tiosemicarbazonas, ya -- que se propone que no haya coordinación por el N de la imina, desafortunadamente los autores no presentan evidencias contundentes de sus proposiciones.

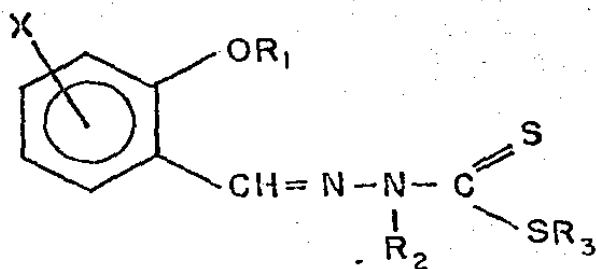
También se han descrito algunos ligantes con N-heterociclos, derivados de tiosemicarbazonas y que actúan como ligantes SNO (16,17).

#### b) Derivados de ditiocarbazatos

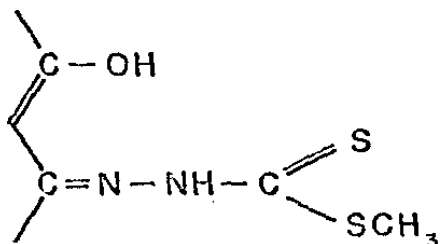
Los grupos dirigidos por S.E. Livingstone (18), A. Ali (19) y M.F. Iskander (20) han estudiado ligantes derivados tanto de salicilaldehidos como de  $\alpha$  o  $\beta$ -dicetonas con ditiocarbazatos, fig. 5.

En todos los casos estudiados por estos autores, los ligantes se coordinan por el S de tipo tiona (nunca del S de tipo tioter), así como del N de la imina, la coordinación -- con el O se lleva a cabo para todos los ligantes derivados de salicilaldehidos, pero para las  $\alpha$  o  $\beta$ -dicetonas, la coordinación por el oxígeno no es forzosa ya que en estos ligantes existe la posibilidad de que el O este con una configuración cisoide o transoide respecto al N de la imina (20b).

Los ligantes pueden actuar con una carga negativa sobre el átomo de azufre en los casos en que existe un átomo de H en el N del grupo ditiocarbamato, ya que en ese caso estos compuestos presentan en solución en equilibrio tiona-tiol. fig. 6.



(a)



(b)

fig. 5 Ligantes derivados de ditiocarbazatos y salicilaldehydos. (a), o β-dicetonas (b).

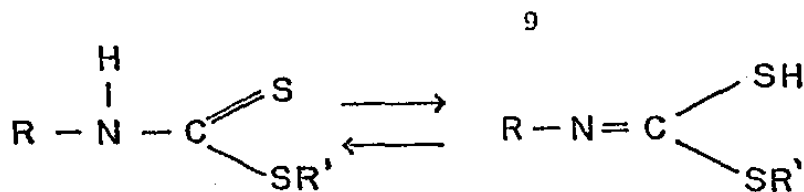


fig. 6 Equilibrio tiona-tiol.

Se han descrito para Cu(II) compuestos con estructuras cuadrado plano monoméricos y diméricos así como compuestos triméricos y tetraméricos (18,19).

Para Ni(II) se han reportado compuestos cuadrado planos monoméricos y diméricos, para estos últimos se han propuesto que los átomos puente son S, contrariamente a lo propuesto para compuestos de cobre en los que se propone puentes de oxígeno. Con ligandos derivados de  $\alpha$  o  $\beta$  dicetonas se han obtenido también compuestos octaédricos (18a, 19).

Se ha observado que en algunos casos estos ligandos oxidan Co(II) a Co(III). (18b,19c), y Fe(II) a Fe(III) (18a).

Se han sintetizado compuestos con otros iones metálicos tales como VO(IV), Pd(II), Pt(II), Zn(II) y Cd(II) (18, 21).

c) Derivados de 2-amino-tiofenol

En solución estos ligantes se pueden formar un anillo de benzotiazolina (22) fig. 7, y en algunas ocasiones se coordinan como benzotiazolinas a través del N y O (23), pero en general lo hacen sin formar el ciclo, actuando como ligantes tridentados SNO.

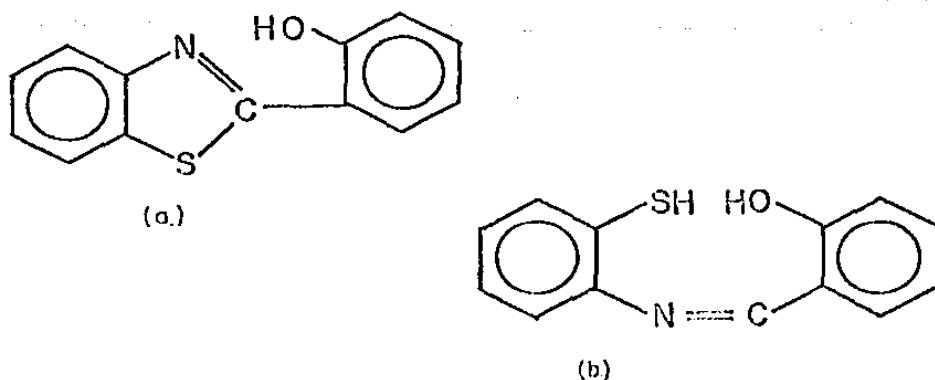


Fig. 7 Salicilaldehido-2-tioanil

- a) Formando un anillo de Benzotiazolina
- b) Sin formar el anillo

En los primeros estudios de estos ligantes y algunos similares con ON y O como donadores, se propuso que formaban compuestos tricoordinados de cobre, ya que el análisis elemental mostraba una relación metal-ligante de 1;1 (24), sin embargo, el hecho de que los compuestos presentaran mo-

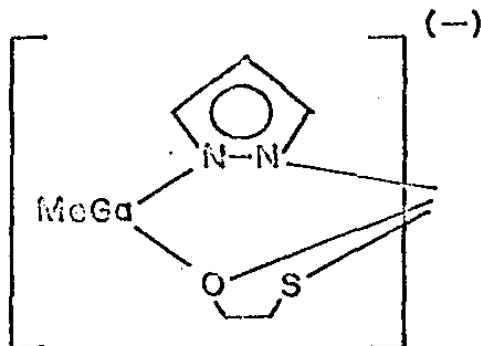
mentos magnéticos anormalmente bajos debido a interacciones antiferromagnéticas entre los átomos metálicos (25), llevó a la conclusión de que no eran monoméricos.

Posteriormente fue confirmada por difracción de Rayos X (26) la estructura dimérica de algunos de ellos.

Además de los complejos de cobre, que han sido los más estudiados, se han sintetizado compuestos con otros iones metálicos (27,31).

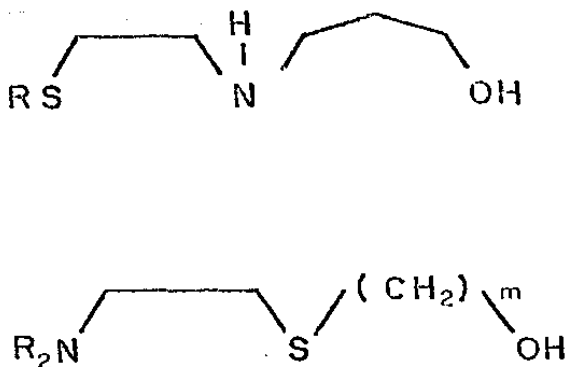
Además de los ligandos derivados de Bases de Schiff, se han estudiado algunos otros ligandos con S, N y O como átomos donadores.

Storr y su grupo (32) han estudiado el comportamiento del organogalato aniónico  $\text{MeGa}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SR}^-)$ , el cual se coordina por el S, N y O tal como se observa en la siguiente figura:



Los autores han obtenido compuestos octaédricos  $M(SNO)(CO)_3$ , en donde  $M=Mn, Mo$  y  $W$ , en los cuales el ligante se coordina fácilmente (fac), también han preparado compuestos tetraédricos de  $Cu(II)$  y  $Ni(II)$  y han determinado la estructura por difracción de Rayos X para los compuestos de  $Ni, Mn$  y  $Mo$ .

S. Kida (33) ha estudiado complejos binucleares de  $Cu(II)$  con ligantes tridentados SNO como posibles modelos de las proteínas tipo III de cobre. Los ligantes tienen un O de alcohol azufre de tioeter y un N de amina como donadores, fig. 8, en todos los casos que han estudiado los ligantes forman compuestos binucleares con puentes di- $\mu$ -alcoxo.



$$m = 2,3$$

fig. 8. Ligantes utilizados por S. Kida.



Kida ha encontrado que al sustituir el N de un ligante NNO por un S hay un desplazamiento positivo del potencial de reducción  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  y un mayor intercambio antiferromagnético entre los átomos metálicos. Algunos de los compuestos que han reportado presentan propiedades magnéticas extrañas ya que no siguen la ley de Bleaney-Bowers, esto parece ser que se debe a que los compuestos tienen cambios conformacionales al descender la temperatura.

## DISCUSION Y RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las reacciones entre el ligante 1-(2'-hidroxi)-benzili--den-4-fenil-tiosemicarbazona ( $H_2PhSNO$ ) y acetatos de Cu(II), Ni(II) y Co(II).

El ligante  $H_2PhSNO$  se sintetizó por una reacción de --condensación entre la 4-feniltiosemicarbazida y salicilaldehido, usando ácido acético como catalizador, fig. 1, de ---acuerdo con técnicas reportadas en la literatura (34). La desaparición de la banda en  $1670\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu C=O$  de salicilaldehido y la aparición de una nueva banda alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu C=N$  de la imina condensada, se usaron como evidencia de la formación de la tiosemicarbazona (35), fig. 1. Se obtuvo el espectro de masas del ligante, en dicho espectro se observa el ión -molecular correspondiente y, el patrón de fragmentación es similar al reportado por Sheikh et al (36) para las tiosemi-carbazonas, fig. 2.

El ligante sintetizado es un sólido blanco, estable, -con puntos de fusión definido de  $182 - 184\text{ }^\circ\text{C}$ .

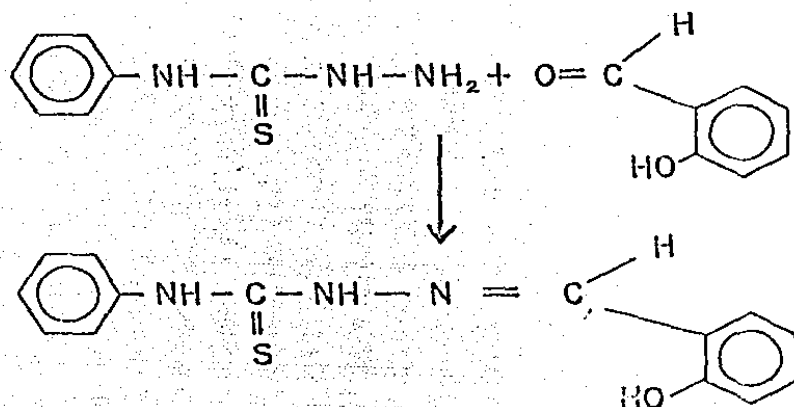
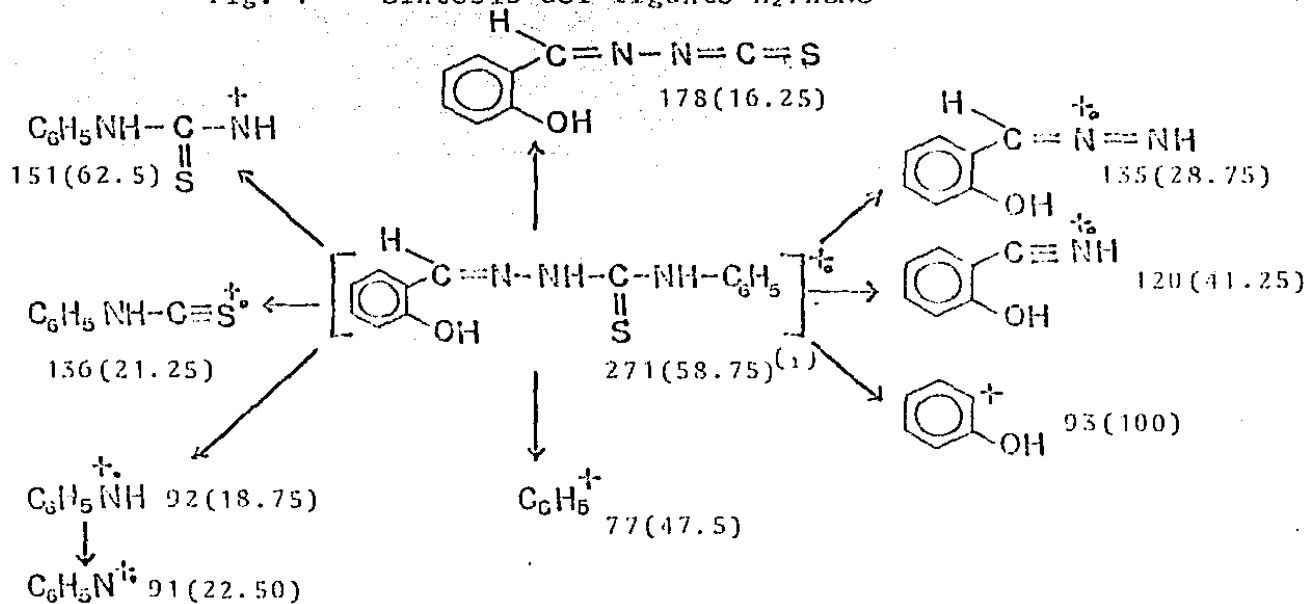
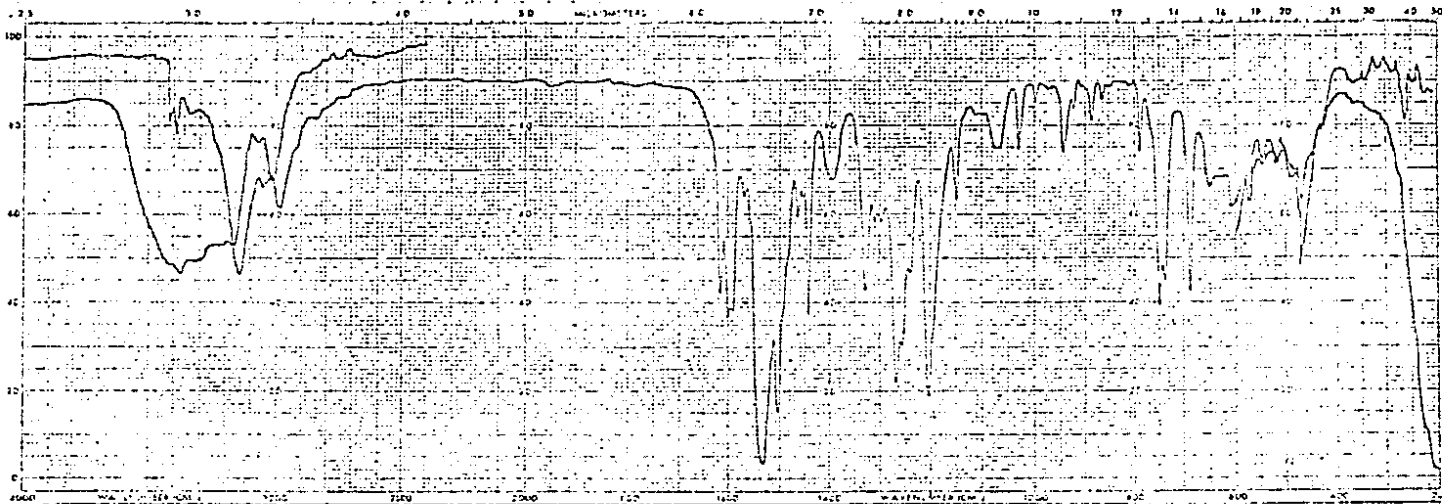
Fig. 1 Síntesis del ligante  $\text{H}_2\text{PhSNO}$ 

Fig. 2 Patrón de fragmentación probable para el ligante.

(i)  $e/m$  (intensidad relativa)



Espectro de I.R. del ligante.

## Reacciones con acetato de cobre (II)

Aunque suponíamos que si el ligante actuaba como tri--dentado, íbamos a obtener un compuesto dimérico con una relación molar M:L de 1:1 decidimos hacer las primeras pruebas con una relación molar de 1:2 entre  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{PhSNO}$ . Al poner a reflejo la reacción observamos que después de 3 hrs., el complejo que había precipitado casi inmediatamente y que en un principio era de color café, había cambiado a un color verde, para ver si se llevaba a cabo algún otro cambio dejamos la reacción más tiempo, al día siguiente observamos que se había formado un compuesto de color amarillo, al enfriar la solución este compuesto pasó de nuevo al verde. Pudimos separar cada uno de los compuestos filtrando rápidamente una vez que el precipitado deseado se había formado, estos compuestos una vez aislados son estables. El de color café se puede obtener sin necesidad de reflujos.

Otras observaciones experimentales que hicimos fueron las siguientes: a) nunca observamos que el compuesto café se transformara en el amarillo sin antes formarse el verde, b) si la reacción se lleva a cabo con una relación molar M:L de 1:1, se obtiene únicamente el compuesto café, pero si agregamos más ligante este cambia al verde y después al

amarillo, c) si se pone a reflujo en etanol el compuesto verde, este pasa al amarillo sin necesidad de que haya ligante en exceso, d) el compuesto verde no regresa al café en solución etanólica.

A continuación presentamos y discutimos una serie de estudios que realizamos para determinar cual es la diferencia entre estos tres compuestos, y al mismo tiempo trataremos de dar una explicación a las observaciones experimentales.

#### Análisis elemental.

Para los tres compuestos, el análisis elemental corresponde a una relación molar M:L de 1:1, <sup>(1)</sup> tabla 1, lo que en principio corresponde a la relación molar observada para los dímeros formados por ligantes tridentes, aunque no excluye otras posibilidades, por ejemplo la de un polímero. Infortunadamente no fué posible obtener datos de peso molecular y los compuestos se descomponen en el espectrometro de masas.

(1) Nota. Dado que la relación molar es la misma para todos ellos, usaremos el color de los compuestos para diferenciarlos.

	Café	Verde	Amarillo
Cu	18.70 (19.10)	20.00 (19.10)	19.70 (19.10)
C	49.69 (49.31)	48.74 (49.31)	50.13 (49.31)
H	3.37 ( 3.30)	3.20 ( 3.30)	3.24 ( 3.30)
N	12.60 (12.63)	13.00 (12.63)	12.90 (12.63)
S	9.59 ( 9.62)	9.86 ( 9.62)	9.71 ( 9.62)

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos de cobre. Entre paréntesis los valores calculados para una relación molar M:L de 1:1.

#### Conductividad.

Los tres compuestos son no-electrolitos, tabla 2, por lo que el ligante se encuentra neutralizando la carga que tenga el ión cobre.

Es importante hacer notar el hecho de que el ligante -- puede actuar como monovalente o bivalente, debido al equilibrio tantomérico con desplazamiento de hidrógeno, en el que se encuentran las tiosemicarbazonas en solución cuando tienen un átomo de hidrógeno en el nitrógeno 3, fig. 3. Perdiendo ya sea el protón del fenol y/o, el protón del tiol.

	cond.	$\mu^2$ (M. B.)	termograma ( $^{\circ}\text{C}$ )
Café	(1)	2.11 (1.49)	208 <sup>4</sup>
Verde	(1)	1.74 (1.14)	210 (14%) <sup>3</sup> 333 <sup>4</sup>
Amarillo	(1)	diamagnético	200 (10%) <sup>3</sup> 340 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> no-electrólito

<sup>2</sup> dímero (por átomo de Cu(II) )

<sup>3</sup> entre paréntesis la pérdida en peso a la temperatura indicada.

<sup>4</sup> temperatura de descomposición

Tabla 2. Algunas características físicas de los compuestos de cobre.

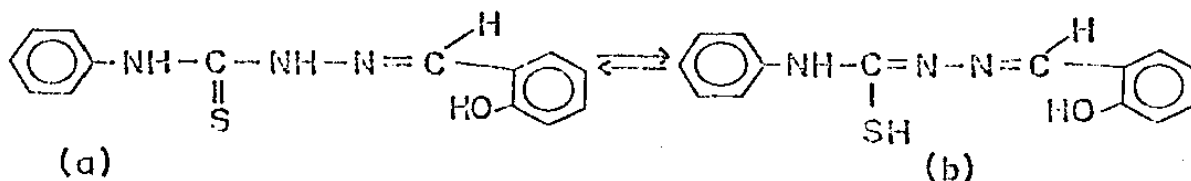


Fig. 3. Equilibrio tautomérico con desplazamiento de hidrógeno. a) forma tiona, b) forma tiol. La forma tiol presenta mayor conjugación y por ello es más plana.



### Momento Magnético.

Obtuvimos la susceptibilidad magnética de los compuestos por medio de una balanza de Gouy, se calcularon los momentos magnéticos utilizando los valores propuestos por Figgis y Lewis para la corrección diamagnética (40).

Dado que el análisis elemental sugiere que los compuestos son diméricos, calculamos los momentos magnéticos tanto para un dímero como para un compuesto con un átomo de Cu(II). Tabla 2.

Para el compuesto café tenemos para el dímero un valor de 2.11 M.B. que por átomo de cobre resulta ser de 1.49 M.B., un valor que está de acuerdo con el esperado para un compuesto dimérico con interacción magnética entre los átomos de cobre (41).

El compuesto de color verde tiene un momento magnético para el dímero de 1.74 M.B. y de 1.23 M.B., este último valor sugiere que si el compuesto es dimérico la interacción magnética es más fuerte que en el compuesto café, sin embargo, es muy significativo que el valor calculado para un compuesto dimérico sea de 1.74 M.B., valor que concuerda con el esperado para un electrón.

El compuesto amarillo resultó ser diamagnético, por lo tanto, se trata de un compuesto de Cu(I); el color del compuesto concuerda con el esperado para un compuesto de Cu(I).

Este hecho no debe extrañar, ya que la reducción de compuestos de Cu(II) a Cu(I) por tiosemicarbazonas ha sido reportada con anterioridad (7).

#### Voltametría Cíclica.

En el voltamograma del compuesto café se observan dos ondas de reducción de 1 electrón<sup>(1)</sup> a -0.8 y -1.0 V, este hecho sugiere de nuevo que se trata de un compuesto dinérico de Cu(II).

Ambas reducciones son no-reversibles, sin embargo es curioso que aparecen dos ondas de oxidación muy desplazadas

(1) Los cálculos para el número de electrones transferidos, se hicieron utilizando ferroceno como referencia para la transferencia de 1 electrón (49).

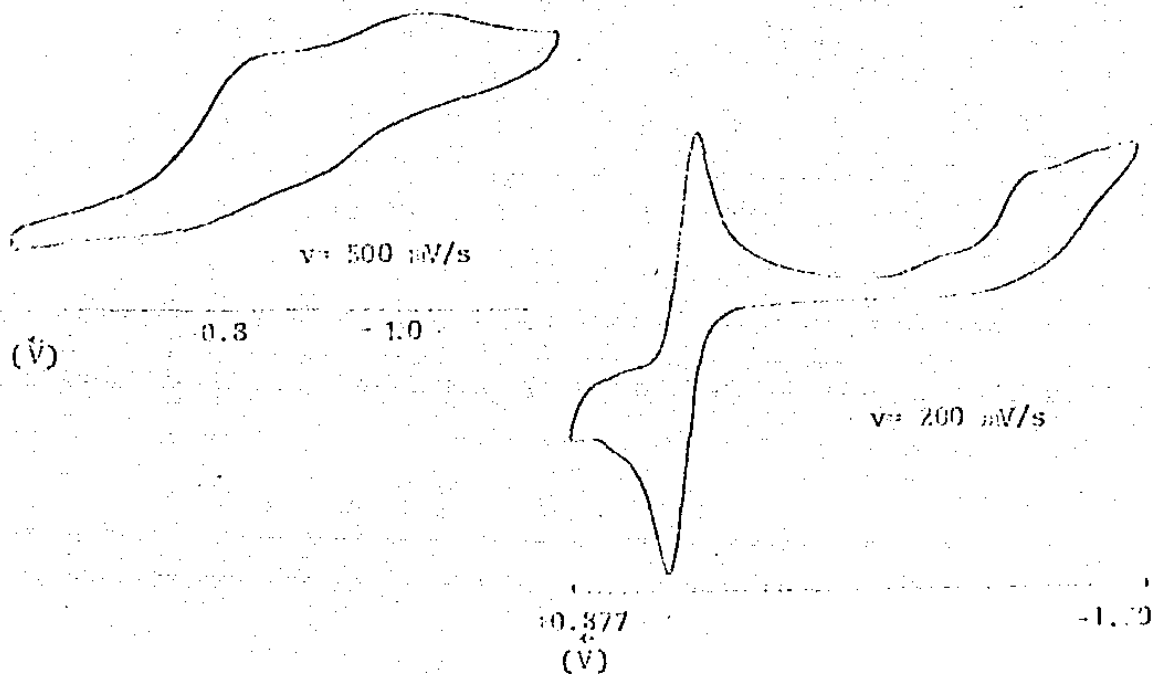


Fig. 4 a) Voltamograma del compuesto café.  
 b)) Comparación con ferroceno, como referencia para la transferencia de un electrón.

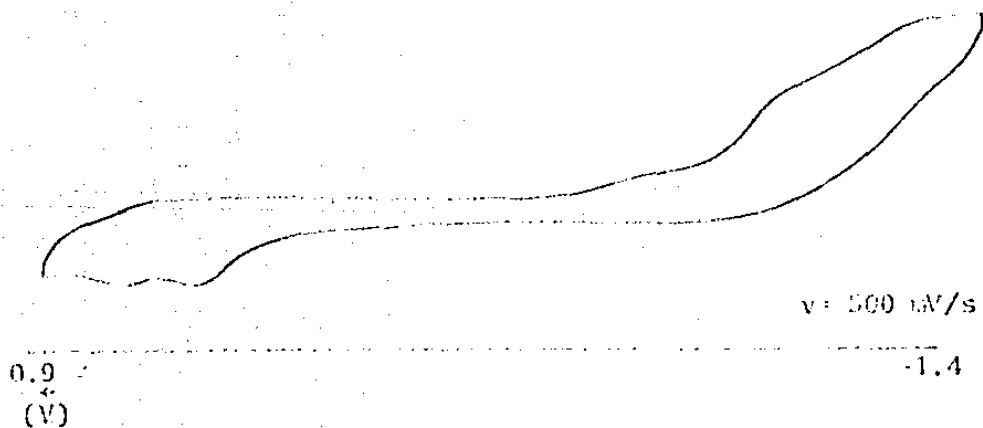


Fig. 5 Voltamograma del compuesto café incluyendo las ondas de oxidación desplazadas.

hacia la izquierda y que son debidas a las reducciones anteriores, (no aparecen si no se llevan a cabo primero las reducciones). Fig. 5.

De lo anterior se deduce que una reducción en dos pasos para este compuesto, y que al realizarse tanto la reducción del primer átomo de Cu(II) como la del segundo, hay un cambio estructural en el átomo de cobre que se ha reducido, fig. 6.

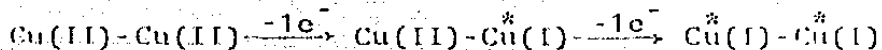


Fig. 6. Proceso propuesto para la reducción del compuesto café.

Los asteriscos indican que esos átomos tienen una configuración diferente a la que tenían antes de la reducción.

Es precisamente debido a este cambio que los picos de reducción aparecen a diferentes valores y que los correspondientes a la oxidación aparezcan muy desplazados, ya que la especie que se oxida es diferente a la que se había reducido.

En los voltamogramas del compuesto verde se observa -- una onda de reducción de un electrón a -0.98 V fig. 7. Esto indica que en este compuesto se tiene únicamente un átomo

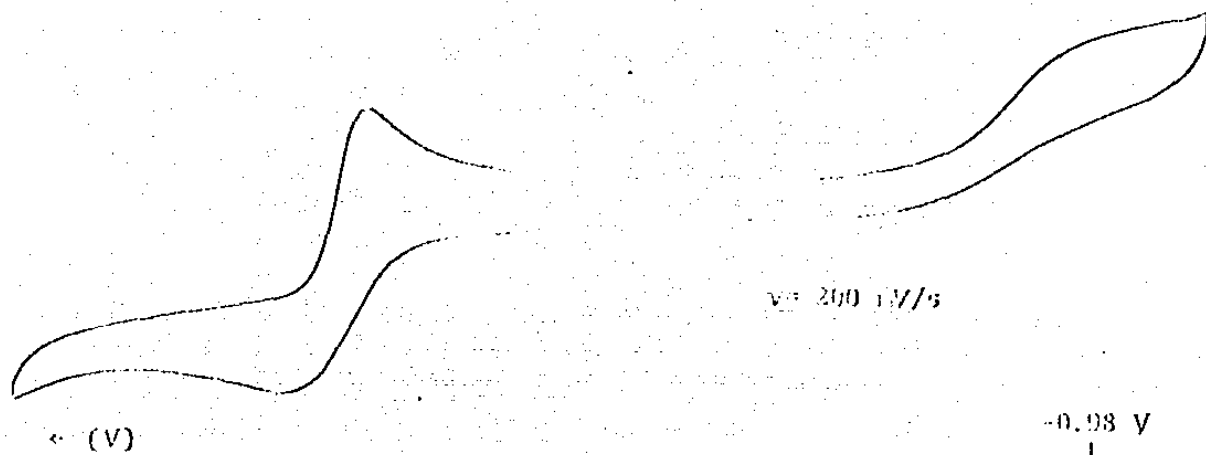


Fig. 7 Voltamograma del compuesto verde en la zona de reducción, comparado con ferroceno como referencia para la transferencia de un electrón.

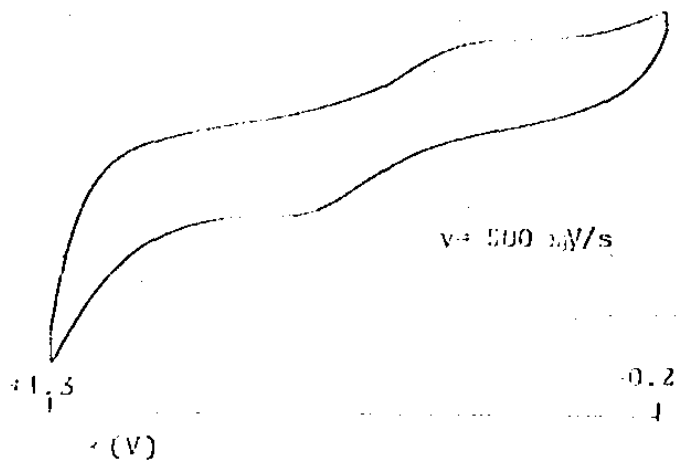


Fig. 8 Voltamograma del compuesto verde en la zona de oxidación.

mo de Cu(II), tal como parecía sugerirlo el momento magnético de 1.74 M.B.

El compuesto también presenta una onda de oxidación en +0.69 V, fig. 8, por lo que también tiene cobre en estado de oxidación I, por lo que podría tratarse de un dímero con un átomo de Cu(II) y otro de Cu(I).

Es interesante notar que el potencial de reducción de este compuesto es prácticamente el mismo que el segundo potencial del compuesto café.

Al tratar de obtener el voltamograma del compuesto amarillo nos encontramos con que este era igual al del verde, lo que corrobora el cambio del amarillo al verde en solución.

#### Resonancia Paramagnética Electrónica.

Se obtuvieron los espectros de RPE de los compuestos café y verde. Dado que fueron obtenidos de polvos, no es posible calcular con seguridad los valores de  $g$  y  $A$  (42). Sin embargo, un hecho importante, que puede desprenderse de la comparación de los espectros, fig. 9 y 10, es el de que las especies de Cu(II) que producen uno y otro espectro son

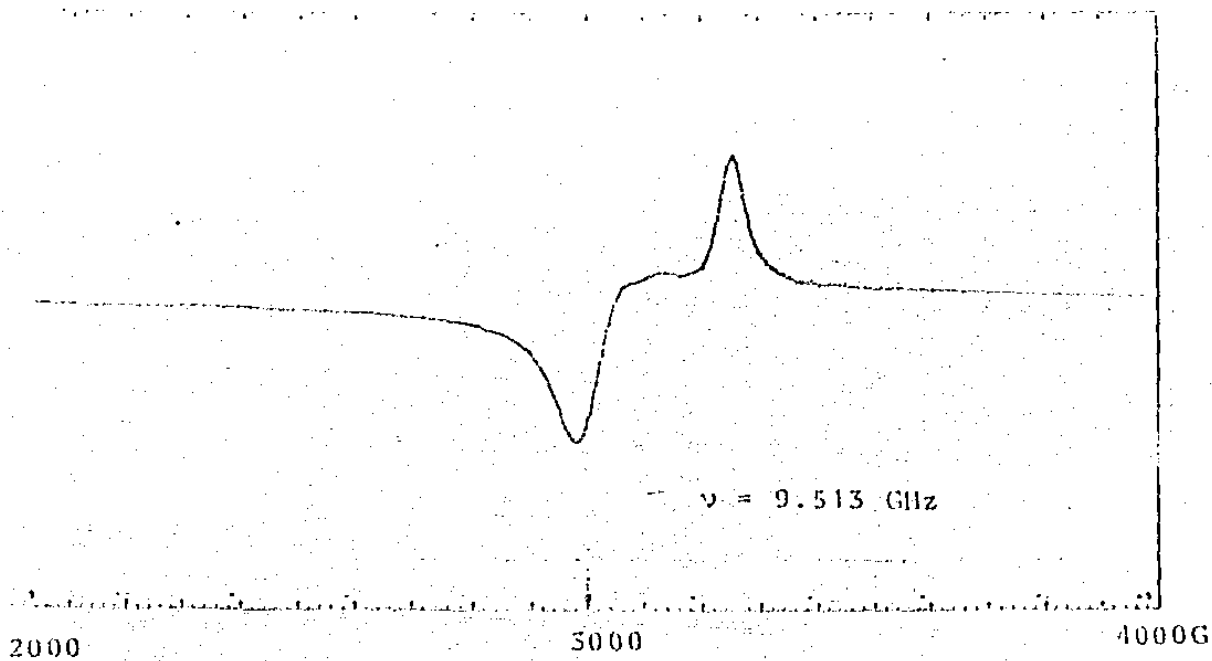


Fig. 9 Espectro de RPE del compuesto café.

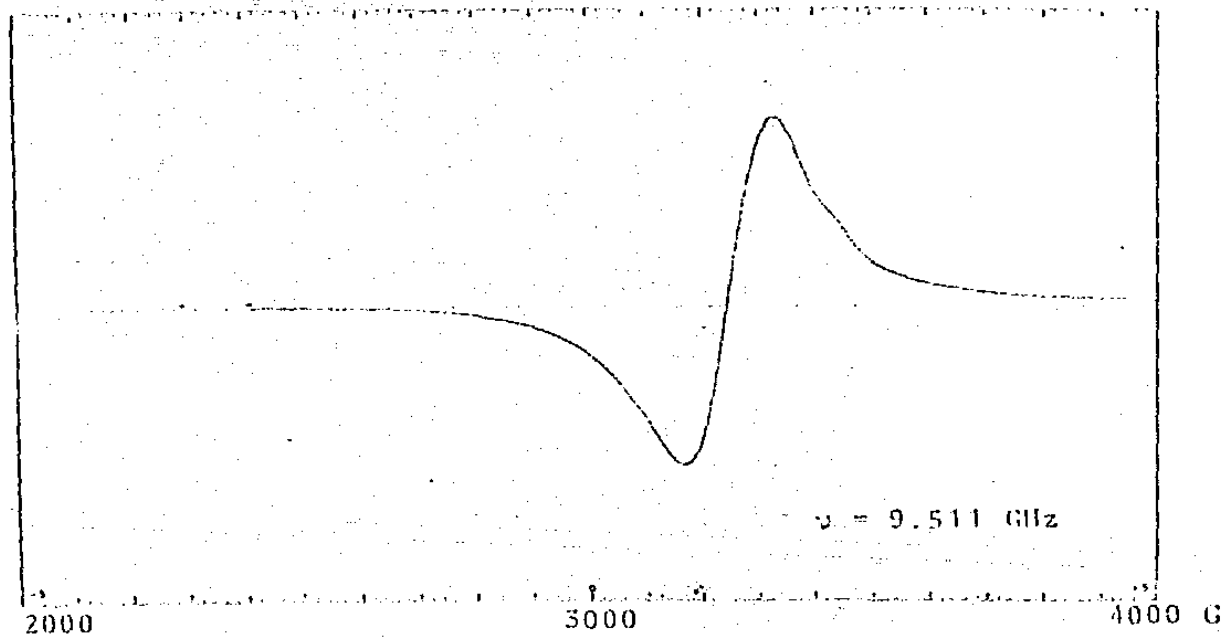


Fig. 10 Espectro de RPE del compuesto verde.

diferentes, ya que estos son significativamente diferentes, lo que sugiere que la estructura alrededor del Cu(II) del compuesto café es diferente a la que tiene el verde.

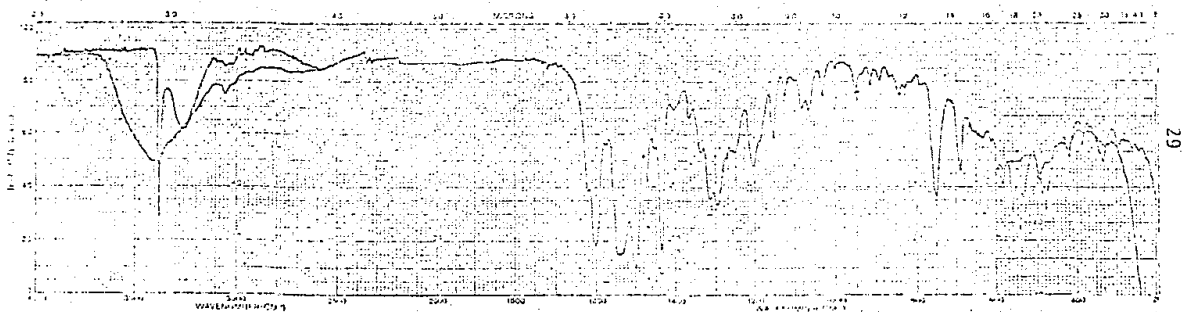
Dada la discusión sobre los cambios estructurales que sufre el compuesto café al reducirse y, el hecho de que en el compuesto verde sólo haya un átomo de Cu(II) cuyo potencial de reducción es igual al segundo potencial del compuesto café, aunado a los resultados de RPE; resulta razonable pensar que el compuesto café es un dímero que sufre una reducción en dos pasos, siendo los compuestos verde y amarillo los productos de estas reducciones.

Trataremos de reforzar estas conclusiones por los resultados obtenidos por infra-rojo.

#### Infra-rojo.

Para el compuesto café se observa en el espectro de I. R., que la banda  $\nu_{O-H}$ , que en el ligante se encuentra en  $3330\text{ cm}^{-1}$ , fig. 11, no aparece en el complejo, lo que es evidencia de coordinación por el oxígeno del fenol. La banda debida a la vibración  $\nu_{C=N}$  que en el ligante está en  $1600\text{ cm}^{-1}$  aparece ligeramente desplazada a menor número de onda ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ), que es lo que esperabamos para este caso,





29

Fig. 11 Espectro del I.R. del compuesto café.

ya que aunque al haber coordinación por el nitrógeno, de la imina, ésta se desplaza a menor número de onda, la formación de una nueva imina (debida a la forma tiol, fig. 2) refuerza la vibración  $\nu_{C=N}$ . Por último la banda de  $\nu_{C=S}$  que en el ligante aparece a  $945\text{ cm}^{-1}$ , no se encuentra en el espectro del complejo, este último hecho refuerza el que el ligante está coordinado por el azufre de la tiosemicarbazona en forma de tiol (50).

Por todo lo antes expuesto proponemos que el compuesto café sea un dímero con dos átomos de  $\text{Cu(II)}$ , en el que los ligantes se encuentran coordinados en forma de tioles, existiendo la posibilidad de que los átomos puente sean tanto O como S.

En la literatura no hemos encontrado ningún reporte en el que se proponga la existencia de puentes de S para dímeros de cobre con ligantes SNO, habiendo en cambio estructuras obtenidas por difracción de rayos X (33) en las que los átomos puente son de oxígeno.

S. Kida y su grupo (35), han observado que para compuestos diméricos de cobre el sistema de anillos quelatos fusionados más estables son 6-6-(4)-6-6 y 5-6-(4)-6-5, fig. 12.

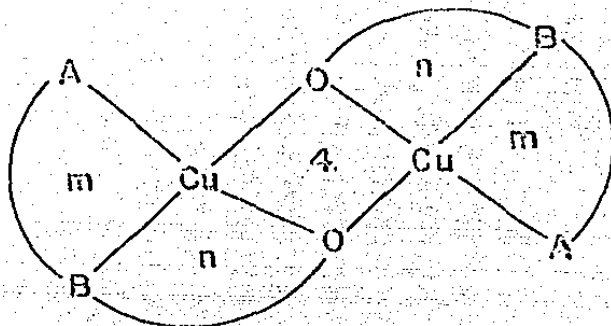


Fig. 12. Sistema de anillos quelatos fusionados  
m-n-(4)-n-m.

Para nuestro sistema cuando los átomos puente son los -- oxígenos del fenol tenemos un sistema 5-6-(4)-6-5, que podría estar favorecido sobre el sistema 6-5-(4)-5-6, fig. 13, que tenemos para el caso de puentes a través de los átomos de azufre de la tiosemicarbazona.

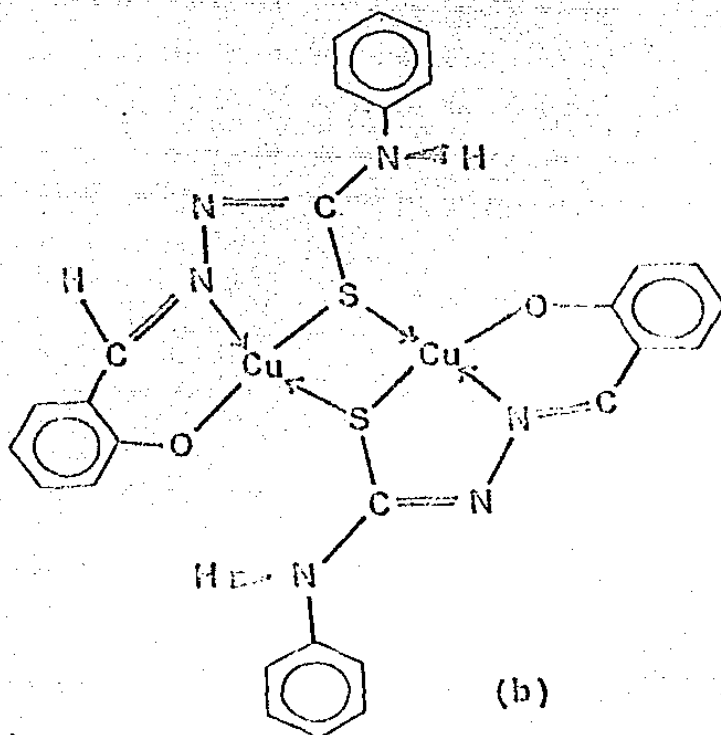
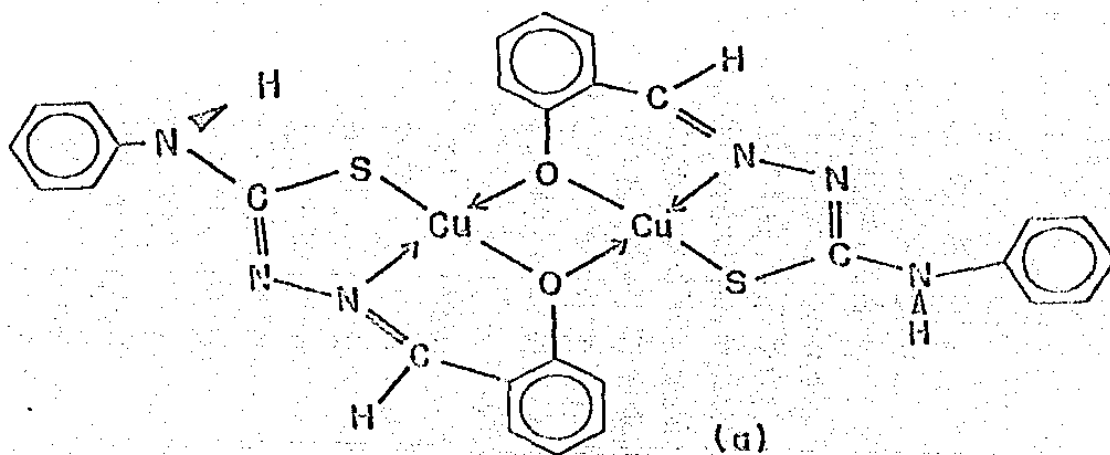


Fig. 13. Probables estructuras del compuesto café.  
 a) con átomos de oxígeno formando los puentes.  
 b) con átomos de azufre.

En el espectro de IR del compuesto verde se observa lo siguiente; fig. 14.

La banda  $\nu_{O-H}$  que estaba en el ligante en  $3300\text{ cm}^{-1}$ , no aparece en el espectro, por lo que el ligante se encuentra enlazado por el oxígeno del fenol. La banda  $\nu_{C=N}$  está ligeramente corrida de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1595\text{ cm}^{-1}$  debido a la coordinación por el N de la imina, y la banda  $\nu_{C=S}$  que en el ligante se encontraba en  $945\text{ cm}^{-1}$  se encuentra desplazada a  $830\text{ cm}^{-1}$ , estos desplazamientos tan grandes son debidos a la coordinación por el S de la tiosemicarbazona en forma de tiona (51).

Los resultados anteriores sugieren la existencia del ligante enlazado por el O del fenol, N de la imina y el S de la tiosemicarbazida en forma de tiona (este ligante sería monovalente), esto no excluye la posibilidad de que exista otro ligante que se encuentre en forma de tiol ya que para este la banda  $\nu_{C=S}$  no aparece (este ligante sería bivalente).

Por todo lo que se ha discutido sobre este compuesto, el complejo podría ser un dímero con un átomo de Cu(II) y otro de Cu(I), estando unido al átomo de Cu(II) un ligante en forma de tiol y otro en forma de tiona al de Cu(I).

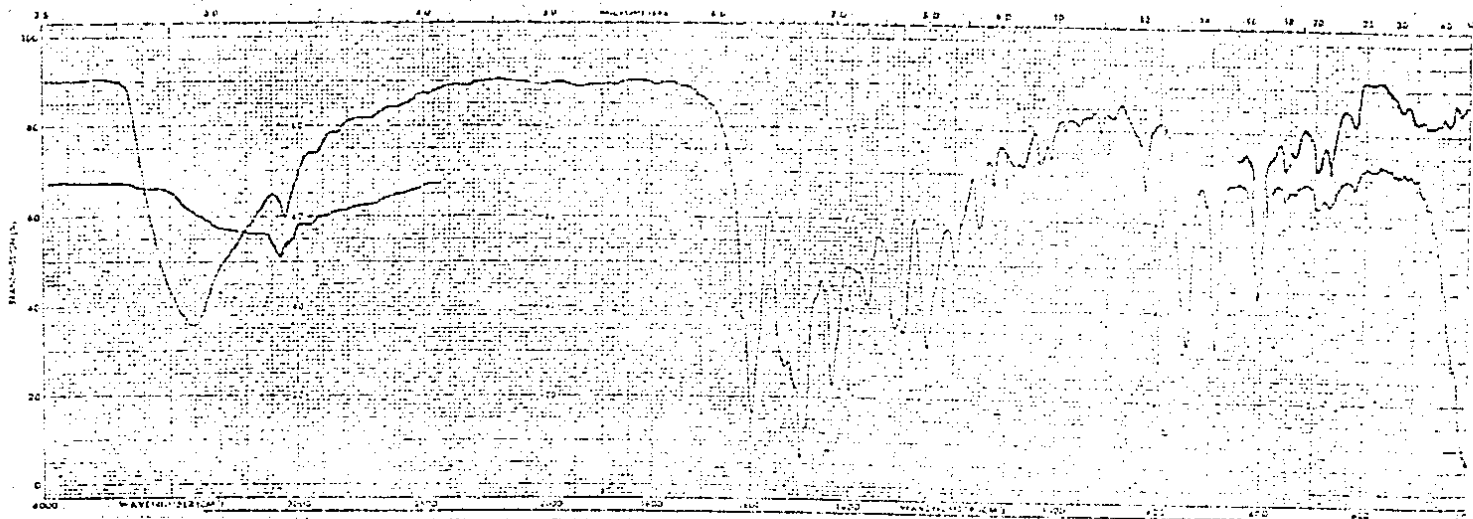


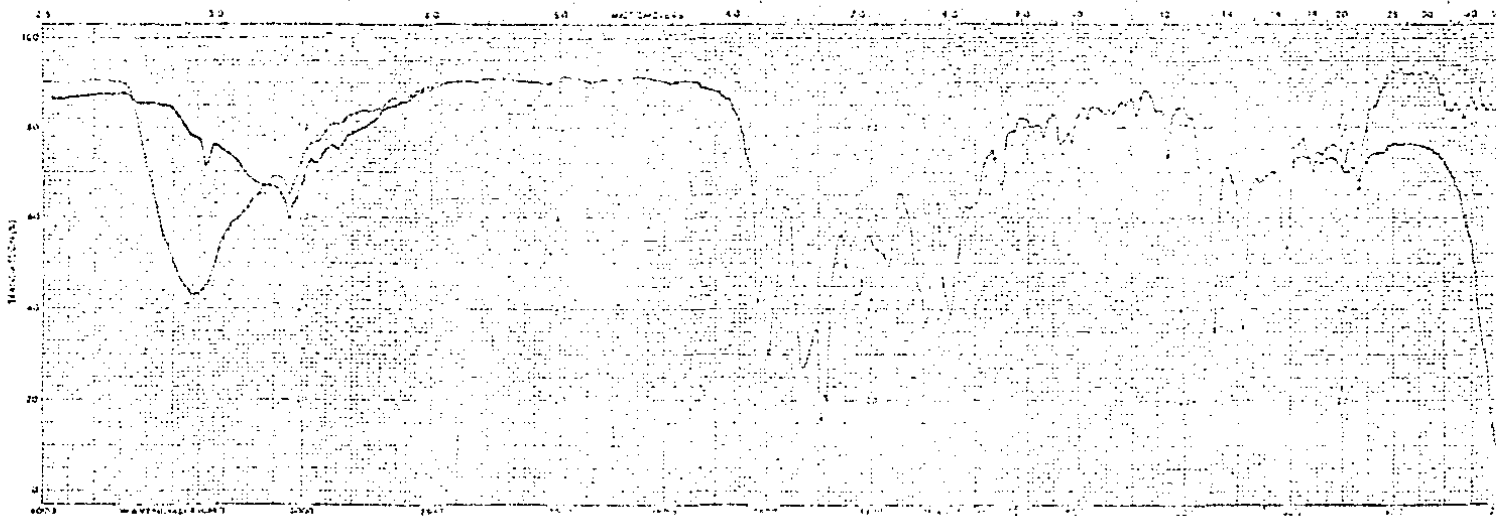
Fig. 14 Espectro de I.R. del compuesto verde.

La diferencia en cuanto a planaridad entre uno y otro ligante, fig. 3, se debe reflejar en la estructura de este compuesto, en particular en la del átomo de Cu(I), explicándose así los resultados de voltametría cíclica y la diferencia en los espectros de R.P.E.

Es posible que la estructura de este compuesto sea la de un dímero similar al propuesto para el compuesto café, - sin embargo podría tratarse de un polímero de Cu(II)-Cu(I), de ser así quizás el compuesto verde no tenga un mecanismo - sencillo para regresar al café y por ello sea estable en solución. Un compuesto polimérico similar ha sido reportado por Livingstone (13).

En el compuesto amarillo se observa en el I.R. la desaparición de la banda de  $\nu_{OH}$  que en el ligante aparecía en  $3300\text{ cm}^{-1}$ , un corrimiento de  $1600$  a  $1595\text{ cm}^{-1}$  de la banda  $\nu_{C=N}$  y un desplazamiento desde  $945\text{ cm}^{-1}$  hasta  $830\text{ cm}^{-1}$  de la banda  $\nu_{C=S}$ , por lo que el ligante debe encontrarse en forma de tiona, tal como se había propuesto para el átomo de Cu(I) del compuesto verde. Es en la forma tiona precisamente como se ha visto que se coordinan a Cu(I) las tiosemi-carbazonas (43).

Es difícil hacer proposiciones para la estructura de - compuestos de Cu(I), ya que la estequiometría de los com---



Espectro de I.R. del compuesto amarillo.



puestos no da una clave de la misma (44), existiendo una gran diversidad de estructuras: monoméricas, diméricas, triméricas e incluso poliméricas con número de coordinación de dos a cuatro. Por lo que podría tratarse tanto de un compuesto dimérico como de uno polimérico, trataremos ahora de dar una explicación a algunas observaciones experimentales.

El hecho de que el compuesto café nunca se transforme directamente al amarillo, se debe a que dado que el proceso es una reducción en dos pasos, la primera reducción implica el paso por el compuesto de color verde.

La reducción para ir del compuesto café al verde debe llevarse a cabo por interacción con el exceso de ligante que se encuentra en la solución, es por ello que el compuesto café no cambia cuando se hace la reacción con una relación molar M:L de 1:1.

El segundo paso de la reducción no requiere de la presencia de ligante en exceso, por lo que debe llevarse a cabo por interacción con el disolvente. Es por ello que el compuesto verde se transforma en el amarillo si el primero se pone a reflujo en etanol.

En resumen los resultados experimentales parecen indicar que al reaccionar el ligante  $H_2PhSNO$  con acetato de co-

bre(II), se forma un compuesto dimérico de color café, capaz de ser reducido en un primer paso, por interacción con ligante en la solución, a un compuesto verde que tiene átomos de cobre(II) y cobre(I). Este segundo compuesto que puede ser un dímero o un polímero, se reduce por interacción con el disolvente a un compuesto de cobre (I) de color amarillo y que puede ser dimérico o polimérico.

Por último es importante hacer notar el hecho de que la reducción de el compuesto café se lleve a cabo en dos pasos, ya que se ha propuesto que en las proteínas azules de cobre, existen dímeros de cobre(II) acoplados antiferromagnéticamente, que llevan a cabo reducciones reversibles en 2 pasos (45).

Aunque los potenciales de reducción para estas proteínas son positivos, y los del compuesto café son negativos y no reversibles, quizás con ligantes similares a el  $\text{H}_2\text{PhSO}$  se puedan obtener compuestos que sirvan de modelos para este tipo de proteínas.

## Reacciones con acetato de níquel(II)

Al hacer reaccionar a reflujo en etanol el ligante  $\text{H}_2\text{PhSN0}$  con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en una relación molar M:L de 1:1 o 1:2, se obtiene un compuesto sólido de color naranja-ladrillo. El análisis elemental del compuesto, corresponde a una relación molar M:L de 1:1, tabla 3, este hecho así como el de que el compuesto sea diamagnético, sugieren que se trata de un dímero, ya que de no ser así, tendríamos un compuesto tricoordinado pseudo-cuadrado plano de níquel(II), la baja solubilidad del compuesto esta también de acuerdo con un compuesto dimérico.

Color -	naranja-ladrillo
Solubilidad -	soluble en DMF, poco soluble en acetona y THF
An. elemental -	Ni = 10.30 (9.86) <sup>1</sup> , C = 54.78 (56.20) H = 3.97 (3.34), N = 13.90 (14.04), S = 10.49 (10.70)
Diamagnético	
No-electrolito	

<sup>1</sup> Valores calculados para una relación molar M:L del 1:1.

Tabla 3 Características del compuesto de níquel

El compuesto es un no-electrolito, por lo que el ligante se debe de encontrar en forma de tior, actuando como tridentado bivalente.

El espectro de I.R. del compuesto confirma las consideraciones anteriores, fig. 15, ya que: La banda de  $\nu_{O-H}$  que en el ligante se encuentra en  $3300\text{ cm}^{-1}$  no aparece en el complejo debido a la coordinación a través del oxígeno del fenol. La banda  $\nu_{C-S}$  que en el ligante se encuentra en  $945\text{ cm}^{-1}$  también desaparece debido a la coordinación por el azufre de la tiosemicarbazona en forma de tior. La banda de vibración  $\nu_{C-N}$  se encuentra ligeramente desplazada de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1595\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es evidencia de la coordinación por el nitrógeno de la imina, este desplazamiento es pequeño ya que cuando el ligante se encuentra como tior se forma una nueva imina y se refuerza la vibración  $\nu_{C-N}$ .

Si el compuesto es un dímero, los átomos puente podrían ser tanto oxígenos como azufres. Existen en la literatura reportes de compuestos diméricos de níquel (II) con ligantes tridentados ONO, con puentes de oxígeno (47), sin embargo Livingston ha propuesto que debido a que los compuestos de níquel tienden a formar puentes muy estables con tioles, los ligantes SNO derivados de tiosemicarbazonas y ditiocarbamatos forman puentes de azufre (48b), el mis

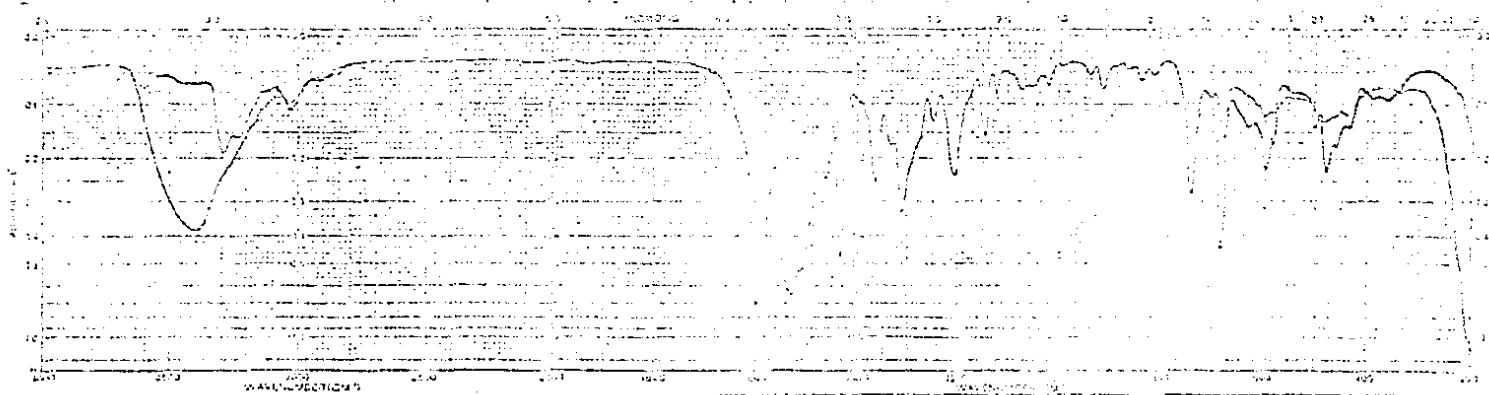
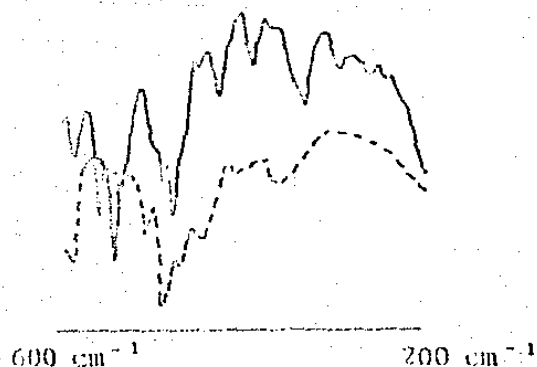


Fig. 15 Espectro de I.R. del compuesto de níquel.

mo autor ha propuesto que la banda  $\nu\text{C-O}$  se desplaza de 1550-40 a 1560  $\text{cm}^{-1}$  cuando el oxígeno se encuentra formando puentes, desafortunadamente en nuestro caso existen dos o tres bandas superpuestas de 1520 hasta 1560  $\text{cm}^{-1}$ , y no es posible asignar confiablemente una de ellas a  $\nu\text{C-O}$ .

Si este compuesto tuviera el mismo tipo de puentes que el compuesto café de cobre (que también es un dímero) esperaríamos que en la zona de 600-200  $\text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las vibraciones M-O, M-N y M-S, los espectros fueran muy parecidos y no lo son, Fig. 16.



— Compuesto café de cobre.

- - - Compuesto de níquel.

Fig.16 Espectros de los compuestos café de cobre y de níquel en la zona de 200-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Esto no resuelve el problema, ya que aunque los átomos puente sean diferentes en cada caso, no estamos seguros de que el compuesto de cobre tenga puentes di- $\mu$ -alcoxo (aunque parece ser lo más probable) Fig. 17.

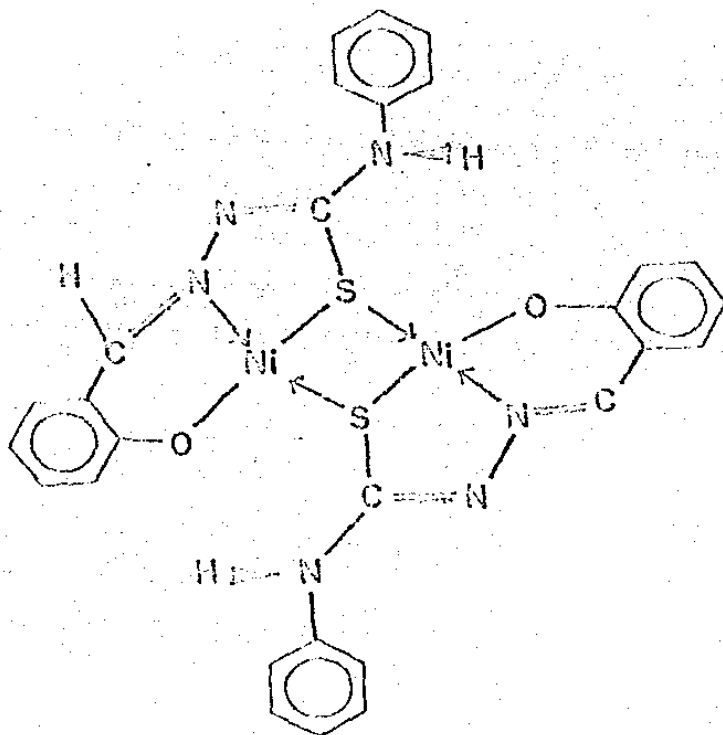


Fig. 17 Estructura posible para el compuesto de níquel si forma puentes a través de los tioles.

## Reacciones con acetato de cobalto(II)

Al hacer reaccionar el ligante  $H_2PhSO$  con -----  
 $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$  en una relación molar de 2:1, precipita un  
 compuesto café obscuro, cuyo análisis elemental es adecuado  
 para una relación molar M:L de 1:2, tabla 4, este compues-  
 to es diamagnético por lo que el cobalto inicialmente en es-  
 tado de oxidación (II) se ha oxidado a Co(III), la oxida-  
 ción por ligantes que contienen azufre de Co(II) a Co(III),  
 es un hecho común, y por lo tanto no debe de extrañar que -  
 así suceda en este caso, aunque no por ello deja de ser in-  
 teresante el hecho de que el ligante  $H_2PhSO$ , actuó como re-  
 ductor ante cobre(II) y como oxidante ante cobalto (II).

Color -	café obscuro
An. elemental -	Co = 17.50 (17.98) <sup>(1)</sup> , C = 50.37 (51.26) H = 3.42 (3.35), N = 12.70 (12.81), S = 9.50 (9.76)
Termograma -	pérdida de 5% a 130°C, descompone a 276°C.
Diamagnético	
No-electrolito	

(1) Entre paréntesis los valores calculados para una relación molar M:L de 1:2.

Tabla 4. Algunas características físicas del compuesto de cobalto.



El compuesto obtenido es un no-electrolito, y por lo tanto uno de los ligantes debe actuar como monovalente y otro como bivalente. Dado el equilibrio tiona-tiol en el que se encuentra un ligante en solución, este puede actuar como monovalente ya sea perdiendo el protón del fenol o el protón del tiol. En la literatura existen reportados casos similares al nuestro (3b), y en ellos se propone que el ligante actúa como tiol, conservando el protón del fenol, --- fig. 18.

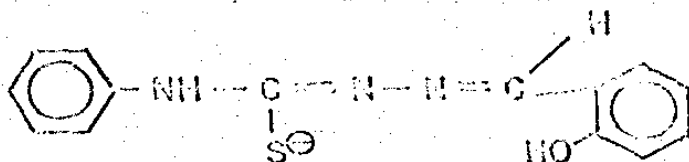


Fig. 18 Ligante  $H_2PhSNO$  actuando como monovalente en forma de tiol.

En el espectro de infra-rojo del compuesto, fig. 19 no se observa la banda debida a la vibración  $\nu_{C=S}$  que en el ligante se encuentra en  $945\text{ cm}^{-1}$ , indicando que los ligantes se encuentran coordinados en forma de tiol, por otro lado se observa en el espectro obtenido en hexaclorobutadió

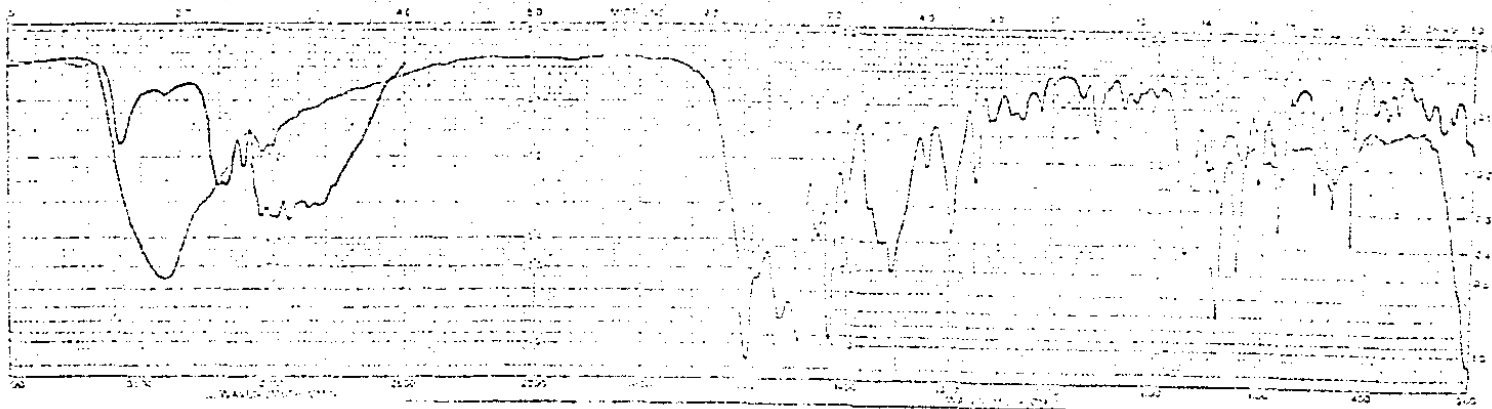


Fig. 19 Espectro de I.R. del compuesto de cobalto.

no una banda en  $3580\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración --  
VO-II de un fenol, esta misma vibración se observa en el es-  
pectro obtenido en KBr cuando se realiza a una concentra-  
ción superior a la normal, Fig. 20.

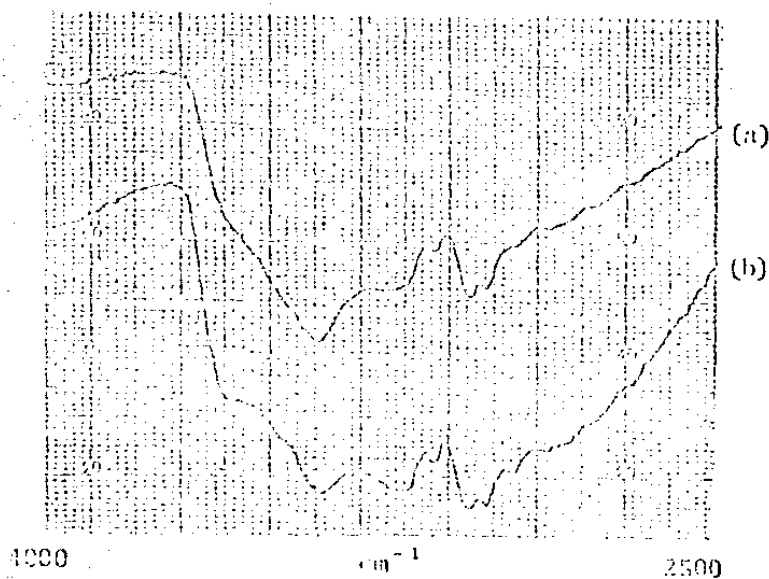


Fig. 20 Espectro de I.R. en la zona de  $400$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  obtenidos en KBr. El espectro (b) fue obtenido a mayor concentración que el (a).

Por otro lado en el espectro obtenido en KBr, no se observan la serie de bandas entre 2800 y 3050  $\text{cm}^{-1}$  que aparecen en el espectro que se corrió en hexaclorobutadieno, y que podrían hacer pensar que en la molécula existe una sal de amonio cuaternaria, si esta sal de amonio existiera en la molécula, las bandas correspondientes aparecerían independientemente de la técnica utilizada.

Existe la posibilidad de que la banda de  $\text{OH}$  fuera debido a la presencia de agua en el compuesto, aunque las bandas debidas a agua aparecen entre 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$ , en algunos casos el agua de cristalización puede aparecer a mayor número de onda (46). Para asegurarnos que no se trataba de agua de cristalización obtuvimos un termograma del compuesto, y en el se observa una pérdida en peso del 5% a 150°C (para posteriormente descomponer a 276°C), esta pérdida podría ser debida a la presencia de agua de cristalización, sin embargo dado los estudios de I.R. se hicieron después de secar los compuestos por 2-3 horas sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  en una pistola de secado a vacío y temperatura de reflujo de benceno, por lo que el compuesto debe estar anhidro.

Para corroborar por otra técnica la existencia de un protón en el fenol, decidimos obtener el espectro de RMN protónica del compuesto.

En el espectro correspondiente al ligante se observan tres protones en  $\delta = 3.35, 9.25$  y  $9.67$  ppm que se intercambian con  $D_2O$ , el primero de ellos desaparece si el ligante se hace reaccionar con FAl, ya que este compuesto reacciona con el OH del fenol (43), el protón en  $3.35$  ppm es el que pertenece al fenol. En el espectro del complejo fig. 21, se observa al agregar  $D_2O$  la desaparición de una señal en  $9$  ppm y otra en  $12.1$  ppm, esta última corresponde a un protón muy ácido, que es lo que esperaríamos para el protón del fenol si este se encuentra coordinado.

La coordinación a través del nitrógeno de la imina se comprueba por el corrimiento de la banda correspondiente - en el infra-rojo, de  $1600\text{ cm}^{-1}$  en el ligante a  $1595\text{ cm}^{-1}$ .

De lo anteriormente expuesto podemos concluir que ambos ligantes están coordinados en forma de tioles, ambos se encuentran unidos por S y N, además por lo menos uno de ellos se encuentra coordinado por el oxígeno del fenol estando este protonado, los argumentos sin embargo no excluyen la posibilidad de que el segundo ligante se encuentre unido por oxígeno del fenol sin protonar, ya que tanto en el I.R. como en RMN, estas bandas no aparecerían. Por lo tanto en el compuesto pueden existir un ligante monovalente y otro bivalente neutralizando las cargas del cobalto (III).

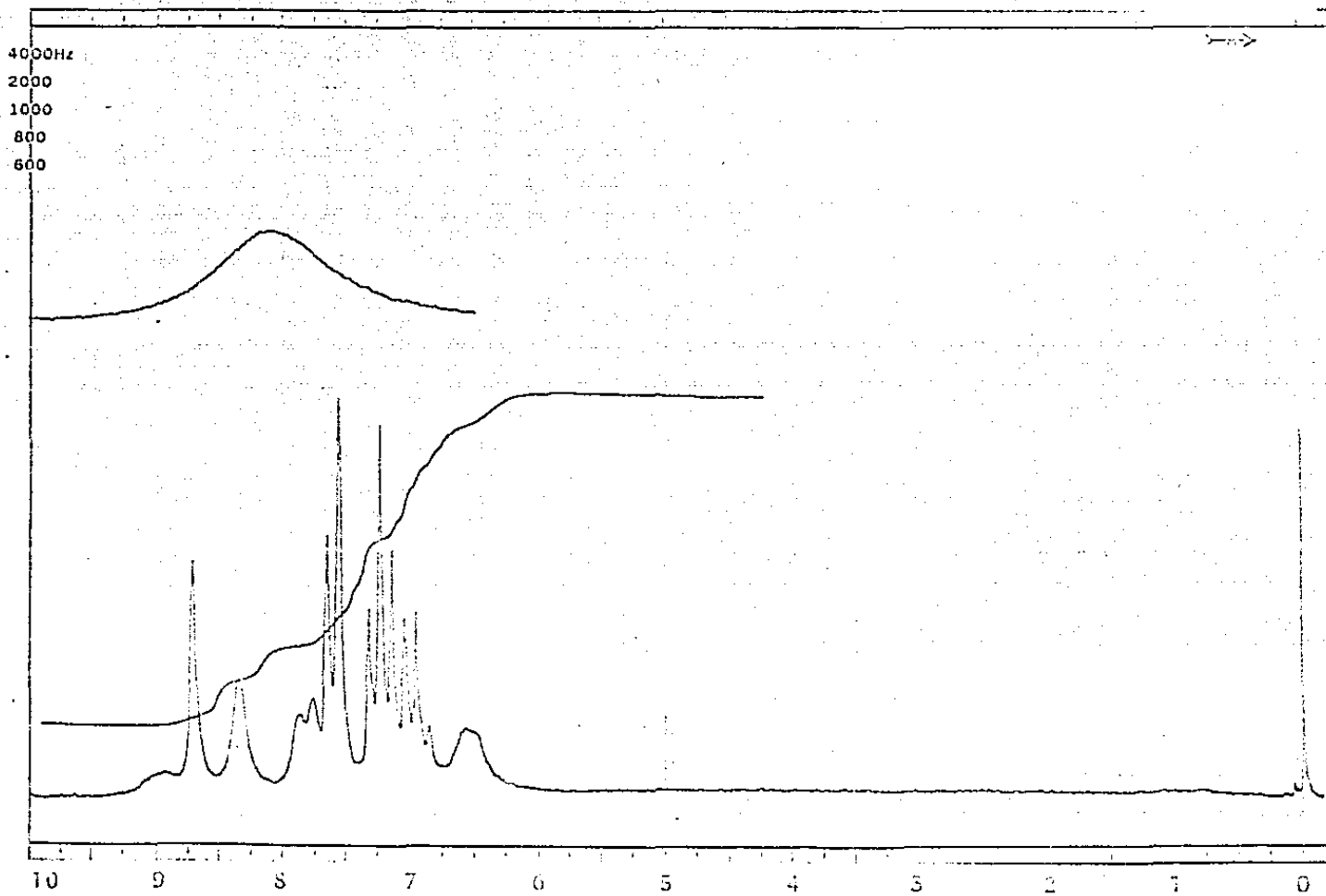


Fig. 21 Espectro de RMN protónica del compuesto de cobalto.

Tratándose de un complejo de  $\text{Co(III)}$ , esperaríamos un compuesto octaédrico.

Considerando todo lo anteriormente expuesto, una estructura razonable para el compuesto es la mostrada en la Fig. 22.

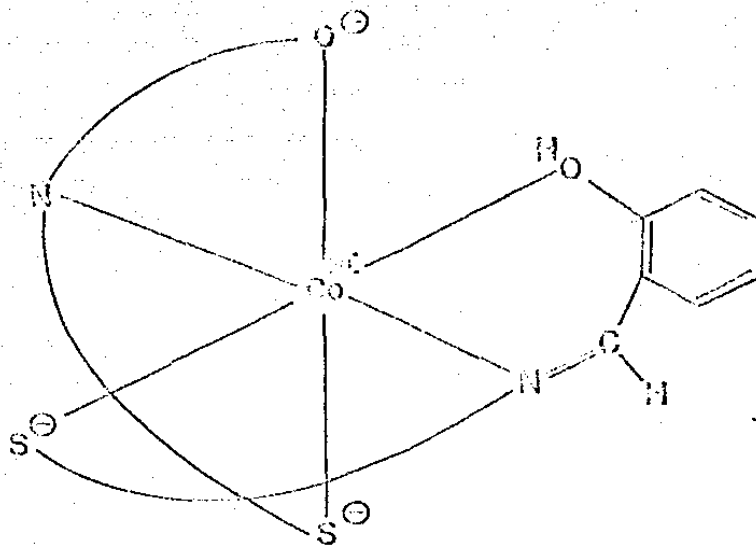


Fig. 22 Estructura probable para el compuesto de cobalto.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Reactivos:

Los siguientes reactivos se utilizaron directamente de la casa distribuidora:

Anilina, de Eastman Kodak, Co., disulfuro de carbono, acetatos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) de J. T. Baker. Salicilaldehído y tri-n-butilamina de Merck y p-cresol de Carlo Erba.

## Disolventes:

Se utilizó etanol absoluto de J. T. Baker, para obtener benceno anhidro se siguió la técnica sugerida por Jolly (37). Todos los demás disolventes, obtenidos en grado técnico del distribuidor, fueron destilados.

## Instrumentos:

Los espectros de I.R. se determinaron en un aparato Perkin Elmer 285-B, en pastilla de KBr para la región de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ , de 2500-4000  $\text{cm}^{-1}$  en suspensión de hexafluoro-1-3-butadieno y en suspensión de nujol de 200-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas se obtuvieron en un aparato Hewlett-Packard 5985B a 70 eV, por introducción directa y temperatura de la cámara de ionización de 210°C.



Los espectros de RMN protónica, se determinaron en solución de cloroformo y acetona deuterados en un instrumento Varian FT-80A, a 30 MHz usando como referencia interna TMS.

Los voltamogramas se obtuvieron en un aparato de voltametría cíclica construido en el Instituto de Investigaciones Científicas de la Universidad de Guanajuato, se corrieron en una solución al 10% de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  en acetona, usando como electrodo de referencia un electrodo de Calomel y electrodos de platino como electrodo de trabajo y electrodo auxiliar.

La conductividad se midió en un conductímetro Beckman RC20.

Las susceptibilidades magnéticas se midieron a temperatura ambiente en una balanza de Gouy.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y se presentan sin corrección.

Los termogramas se obtuvieron por el método dinámico en un aparato Perkin Elmer TGS 2; con Flujo de  $\text{N}_2$  de  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ , de  $30-500^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

Los análisis elementales fueron determinados en los la

laboratorios Mikroanalytisches Labor Pascher en Bonn, Alemania.

### SÍNTESIS DE LOS LIGANTES

El ligante 1-(2'-hidroxi)-benziliden-4-feniltiosemicarbazona, se sintetizó por una reacción de condensación entre la 4-feniltiosemicarbazida y salicilaldehído siguiendo técnicas reportadas en la literatura (54).

La 4-feniltiosemicarbazida se sintetizó a partir de anilina, obteniéndose primero el feniltiocianato y posteriormente la 4-feniltiosemicarbazida según técnicas descritas (51), fig. 1.

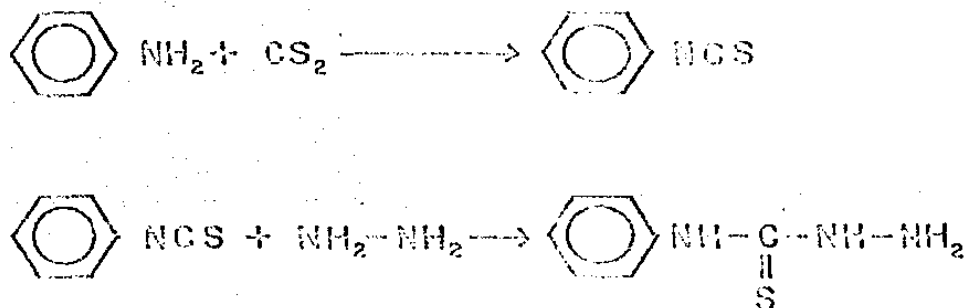


Fig. 1. Síntesis de la 4-feniltiosemicarbazida.

En un experimento tipo, se disolvieron en un matraz de 250 ml. con agitador magnético, trampa de Dean-Stark y refrigerante, 10 m-moles de 4-feniltiosencarbazida y se calentó con agitación hasta disolución completa, se agregaron 30 ml. de benceno anh. y 1.5 ml. de ácido acético glacial; a esta mezcla se le adicionaron 10 m-moles de salicilaldehído y se puso a reflujo, extrayéndose pequeñas fracciones -- (aprox. 15 ml.) de la mezcla de disolventes hasta que precipitó el producto. Se enfrió, filtró por succión y recristalizó de etanol.

## SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

### I. Compuestos de Cobre

#### a) Compuesto "café"

En un vaso de precipitado de 250 ml. con agitador magnético, se disuelve sin calentar 1 m-moles del ligante en --- aproximadamente 75 ml. de etanol, una vez disuelto el ligante se adiciona una solución de 1 m-mol de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  di-

suelta en la mínima cantidad de agua. Se deja agitando durante 3 hrs. y el precipitado formado se filtra por succión, lava con etanol y se seca a vacío sobre  $P_2O_5$  en una pistola de secado a la temperatura de reflujo de benceno.

#### b) Compuesto "verde"

Se disuelven calentando en un matraz de bola de 100 ml. con agitador magnético, canastilla para calentamiento y refrigerante, 2 mmoles del ligante en aprox. 50 ml. de etanol, una vez disuelto, se adiciona una solución de 1 mmol de  $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$  disuelto en la mínima cantidad de agua, se pone a reflujo. Cuando se observa el cambio de color en el precipitado de café a verde (aprox. 4 h.) se deja a reflujo 1 h. más. Se filtra por succión en caliente y se lava con etanol, se seca a vacío sobre  $P_2O_5$  en una pistola de secado a la temperatura de reflujo de benceno.

#### c) Compuesto "amarillo"

Se sigue la técnica anterior pero se espera hasta que el compuesto verde cambie al amarillo (aprox. 6 h. después del cambio café a verde) y se deja a reflujo por 1 h. más. La filtración debe realizarse rápidamente y no se lava con etanol el producto para evitar que se oxide, se seca igual que el anterior.

Es importante anotar que los tiempos dados para las reacciones, pueden variar de ligante a ligante y que es el cambio de color en el precipitado, lo que debe usarse como señal de que la reacción se ha llevado a cabo y no el tiempo de reflujo.

### II. Compuestos de Níquel.

Se disuelven con calentamiento, en un matraz de bola de 100 ml. con agitador magnético, canastilla para calentamiento y refrigerante, 1 m-mol de ligante en aprox. 50 ml. de etanol, una vez disuelto se adiciona una solución de 1 m-mol de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en la mínima cantidad de agua y se pone a reflujo por 1 h., se enfría, filtra por succión y lava con etanol; se seca a vacío sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  en una pistola de secado a la temperatura de reflujo de benceno.

### III. Compuestos de Cobalto

Se disuelven con calentamiento, en un matraz de bola de 100 ml. con agitador magnético, canastilla para calentamiento y refrigerante, 2 m-moles de ligante en aprox. 60 ml. de etanol, una vez disuelto se adiciona una solución de 1 m-mol de  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en la mínima cantidad de agua y se pone a reflujo por 1 h., se enfría filtra por succión y lava con

etanol; se seca a vacio sobre  $P_4O_{10}$  en una pistola de secado a la temperatura de reflujo de benceno.

### CONCLUSIONES

- 1) El ligando actúa como tridentado tanto monovalente como bivalente. Coordinándose por el azufre de la tiocianato, el nitrógeno de la imina y el oxígeno del fenol.
- 2) Actúa como reductor ante cobre(II) y como oxidante ante cobalto(III).
- 3) Estabiliza un complejo con átomos de cobre(II) y cobre(I).
- 4) Forma compuestos diméricos con cobre(II) y níquel(II), y monoméricos con cobalto(III).

## ABREVIATURAS

IR	infrarrojo
RMN	resonancia magnética nuclear
RPE	resonancia paramagnética electrónica
$\mu$	momento magnético
AB	absorbencia de color
DMF	N,N-dimetilformamida
THF	tetrahidrofurano
TAL	tricloroacetil isocianato
M	metal
L	ligante
SNO	designa los átomos donadores de un ligante tridentado, en este caso azufre, nitrógeno y oxígeno
H <sub>2</sub> PBSNO	ligante: 1-(2'-hidroxi)-benziliden-4-fenil-tiosemicarbazona, como entidad diprótica.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) a) Casellato, U., Vigato, P.A. y Vidali, H., Coord. Chem. Rev. 23, 31(1977). b) Groh, S.B., Israel J. Chem. 15, 227 (1976-7). c) Casellato, U., Vigato, P.A., Fenton, D.E. y Vidali, H., Chem. Soc. Rev., 8, 199(1979).
- (2) Sacconi, L., Speroni, G.P. y Marassi, R., Inorg. Chem. 7, 1521(1968).
- (3) Hume, D., Bernstein, J. y Donovick, R., Proc. Soc., Exp. Biol. Med. 73, 275(1950).
- (4) Perrin, D.D., Top. Curr. Chem. 64, 135(1976).
- (5) Bauer, D., St. Vincent, C., Kempe, C. y Downie, A., Lancet 2, 494(1963).
- (6) a) Appleyard, G., Hume, D.B.M. y Westwood, J.C.N., Ann. N.Y. Acad. Sci., 130, 92(1965). b) Woodson, B. y Joklik, W., Proc. Nat. Acad. Sci. 54, 946(1965).
- (7) Campbell, M.J.M. Coord. Chem. Rev. 15, 279(1975).
- (8) Gerbelou, N.V. et al, Russ. J. Coord. Chem. 10, 624 -- (1965). C.A. 33, 112997d, C.A. 81, 153891p, C.A. 76, - 79071z, C.A. 75, 12346j, 15242d, C.A. 73, 50122r, C.A.

- 80, 31343p, 39283s, C.A. 77, 121588w.
- b) Riabova, N.A., Pomonorev, V.I., Zelentstov, U.V. y Atornayan, L.O., Dokl. Akad. Nauk SSR 295, 902(1981).
- c) Drabet, K. y Wajda, S. Wiad. Chem. 34, 205(1980).
- d) Shipilov, V.I. C.A. 36, 13015q.
- (9) a) Gerbelen, N.V. et al C.A. 35, 201207b C.A. 78, ----  
10997e.
- b) Ablow, A.V. et al C.A. 83, 70712w, 106624k, 201362q,  
C.A. 77, 96366u.
- (10) a) Dave, L.D. y Thampy, S.K., J. Indian Chem. Soc. ---  
LVIII, 538(1981).
- b) Patel, M.S. y Shah, J.R. Proc. Indian Acad. Sci., -  
(Ser.): Chem. Sci. 90, 343(1981).
- c) Gerbelen, N.V. Revenko, M.D. y Ablow, A.V. Zh. Neorg. Khim. 17, 1369(1972).
- d) Ablow, A.V. y Gerbelen, N.V., Zh. Neorg. Khim. 10,  
1155(1965).
- (11) a) Singh, P.K., Koacher, J.K. y Tandon, J.P. J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1755(1981).
- b) Saxena, A., Koacher, J.K. y Tandon, J.P. Bokin Bobai  
9, 435(1981).
- c) Mital, S.P., Singh, R.V. y Tandon, J.P. Synth. React.

- Inorg. Met. Org. Chem. 11, 547(1981).
- d) Sharma, R.K., Singh, R.V. y Tandon, J.P. J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 163(1980).
- (12) Abloy, A.V. y Corbelien, N.V. Russ. J. Inorg. Chem. 9, 1269(1964); 10, 35(1965).
- (13) Livingstone, S.E. y Oltka, J.E. Transition Met. Chem. 2, 163(1977).
- (14) Corbelien, N.V., Turte, K.L., Tsanich V.M., Leovic, V.M. y Arion, V.B. Koord. Khim 6, 446(1980).
- (15) a) Srivastava, A.K., Rana, V.B. y Mohan, H., J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2118(1974).  
 b) Rana, V.B., Jain, P.C., Swani, M.P. y Srivastava, A.K., J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1326(1975).
- (16) Saha, N. y Bhattacharyya, D. Ind. J. Chem. 20A, 530 -- (1980).
- (17) Sengupta, S.K. Sahu, S.K. y Kapoor, R.N. Indian J. Chem. 19A 703(1980).
- (18) a) Livingstone, S.E. y Oltka, J.E. Transition Met. Chem. 2, 190(1976).  
 b) Ali, M.A., Livingstone, S.E. y Phillips, D.J. Inorg. Chim. Acta 7, 179(1973).

- c) Ali, M.A., Livingstone, S.E. y Phillips, D.J. Inorg. Chim. Acta 7, 531(1973).
- (19) a) Ali, M.A. Can. J. Chem. 58, 727(1980).  
b) Ali, M.A. y Theoh, S.G.J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 2013(1978), 41, 809(1979).  
c) Ali, M.A. y Bose, R.N., J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 265(1977).  
d) Bose, R.N. y Ali, M.A. Dacca Univ. Stud. 25, 19(1977).
- (20) a) Iskander, M.F., El-Sayed, G., El-Foukhy, A. y Tawfik, M. Transition Met. Chem. 7, 135(1982).  
b) Iskander, M.F. El Sayed, El tokhy, A. y Tawfik, M. Transition Met. Chem. 7, 153(1982).
- (21) Bond, M., Martin, R.H. y Boss, A.G. Aust. J. Chem. 27, 2301(1975).
- (22) a) Alyea, E.C. y Malek, A., Can. J. Chem. 53, 939(1975).  
b) Alyea, E.C., Malek, A. y Merrill, P.H. J. Coord. Chem. 4, 55(1974).
- (23) Muto, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 1242(1960).
- (24) a) Pfeuffer, P., Hesse, Th., Pfizner, G. Scholl, W. y Thielert, H., J. Prakt. Chem. 149, 217(1937).  
b) Muto, Y. J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Soc. (Nippon Kagaku Zasshi) 74, 274(1953).

- c) Muto, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 1242(1960).
- (25) Tson, K. y Kokot, E., Aust. J. Chem. 23, 661(1970).
- (26) a) Barclay, G.A., Harris, C.M. Hoskins, B.F. y Kokot, E., Proc. Chem. Soc. 264(1961).  
b) Barclay, G.A. y Hoskins, B.F. J. Chem. Soc. 1979(1965).
- (27) a) Dey, K., Malli, R.K. y Bhar, J.K. Transition Met. Chem. 6, 546(1981).  
b) Rajan, O.A. y Chakravorty, A. Inorg. Chem. 20, 660(1981).
- (28) a) Erubaker, G.R. y Latta, J.C., Inorg. Chem. 9, 2608(1970).  
b) Kamenicek, B.F., Z. Chem. 21, 253(1981).
- (29) Lee, C.C., Syamal, A. y Theirirot, L.J. Inorg. Chem. 10. -- 1699(1971).
- (30) Bertazzi, N., Inorg. Chim. Acta 50, 235(1981). y referencias citadas.
- (31) Saluru, I. y Dohey, K.P. Rev. Chim. Miner. 17, 569(1980).
- (32) Retting, S.J., Storr, A. y Trotter, J., Can. J. Chem. 59, 1551; 2591(1981).
- (33) Mikuriya, M., Okawa, H. y Kida, S. Inorg. Chim. Acta 34, 13(1979)., 42, 233(1980). Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 2871; 3717(1980)., 54, 1825; 2979(1981). Chem. Lett. 795(1980).

- (34) a) Grammaticakis, P. Bull. Soc. Chim. France 504(1959).  
b) Jensen, K.A., Aathon, H., Kagi, B., Larsen, Ch. Pedersen, C. Th. Acta Chem. Scand. 22, 1(1968).  
c) Bernstein, J., Yato, H.L. Loose, K., Halsing, M. Martins, J. y Lott, W.A. J. Am. Chem. Soc. 73, 206(1951).  
d) Rahmo, M.F. Indian J. Chem. 19B, 823(1980).
- (35) Ishimura, Y., Nonaka, Y., Nishida, Y., y Kida, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 3728(1973).
- (36) Sheikh, Y.M., Buffield, A.M. y Djerassi, C. Org. Mass. Spectrom 1, 633(1968).
- (37) Jolly, W.L. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs --- (1970).
- (38) Sasson, Y. y Yononich, M. J. Am. Chem. Soc. 101, 3753(1979).
- (39) Walters, H. y Schlichting, H.S. Ann. 1212(1973).
- (40) Lewis, J. y Wilkins, R.G. Ed. Modern Coordination Chemistry, pág. 403. Interscience Publishers Inc. New York --- (1960).
- (41) Kato, M., Jonassen, H.B. y Penning, J.C. Chem. Rev. 64, 99(1964).

- (42) a) Beltrán-López, V y Castro-Tello J., J. Magnet. Res. 39, 437(1980), 47, 19(1982).  
b) Beltrán-López, V. y Jimenez, J., J. Magnet. Res. 48, -- 392(1982).
- (43) Alim, M. A. y Livingstone, S.B., Coord. Chem. Rev. 15, 191(1974).
- (44) Jardine, F.J., Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 17, 116 (1975).
- (45) Fee, J.A. Structure and Bonding, 23, 1(1975).
- (46) Miller, B.A. y Wilkins, C.H., Anal. Chem. 24, 1253(1952).
- (47) Bertrand, J. A. y Kirkwood, C. E., Inorg. Chim. Acta 4, 192(1970).
- (48) Goodlet, V. W., Anal. Chem. 37, 431(1965).  
Butler, P. E. y Mueller, W. H. Anal. Chem. 38, 1407 (1966).
- (49) Bard, A. J. y Faulkner, L. R. Electrochemical Methods, Cap. 6. John Wiley & Sons, New York (1980).
- (50) Gingras, B.A., Somarjai, R.L. y Bayley, C.H., Can. J. Chem., 39, 973(1961).
- (51) Campbell, M.J. y Grzeskowiak, R. J. Chem. Soc. (A) 396 (1967).