



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

3  
29

"Síntesis y Caracterización de Sistemas  
Multidentados y sus Complejos a  
partir de la N-Bencil-Etilendiamina"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN QUIMICA  
(QUIMICA INORGANICA)  
P R E S E N T A  
GUILLERMO MENDOZA DIAZ



HECHO CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1991



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**TABLA DE CONTENIDO:**

**pag.**

**Resumen**

**Glosario**

**CAPITULO I.: ANTECEDENTES**

Introducción .....	1
N-bencil-etilendiamina .....	2
Compuestos de coordinación con la ben .....	2
Basicidad de la N-bencil-etilendiamina .....	3
Algunos Estudios de bases de Schiff tricoordinantes derivadas de N-alkil-etilendiaminas .....	12
Ligantes macrocíclicos y sus compuestos de coordinación .....	15
Ligantes multidentados derivados de la 2,6-diacetil- piridina y compuestos análogos .....	17
OBJETIVOS .....	22

**CAPITULO II: COMPUESTOS  $[M(\text{Ben})_n]^{n+}$ , ALGUNOS ESTUDIOS.**

Introducción .....	24
Resultados y discusión .....	24
$[Zn(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$ .....	24
$[Cu(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$ .....	29
$[Ni(\text{ben})_2](\text{ClO}_4)_2$ .....	33

### CAPITULO III: REACCIONES DE CONDENSACION DE LA N-BENCIL

#### ETILENDIAMINA.

Introducción .....	36
Síntesis de los ligantes .....	36
Complejos con salben .....	44
El entrecruzamiento de espín en el complejo	
[Fe(salben) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) .....	47
Complejos obtenidos con bisbendap .....	51
[Cd(bisbendap)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O .....	59
Complejos del tipo M(bisbendap)Cl <sub>2</sub> .....	65
Fe(bisbendap)Cl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O .....	71
Discusión general .....	75

### CAPITULO IV: REACCION DE CONDENSACION POR FORMADO DEL

#### [Ni(ben)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CON ACETONA.

Introducción .....	83
Resultados y discusión .....	83
[Ni(benacet)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	83
[Cu(benacet)Cl](ClO <sub>4</sub> ) .....	93
Cinética de la sustitución electrofílica del ión	
Ni(II) por Cu(II) en el complejo de benacet .....	95
Mecanismos propuestos .....	99
Mecanismo 1. ....	99
Mecanismo 2. ....	101
Apendice IV.1 .....	108

<b>CAPITULO V: CONCLUSIONES.</b> .....	112
Conclusiones .....	112
Algunas consideraciones finales y prespectivas .....	115
<b>CAPITULO VI: PARTE EXPERIMENTAL.</b>	
Equipo Instrumental .....	119
Técnicas de síntesis .....	121
N-bencil-etilendiamina .....	121
N-β-bencilaminoetil-salicilaldimina, (salben) .....	122
2,6-bis-([1-(N-β-bencilaminoetilamino)etil]-piridina bisbendap .....	123
Complejos con salben .....	124
[Fe(salben) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) .....	124
[Co(salben) <sub>2</sub> ]Cl·H <sub>2</sub> O .....	124
Zn(salben) <sub>2</sub> .....	125
Complejos obtenidos con bisbendap .....	125
[Cd(bisbendap)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O .....	125
M(bisbendap)Cl <sub>2</sub> , M= Zn(II), Cu(II), Ni(II) y Co(II) .....	126
Método general de síntesis .....	126
Métodos infructuosos .....	127
Fe(bisbendap)Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	128
[M(ben) <sub>n</sub> ]X <sub>2</sub> .....	128
[Ni(benacet)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	130
[Cu(benacet)Cl](ClO <sub>4</sub> ) .....	131

Estudios cinéticos .....	132
Cinética de formación del $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ ....	132
Cinética de sustitución electrofílica en $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ por el ion $\text{Cu}(\text{II})$ .....	132
Determinación de la constante de equilibrio de la reacción $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ con $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	135
REFERENCIAS. ....	141

## RESUMEN:

Se presenta el estudio del comportamiento de la N-bencil-etilendiamina (ben), como amina en la formación de bases de Schiff, usando 2,6- diacetilpiridina (dap), salicialdehído y acetona como fuente de grupos carbonílicos.

Se discuten y analizan los diferentes métodos de síntesis probados en la reacción de la ben con dap, así como de los productos obtenidos, tanto en la reacción de síntesis directa como en las reacciones de hormado, empleando diferentes iones metálicos. Se propone una explicación acerca de la formación de los diferentes productos obtenidos fundamentada en el valor de  $Z^*/r$  (carga nuclear efectiva/radio iónico) de los iones metálicos empleados. Se presenta la caracterización completa del compuesto  $[Cd(\text{bis}bendap)(NO_3)](NO_3) \cdot 2H_2O$  en el que se propone que el ligante se encuentre formando un plano pentacoordinado y el ión nitrato se encuentre en una posición axial. Para el resto de los compuestos obtenidos a partir de este ligante se sugieren algunas estructuras probables.

Como segunda parte del estudio, se muestran los resultados de la reacción del  $[Ni(\text{ben})_2](ClO_4)_2$  con acetona, de la cual se obtiene un nuevo ligante tetradentado coordinado al ion níquel ( $[Ni(\text{ben}ac\text{et})](ClO_4)_2$ ). En este ligante se observa la condensación de dos moléculas de acetona para formar un residuo de óxido de mesilito, que se

encuentra unido a los nitrógenos de amina primaria de la ben, de manera similar a como se forman los macrociclos tipo Curtis. A partir del compuesto de níquel se obtuvo por sustitución del ión metálico, al complejo de Cu(II), y se muestra el estudio cinético de dicho proceso de sustitución.

**ABSTRACT:**

The behaviour of the N-benzyl-ethylendiamine (ben) in Schiff base reactions with the following carbonyl compounds: 2,6-diacetyl-pyridine (dap), salicylaldehyde and acetone is presented.

The different pathways for the synthesis tested and the compounds obtained in the template reaction or in the ligand-metal reaction are discussed. An explanation about the different products obtained is given in terms of the ratio  $Z^*/r$  (effective charge/ionic radii) of the metal ions employed. The full characterization of  $[\text{Cd}(\text{bisbendap})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is given. It is proposed that the ligand forms a pentagonal-plane coordinated to the metal ion and the nitrate takes the axial position of a pentagonal-pyramid. Some possible structures are suggested for the other complexes obtained with this ligand.

The results obtained for the reaction of  $[\text{Ni}(\text{ben})](\text{ClO}_4)_2$  with acetone are shown in the second part of this study. A new tetradentate ligand was obtained.

coordinated to nickel ion:  $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ . The ligand possesses a mesitylene oxide moiety, formed by the condensation of two acetone molecules, and it is bound to the primary nitrogens of two ben, in a similar form to that in the Curtis macrocycles. The copper complex was obtained by substitution of the metal ion. Also, the kinetic study of this reaction is shown.

**Glosario de términos y abreviaturas:**

<b>ben</b>	N-bencil-etilendiamina.
<b>dap</b>	2,6-diacetil-piridina. (véase la estructura en la figura 1.3, pag. 17).
<b>en</b>	etilendiamina. (1,2-diaminoetano).
<b>Me-en</b>	N-etil-etilendiamina.
<b>Et-en</b>	N-etil-etilendiamina.
<b>dMcSalen</b>	N- $\beta$ -dimetilaminoetilsalicilaldimina (véase la estructura en la pag. 14, figura 1.1).
<b>salal</b>	salicilaldehído.
<b>salben</b>	N- $\beta$ -bencilaminoetilsalicilaldimina (véase la estructura en la figura 3.3 pag. 40).
<b>bisbendap</b>	2,6-bis-([1-(N- $\beta$ -bencilaminoetileimino)]-etil)-piridina (véase figura 3.5 pag. 43 para su forma L <sup>1</sup> ); (véase figuras 3.6 y 3.19, pags 44 y 70 para la forma L <sup>2</sup> ) y (véase figura 3.21, pag. 73 para el ligante L <sup>3</sup> ).
<b>benacet</b>	1,11-bis-bencil-5,7,7-trimetil-1,4,8,11-tetra-aza-undeca-4-eno. (véase figura 4.3 pag. 88).
<b>Tepen</b>	N,N,N',N'-tetrapicolil-etilendiamina.
<b>c</b>	Coefficiente de absorción molar.
$\Lambda_M$	Conductividad molar
$\mu$	Fuerza iónica.
<b>T</b>	Temperatura.
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear.
<b>RMN H</b>	Resonancia magnética nuclear de protón.
<b>RMN <math>\sigma</math>C</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono-13.
$\delta$	Desplazamiento químico.
<b>ppm</b>	Partes por millón.
$\chi_M$	Suceptibilidad magnética molar.
<b>UV</b>	Ultravioleta (190-350 nm)
<b>Z</b>	Carga nuclear efectiva tipo Slater.
<b>r</b>	Radio iónico.
<b>obs</b>	observado (observada).
<b>Encon.</b>	Encontrado.
<b>Calc.</b>	Calculado.
<b>min.</b>	minutos.
$\sigma$	Desviación estandard.
<b>v</b>	Velocidad.

## **CAPITULO I.: ANTECEDENTES.**

### **INTRODUCCION:**

En la química de coordinación existe una gran cantidad de estudios acerca de ligantes multidentados, en los que se presenta el grupo imino, generalmente formado por la condensación de un aldehído o una cetona con una amina primaria. Este tipo de compuestos pueden ser lineales o cíclicos, por lo general son di-, tri-, tetra- o hexadentados, aunque también existe un gran número de compuestos pentacoordinantes, los cuales han tenido gran desarrollo en la última década.

Estudiar este tipo de sistemas, tanto desde el punto de vista de la síntesis de los ligantes, como de las propiedades de los complejos que puedan formar, está motivado por el afán de la humanidad en tratar de comprender e imitar a la Naturaleza. Así, esta amplia gama de compuestos puede servir para la obtención de moléculas modelo de interés biológico, en el desarrollo de nuevos agentes catalíticos con potenciales aplicaciones tecnológicas o de nuevos medicamentos, etc.

La variedad de posibilidades en el diseño y desarrollo de estos compuestos es tan amplia, que en este trabajo sólo se muestra una revisión de aquellos grupos de ligantes que se consideró relevante como marco de referencia. Sin embargo, una revisión general sobre diferentes tipos de ligantes y su

estudio sistemático se puede encontrar en la referencia <sup>1</sup>.

En el este capítulo se presentarán algunos tipos de ligantes, cuyos átomos donadores son de nitrógeno, y desde el punto de vista de su capacidad enlazante se dará especial atención a los tetra- y pentacoordinantes.

#### **N-Bencil-etilendiamina:**

Quizá uno de los ligantes más estudiados en la química de coordinación es la etilendiamina (en) <sup>1</sup>, y en mucho menor grado sus N-alkil o -aril derivados. En el presente trabajo se utilizó a la N-bencil-etilendiamina (ben), en la síntesis de algunas poliaminas más complejas y es un compuesto que sorprendentemente se ha empleado poco en estudios relacionados con la química de coordinación.

#### **Compuestos de coordinación con la ben:**

En los años comprendidos entre 1972 y 1978 Patel <sup>2</sup> publicó una serie de trabajos en los que sistematizó las propiedades de algunos complejos formados con la N-bencil etilendiamina. Estos estudios estuvieron dirigidos principalmente a la síntesis y la caracterización de los complejos, haciéndose énfasis en el fenómeno de isomería, el cual se puede manifestar en los compuestos de coordinación de Cu(II), Ni(II) y Co(II). Igualmente, se obtuvieron las constantes de formación de los

complejos de Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Co(II).

De particular interés para el presente trabajo es el estudio que muestra las propiedades de los complejos  $[\text{Cu}(\text{ben})_2]\text{X}_2$ , (en donde X es  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ ) en el que deducen las estructuras a mediante las espectroscopias de infrarrojo y de absorción electrónica, y de la susceptibilidad magnética. También se comparan los compuestos obtenidos con los análogos de etilendiamina, encontrando que presentan un comportamiento similar y por lo tanto concluyen, que se trata de estructuras similares <sup>2b</sup>.

Se han realizado estudios posteriores en química de coordinación de la ben, con el objeto de determinar algunos aspectos estructurales y el efecto del sustituyente en la formación de estructuras tetracoordinadas <sup>7</sup>. En dichos estudios, se menciona que en disolventes con diferente capacidad donadora no fue posible detectar especies tetracoordinadas y dependiendo del disolvente empleado las posiciones axiales se encuentran ocupadas por moléculas de disolvente o por los aniones empleados.

Otros trabajos realizados con esta diamina se encuentran registrados en las referencias: <sup>8,9</sup>, en los que se describen una serie de estudios de dicroísmo circular que no resultan relevantes para los objetivos de la presente tesis.

#### **Basicidad de la N-benciletilendiamina:**

Debido a que la ben se empleará en reacciones de

condensación de bases de Schiff, y esto implica que se comportará como un agente nucleofílico, es importante hacer mención de su basicidad, para poder inferir su posible comportamiento como agente nucleofílico.

Una diferencia notoria entre la *ben* y la *en* se observa en sus constantes de protonación, que están definidas según las siguientes reacciones en disolución acuosa:



En la tabla 1.1 se muestran los valores logarítmicos de dichas constantes para la etilendiamina y algunos de sus N-alquil derivados. Para hacer una comparación de la basicidad de las diferentes etilendiaminas, con referencia a la propia etilendiamina, se define el  $\Delta \log K_1 = \log K_1^{\text{en}} - \log K_1^{\text{R en}}$  (donde  $K_1$  es  $K_1$  o  $K_2$ , según se muestra en la tabla 1.1). En el caso de que R sea el grupo bencilo, se tienen los siguientes valores:  $\Delta \log K_1 = 0.37$  y  $\Delta \log K_2 = 0.65$ .

Dichos valores indican de manera comparativa, que respecto a la primera protonación, existe poco cambio en la basicidad de la *ben* en relación con la *en*, mientras que en la segunda protonación el efecto del sustituyente provoca que la diferencia en las constantes de protonación entre estas dos diaminas sea mucho mayor.

Tabla 1.1: Logaritmo de las constantes de protonación de algunas diaminas.

amina	$\log K_1$	$\log K_2$	$\Delta \log K_1$	$\Delta \log K_2$	$\mu(M)$	ref
en	9.56	6.33	0.0	0.0	0.0	3
	10.11	7.30			0.1	5
	9.89	7.08			0.1	6
ben	9.19	5.68	0.37	0.65	0.0	3
	9.80	6.70	(0.09)	(0.38)	0.1	4
Me-en	10.11	7.04	-0.22	0.04	0.1	6
Et-en	10.16	7.10	-0.27	-0.02	0.1	6

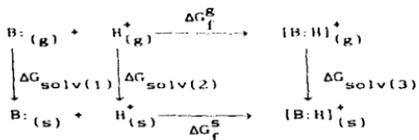
Los valores obtenidos en la referencia 3 son a  $T=30^\circ\text{C}$  y 50% vol. de xano/agua.  
 La temperatura de las otras determinaciones fue  $25^\circ\text{C}$  y el disolvente agua.  
 $\mu$ : Fuerza iónica en concentración molar.  
 Los  $\Delta \log K_i$  están calculados en base a los datos de una misma referencia, excepto aquellos que están entre parentesis.

Este efecto es contrario al mostrado por otras alquil-etilendiaminas como la metil- o etil-etilendiamina, donde el mayor cambio en el valor de las constantes se observa para la primera protonación, ( véase tabla 1.1).

Explicar este proceso de protonación, no es simple y para hacerlo se deben considerar diversos factores que están involucrados. El proceso de protonación en disolución, involucra no sólo la energía libre de formación del ión amonio, sino también las energías libres de solvatación, tanto del ion amonio formado, como de la amina libre; otras contribuciones a esta energía libre de formación en solución, pueden atribuirse a interacciones de las llamadas hidrofóbicas, que serán más importantes mientras mayor sea el grupo o grupos alquílicos presentes.

En la literatura se encuentran una gran variedad de estudios que han buscado dar explicaciones al proceso de protonación, con objeto de tener una escala de basicidad "absoluta" o intrínseca<sup>65,70</sup>; para el desarrollo de este trabajo, resulta de mayor interés el poder relacionar los valores de las constantes de protonación de las aminas con las energías libres de formación y de ahí, analizar los factores que influyen en la constante de formación del ion amonio conjugado.

El proceso de protonación de una base se puede describir mediante el proceso esquematizado en el diagrama siguiente:



donde B: representa a cualquier amina, y los índices (g) y (s) indican que la reacción es en fase gaseosa o en solución, respectivamente, y  $\Delta G_{\text{solv}(1)}$  es la energía libre de solvatación de la reacción 1.

Del diagrama se observa que:

$$\Delta G_f^{\text{S}} = \Delta G_f^{\text{R}} + \Delta G_{\text{solv}(1)} + \Delta G_{\text{solv}(2)} - \Delta G_{\text{solv}(3)}$$

Una ecuación similar se puede derivar para otra base que sirva de referencia, por ejemplo el amoniaco; la diferencia

entre estas dos ecuaciones permite mostrar el efecto de los cambios estructurales sobre la energía libre de protonación, y sus diferentes contribuciones. Para esto se define el siguiente operador  $\delta(\Delta G_f^R)$ , (véase la tabla 1.2 para la definición del algoritmo) y de igual forma para todos los términos de la ecuación anterior, se transforma en:

$$\delta(\Delta G_f^S) = \delta(\Delta G_f^R) + \delta(\Delta G_{\text{solv}(1)}) - \delta(\Delta G_{\text{solv}(3)})$$

Para estudiar el efecto de los sustituyentes de manera sistemática considerese a las dos series siguientes: I)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{-NH}$  y  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ; II)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-NH}_2$ , y  $(\text{CH}_3)_3\text{-C-NH}_2$ ; las cuales ilustran los efectos mencionados para el proceso de la formación del ión amonio; definiéndose como internos a aquellos que se describen en fase gas,  $(\Delta G_f^R)$  y como externos a aquellos relacionados con los procesos de solvatación,  $(\Delta G_{\text{solv}})$ . En la tabla 1.2 se muestran los valores tomados del trabajo de Arnett y colaboradores <sup>71</sup> para estas dos series.

En la tabla 1.2 resaltan algunos factores que son : a) el  $\delta(\Delta G_{\text{solv}(1)})$ , que corresponde al proceso de solvatación de la amina libre, prácticamente permanece constante en ambas series; b) el  $\delta(-\Delta G_f^R)$  del ión amonio muestra un comportamiento monótonico, creciente, conforme aumenta el número o tamaño de los sustituyentes; además se observa que el efecto es mayor en la serie I donde el incremento en un grupo metilo sobre el nitrógeno se refleja en un aumento de 5.5 Kcal/mol en el valor

de  $\delta(-\Delta G_f^S)$ , mientras que en la serie II el incremento es de aproximadamente 2.5 Kcal/mol; c) los valores observados para  $\delta(-\Delta G_f^S)$ , siguen la misma tendencia que los valores para las constantes de protonación y d) la energía libre de solvatación del ión amonio muestra también un comportamiento monótonico, que se contrapone al de  $\delta(-\Delta G_f^S)$ . Este efecto a su vez, se observa es mas marcado en la serie I, (6.5 a 7 Kcal/mol/grupo metilo unido al átomo de nitrógeno), que en la serie II, (2.5 Kcal/mol/grupo metilo unido al átomo de carbono  $\alpha$  al nitrógeno).

Tabla 1.2: Propiedades termodinámicas para los procesos de protonación y solvatación de algunas aminas con referencia al amoníaco. Tomado de la referencia (71).

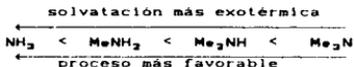
serie	amina	$\delta(-\Delta G_f^S)$	$\delta(-\Delta G_f^R)$	$\delta(\Delta G_{\text{sol}(3)})$	$\delta(\Delta G_{\text{sol}(1)})$
I	NH <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
	Me-NH <sub>2</sub>	1.92	9.5	7.3	-0.27
	Me <sub>2</sub> NH	2.09	15.8	13.7	0.0
	Me <sub>3</sub> N	0.75	20.4	20.7	1.07
II	NH <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
	Me-NH <sub>2</sub>	1.92	9.5	7.3	-0.27
	Et-NH <sub>2</sub>	1.96	12.0	9.8	-0.21
	i-Pr-NH <sub>2</sub>	1.94	14.4	12.4	-0.06
	t-Bu-NH <sub>2</sub>	1.96	16.5	14.5	+0.03

Todos los valores estan dados en Kcal/mol.  
 $\delta(-\Delta G_f^S) = -\Delta G_f^S_{\text{amina}} - (-\Delta G_f^S_{\text{NH}_3})$

Al observar la tendencia seguida por  $\delta(-\Delta G_f^R)$ , se observa que es la misma que se encuentra al analizar los valores de afinidad protónica (AP =  $-\Delta H_f^R$ )<sup>65,70,72</sup>, lo que permite inferir

que en fase gas, los efectos entrópicos sean similares para las distintas aminas.

Al analizar en cambio cual es la tendencia que sigue el  $\delta(\Delta G_{\text{solv}(3)})$ , correspondiente a la solvatación del ion amonio, se observa lo siguiente, en la serie I el  $\Delta H_{\text{solv}}$  (por claridad no se muestran en la tabla 1.2 los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , pero la persona interesada puede encontrarlos en la referencia <sup>71</sup>), sigue la secuencia:



es decir, la solvatación del ion amonio correspondiente es menos exotérmica conforme aumentan los sustituyentes sobre el nitrógeno, esto se refleja en un efecto desfavorable en el  $\delta(\Delta G_{\text{solv}(3)})$ , por otro lado, los valores de  $\Delta S$  para esta serie resultan similares y presentan poca contribución al valor de  $\Delta G_{\text{solv}(3)}$ .

Cuando se realiza el mismo análisis para el  $\delta(\Delta G_{\text{solv}(3)})$  de la serie II, por el contrario se observa que los cambios entálpicos son pequeños, mientras que los entrópicos son los que dominan sobre el valor de  $\Delta G_{\text{solv}(3)}$ . Una forma de visualizar este fenómeno es considerar que conforme aumenta el tamaño del sustituyente, la amina presentará un mayor carácter hidrofóbico, o en otras palabras una contribución importante a la energía libre por las llamadas interacciones hidrofóbicas.

que se reflejan en un valor más positivo de  $\Delta G_{\text{solv}}(3)$ .

Las implicaciones que se derivan de los valores de  $\Delta G_{\text{solv}}(3)$  son de gran interés para el problema que atañe a este trabajo, pues aunque no se tienen datos termodinámicos suficientes sobre la **ben**, si se puede comparar el comportamiento de su nitrógeno de amina primaria con el correspondiente al de amina secundaria. Para ello considérese las siguientes implicaciones de lo ilustrado en la tabla 1.2.

a) En fase gas una amina secundaria es más básica que una amina primaria, y b) Los efectos de solvatación contrarios a la basicidad dependen por un lado de la sustitución del átomo de nitrógeno (efecto entálpico) y por otro del tamaño del o de los sustituyentes (efecto entrópico).

La N-bencil-etilendiamina en fase gaseosa, debe de mostrar una mayor basicidad para el nitrógeno de amina secundaria, pero en solución los efectos entálpicos y entrópicos, hacen que presente una menor basicidad relativa.

Para analizar cuales son las contribuciones más importantes a la energía libre en las reacciones de protonación de la **ben**, considérese que a partir de  $\log K$  (dichos valores se dan en la tabla 1.1) se puede obtener el valor de  $\Delta G_f^H$ . Además, sería más conveniente el comparar la **ben** con una serie de aminas similares (véase tabla 1.1), empleando el mismo tipo de operador que el usado en la tabla 1.2. En la tabla 1.3 se dan los valores de  $\delta(-\Delta G_f^S)$  para la serie de diaminas: etilendiamina (**en**), N-metiletilendiamina (**Me-en**), N-etiletilendiamina (**Et-en**) y N-bencil-etilendiamina (**ben**).

En la tabla 1.3, los valores positivos de  $\delta(-\Delta G_f^S)$  indican una mayor basicidad que la etilendiamina. Es notorio que el efecto de la adición de un grupo metilo a la etilendiamina es mucho menos importante que la adición de este mismo a el  $\text{NH}_2$  (véase tabla 1.2).

Otra diferencia observada entre las tablas 1.2 y 1.3 es que el  $\Delta G_f^S$  en el caso de las aminas de la serie II aunque muestran que existe una competencia entre la basicidad intrínseca y los efectos de solvatación, estos siempre indican que las monoaminas son más básicas que el amoníaco; en cambio, en la serie mostrada en la tabla 1.3 se observa en la primera protonación una menor basicidad de la ben, que se podría explicar en términos de que los fenómenos de solvatación son de mayor magnitud que el  $\Delta G_f^S$ .

El valor de  $\delta(\Delta G_1^S)$  para la segunda protonación, indica que en todos los casos hay una menor basicidad de las etilendiaminas sustituidas. Este fenómeno se puede explicar, considerando que en la formación de la especie  $[\text{BH}_2^{+2}]$ , en fase gas, estará menos favorecida, simplemente por el efecto de repulsión de cargas, y por tanto los efectos de solvatación serán los que dominen la reacción en solución.

Si se considera que la nucleofilia de los nitrógenos de la ben puede correlacionarse en forma directa con su basicidad, aun en solución,  $\Delta G_f^S$ , entonces el grupo  $-\text{NH}_2$  terminal será el que predominantemente realice el ataque nucleofílico a un grupo carbonilo de cetona o aldehído, para formar una base de Schiff. Esto último será cierto, si durante el proceso de formación de

la base de Schiff, los efectos del disolvente permanecen constantes a nivel molecular.

Tabla 1.3 : Valores de energía libre para algunas N-alkil- etilendiaminas, con referencia a la en.				
amina	$\delta(-\Delta G_{f1}^S)$	$\delta(-\Delta G_{f2}^S)$	T (°C)	disolvente
en	0.0	0.0	25	agua
Me-en	0.149	-0.205	25	agua
Et-en	0.217	-0.123	25	agua
ben	-0.273	-0.668	25	agua
	-0.513	-0.901	30	50/50 dioxano/agua

Los valores de  $\delta(\Delta G_{f1}^S)$  estan dados en Kcal/mol.  
 La 1 se refiere a la primera o segunda protonación.  
 $\delta(-\Delta G_f^S) = -\Delta G_{f \text{ diamina}}^S - (-\Delta G_{f \text{ en}}^S)$

**Algunos Estudios de bases de Schiff tricoordinantes derivadas de N-Alquil-etilendiaminas.**

La presente sección no pretende ser una revisión completa de sistemas tridentados derivados de las N-alkil-etilendiaminas. Unicamente se intenta mostrar un panorama general del área de estudio y se ilustrará con algunos

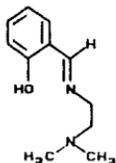
trabajos representativos y que son de interés para el desarrollo del presente trabajo.

En 1972 apareció un trabajo sobre la síntesis y caracterización de un compuesto de Cu(II) con N- $\beta$ -dimetilaminoetilsalicilaldimina, (diMeSalen)<sup>10</sup> la cual es una base de Schiff del salicilaldehído con la N,N-dimetilcetilendiamina, y su estructura se muestra en la figura 1.1.

En dicho estudio se describe al compuesto de Cu(II) pentacoordinado [Cu(diMeSalen)<sub>2</sub>] en el que uno de los ligantes se encuentra actuando como bidentado y en la estructura queda libre el residuo terminal -N(Me)<sub>2</sub> de uno de los ligantes. La estructura del compuesto resulta estar muy distorsionada y por tanto el complejo no puede ser clasificado como bipirámide trigonal o pirámide cuadrada.

De este estudio estructural y en relación a los que hacen referencia en el mismo trabajo, los autores sugieren que la N,N-disustitución del grupo amino terminal en estas bases de Schiff juega un papel muy importante en la geometría final del complejo, mencionándose por ejemplo, un compuesto de Ni(II)<sup>11</sup> con una base similar: el ión N- $\beta$ -dietilaminoetil-5-clorosalicilaldiminato en el que su geometría resulta ser de pirámide cuadrada, configuración que es adquirida por el complejo para satisfacer requerimientos estéricos del ligante. Un punto que se deja en duda es el que uno de los átomos de hidrógeno de uno de los grupos etilo que se encuentran enlazados al nitrógeno  $\beta$ , no coordinado, se pudiera encontrar a

una distancia tal del centro metálico, que se pueda suponer la formación de un enlace de coordinación entre el átomo de níquel y el átomo de hidrógeno.



**N-β-dimetilaminoetilsalicilaldimina. (diMeSalen)**

**Figura 1.1**

En los años comprendidos entre 1978 a 1985, dos grupos de investigación hicieron una serie de complejos de Fe(III) con N-alkil-etilendiaminosalicilaldiminato, en donde el grupo alquilo es metil-<sup>12</sup>, etil-<sup>13-15</sup> o bencil-<sup>16</sup>; con los que estudiaron la interconversión de estados de espín ( $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 5/2$ ).

En particular de la serie de compuestos preparados con la bencil-etilendiamina y salicilaldehidos sustituidos en la posición 3 del anillo se informa acerca de la estructura cristalina del derivado 3-alkilo, encontrándose que el compuesto posee un ambiente pseudo-octahédrico con los dos ligantes tridentados ubicados en planos prácticamente ortogonales, con los oxígenos en posiciones cis- entre sí, y los nitrógenos imino en forma trans. En esta tesis se utilizaron este tipo de compuestos para conocer el comportamiento de la ben en

reacciones de formación de bases de Schiff, y en el capítulo III, se proporcionarán algunos resultados obtenidos en este trabajo y que son complementarios a los previamente publicados en la literatura.

#### Ligantes macrocíclicos y sus compues- de coordinación.

El desarrollo de la química de coordinación de ligantes macrocíclicos, ha tenido como origen el deseo de obtener compuestos que sirvan como modelos de moléculas más complejas de origen biológico. Los sistemas con tamaños del anillo macrocíclico que van de 13 a 16 miembros han sido los más estudiados y por lo general sólo con iones metálicos de la primera serie de transición, esto posiblemente debido al mencionado interés de obtener modelos de sistemas biológicos, como son la hemoglobina, la vitamina B<sub>12</sub>, citocromo c, entre otros, en los cuales normalmente participa un ión como Fe(II), Co(II), Cu(II) o Zn(II).

La reacción de Curtis para obtener complejos con ligantes macrocíclicos tetradentados como el mostrado en la figura 1.2, se conoce desde hace casi treinta años e inició un campo de estudio en la química inorgánica<sup>17-22</sup> que aun en la actualidad continúa desarrollandose<sup>22a</sup>. Este tipo de reacciones fue descubierta al disolver el complejo  $[Ni(en)_3](ClO_4)_2$  en acetona, observandose una serie de cambios de color de la solución y el posterior aislamiento del compuesto mostrado en la figura 1.2. Se comprobó que esta reacción también funcionaba con otras diaminas como la 1,3-propilendiamina<sup>23</sup> o la

1,2-diaminopropano <sup>24,25</sup>, con lo que la versatilidad de productos y estudios posibles quedó de manifiesto.

Una revisión sobre los diferentes métodos de síntesis que se han desarrollado para este tipo de macrociclos fue hecha por Busch y colaboradores <sup>26</sup>, aunque en esta no se incluye la reacción original de Curtis por considerar que resulta desventajoso el que se forme más de un producto en la reacción, tales como isómeros geométricos o conformacionales.

Modificaciones a este tipo de ligantes como las N-alkilaciones son posibles mediante la reacción de algún complejo de estos macrociclos con algún halogenuro de alquilo, y hasta donde nosotros conocemos, no se tiene una ruta directa de síntesis de estos N-alkil derivados.

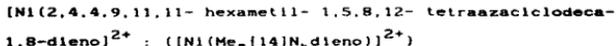
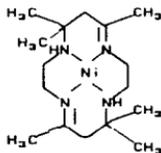


Figura 1.2

Uno de los objetivos del presente trabajo fue el estudiar el comportamiento de la N-bencil-etilendiamina en una reacción similar a la publicada por Curtis, buscando una ruta directa

de síntesis de macrociclos N-alkilados.

Ligandos multidentados derivados de la 2,6-diacetilpiridina y compuestos análogos.

La 2,6 diacetilpiridina (DAP), (véase figura 1.3) es una molécula que puede permitir la condensación de dos aminas y da por resultado un sistema tricoordinante coplanar, que resulta común con cualquier amina empleada.

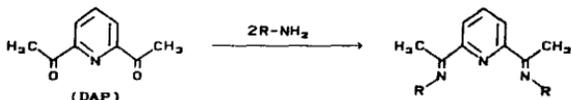


Figura 1.3

Dependiendo de las aminas empleadas para efectuar las condensaciones, se pueden obtener sistemas tri-, tetra-, penta-, y hexa- coordinados, con muy diversas geometrías, y los ligandos así obtenidos pueden resultar cíclicos o abiertos.

Ligandos tricoordinantes derivados de la DAP y sus complejos han sido informados por diferentes autores. Como ejemplo, están los publicados por Ferguson<sup>27,28</sup> en los que a partir de anilina y la 2,6-diacetilpiridina se obtiene el compuesto 2,6-bis-[1-(fenilimino)-etil]-piridina (véase figura 1.4) y se muestran en el mismo artículo, las estructuras de los

complejos con Cu(II) y Ni(II) como nitratos, en los que se observa la coordinación de los iones nitrato tanto en forma unidentada como bidentada en la misma molécula, y el conjunto de átomos de nitrógeno es un sistema plano con distancias Cu-N de 1.913 Å para el nitrógeno piridinico y 2.041 para los nitrógenos del grupo imino. En el compuesto análogo de Ni las distancias son de 1.958 y 2.093 Å respectivamente.

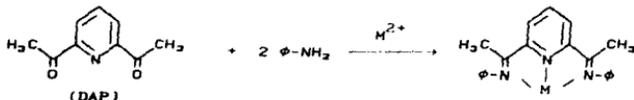


Figura 1.4

El ligante estudiado por Ferguson muestra un comportamiento de ligante tricoordinante con iones tales como Cu(II), Ni(II) ya mencionados, o Zn(II) y Cd(II), pero cuando se hace reaccionar con carbonilos metálicos (Mo, W, Mn y Re) con este mismo ligante, muestra un comportamiento bidentado, lo que aparentemente está relacionado más bien con las propiedades de los carbonilos metálicos que con las del ligante en sí<sup>29</sup>. Este comportamiento se manifiesta también en un ligante similar, en el que en vez de los  $\alpha$  pos fenilamino se usó neopentilamina<sup>30</sup>.

Las posibilidades de síntesis que se pueden tener con la 2,6-diacetil piridina son tantas como la imaginación lo permita, ejemplos de ello están en los compuestos estudiados por Busch y colaboradores<sup>31,32</sup>. Estos compuestos fueron

preparados mediante la reacción de hormado, y obtienen compuestos cíclicos tetracoordinantes al hacer la condensación de DAP con la 3,3'-diaminodipropilamina o pentacoordinantes cíclicos por condensación con la trietilentetramina.

Los ligantes derivados de la 2,6-diacetil piridina pueden formar anillos de hasta 30 átomos, como los descritos por Martell y colaboradores <sup>39</sup>, pudiendo por tanto formar sistemas binucleares.

Una serie de trabajos desarrollados por Lewis y su grupo <sup>34-42</sup>, muestran la síntesis de complejos con un ligante pentadentado, en los que se mantiene la pentacoordinación en el plano con uno o dos ligantes en posiciones axiales, dando compuestos con números de coordinación de seis o siete. El ligante en cuestión se obtiene por la condensación en presencia de un ión metálico, de la DAP con la 2,9-di-hidrazino- 1,10-fenantrolina, (véase figura 1.5).

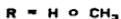
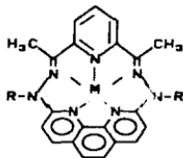


Figura 1.5

Otros ligantes similares han sido preparados a partir de la 2,6- diformil- piridina o de la 2,9-di-(1-metil- hidrazino)- 1,10-fenantrolina y la 6,6'- di-hidrazino- 2,2'-bipiridina; en

todos los casos, el ligante posee un sistema  $\pi$  altamente deslocalizado, lo que impone una gran planaridad y obliga a los iones metálicos a adoptar las geometrías de bipirámide pentagonal o de pirámide pentagonal.

Es digno de mención, que aunque la mayor parte de los resultados de los sistemas antes descritos se deben al grupo de Lewis, el primer registro que se tiene de estos sistemas fue publicado por Tasker y su grupo<sup>43</sup>.

En 1976 Palenik<sup>44</sup> menciona que la heptacoordinación era un número poco común, en particular para la primera serie de transición, e indica que en 1974 sólo se tenían definitivamente caracterizados ocho compuestos heptacoordinados con iones metálicos de la primera serie de transición. A partir de dicha fecha el número de compuestos con coordinación siete y geometría de bipirámide pentagonal se ha incrementado rápidamente. De la revisión hecha se encontró que no sólo los sistemas cíclicos "rígidos" pueden formar este tipo de complejos, y como ejemplos están los obtenidos por Palenik a partir de la 2,6-diacetil piridina y la 2-hidrazino-piridina. El complejo de Co(II) con este ligante muestra una estructura de bipirámide pentagonal en la que las distancias Co-N son 2.207 Å para el nitrógeno central, 2.246 Å para los nitrógenos de imina y 2.253 Å para los nitrógenos de las piridinas terminales.

Posteriormente, en el periodo de 1980 a 1987 un grupo italiano, encabezado por Pelizzi publicó una serie de artículos<sup>45-52</sup> en los que se muestran los resultados de la formación de

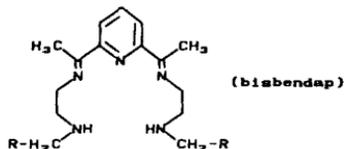
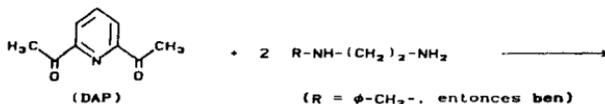
complejos con diferentes iones metálicos y una serie de ligantes preparados por la condensación de la 2,6-diacetilpiridina con diferentes arilhidrazonas, presentando las estructuras cristalinas de diferentes complejos de Mn(II), Sn(IV) y Cd(II) donde los átomos donadores  $N_3O_2$  de la dihidrazona se encuentran en el plano. También informa la estructura molecular de un compuesto de Zn(II), el cual no tiene el mismo comportamiento pues resulta tener una estructura dimérica.

En los años 80, a partir de esta dicetona se desarrollaron una serie de compuestos de Cu(II) que mostraron la capacidad de unir oxígeno molecular en forma reversible, en particular uno de los compuestos presentó una reversibilidad superior al 80%; dicho compuesto resultó ser pentacoordinado y se obtiene por la condensación de la 2,6-diacetilpiridina con histamina <sup>53,54</sup>. Análogos de este compuesto se prepararon por modificación del grupo imidazol o por la sustitución del mismo por un residuo de piridina <sup>55</sup>, resultando el compuesto inicialmente preparado el que mejor carácter reversible mostró para fijar oxígeno. Tal compuesto se indica que es un buen modelo de la hemocianina.

## OBJETIVOS:

Fundamentado en los antecedentes proporcionados, con este estudio se pretende iniciar una línea de investigación en la que se sistematice el estudio de algunas N-alkil-etilendiaminas en dos tipos de reacciones:

a) En la formación de bases de Schiff con la 2,6-diacetilpiridina, (véase figura 1.6), y el estudio de sus complejos con algunos iones metálicos del bloque d, (Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II)); los que pueden llegar a ser potencialmente pentacoordinados en el plano y que posteriormente pudieran emplearse en estudios relacionados con el transporte y activación de oxígeno.

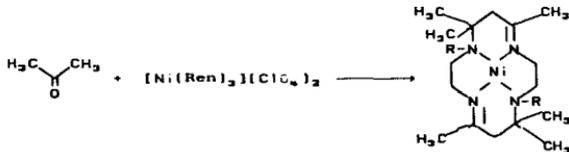


donde R es un grupo alquilo, en esta tesis R = bencilo.

Figura 1.6

b) Su comportamiento en la reacción de hormado tipo Curtis, con acetona, con el propósito de estudiar la probable formación de macrociclos N-sustituídos de manera directa, (véase figura 1.7).

Buscar y generar mas información sobre este tipo de reacciones que ayuden en la comprensión del mecanismo de formación de los ligantes macrocíclicos, tanto aquellos sintéticos, como los de origen biológico.



donde Ren es una N-alkil-etilendiamina.

Figura 1.7

En particular en esta tesis se utilizó únicamente al grupo bencilo como sustituyente.

## CAPITULO II. COMPUESTOS $M(\text{ben})_n^{n+}$ , ALGUNOS ESTUDIOS.

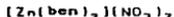
### Introducción:

En este capítulo se muestran resultados obtenidos en este trabajo, para los siguientes compuestos:  $[\text{Zn}(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{ben})_3](\text{ClO}_4)_2$ . Estos datos, complementan aquellos previamente publicados <sup>2,3,4,7 y 8</sup>.

En particular, los datos obtenidos por RMN para el complejo de Zn(II) y la estructura cristalina del compuesto de Cu(II), se emplearon como referencia en la caracterización y discusión de los compuestos obtenidos con bisbendap y benacet.

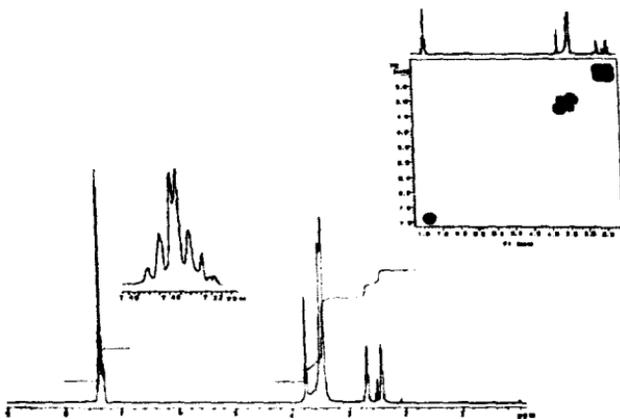
Los complejos con N-benciletilendiamina, se prepararon según las técnicas ya publicadas <sup>2,3</sup>, con algunas modificaciones, pero también se obtuvieron como subproductos en las reacciones de acomplejamiento del bisbendap con los iones Zn(II), Cu(II), y Ni(II) y que serán discutidas en el capítulo III.

### Resultados y discusión:



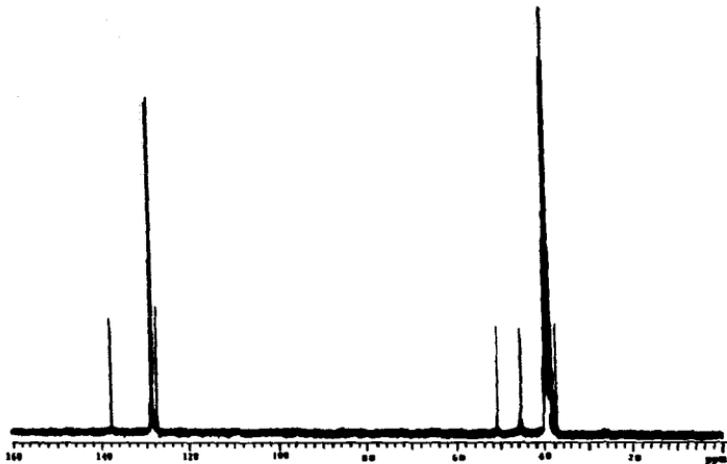
Este compuesto se preparó por simple adición de ben a una solución etanólica de  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ .

En las figuras 2.1 y 2.2 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  y en la figura 2.3 se dan las asignaciones correspondientes. En la figura 2.1, en el recuadro, se observa



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz) del complejo  $[\text{Zn}(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$  en  $\text{DMSO}-d_6$ . En la parte superior derecha, se muestra el espectro de resonancia bidimensional en la que se observan los acoplamientos de los metilénos de la etilendiamina entre sí y del metileno del bencilo con el protón de --amina.

Figura 2.1

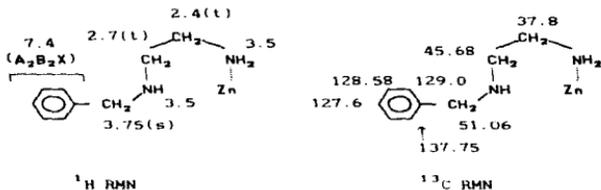


Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (300 MHz) del complejo  $[\text{Zn}(\text{bon})_2](\text{NO}_3)_2$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Figura 2.2

la resonancia bidimensional, en la que se aprecian los acoplamientos entre los dos  $\text{CH}_2$  de la etilendiamina entre sí, y el del  $\text{CH}_2$  del bencilo con el protón de amina.

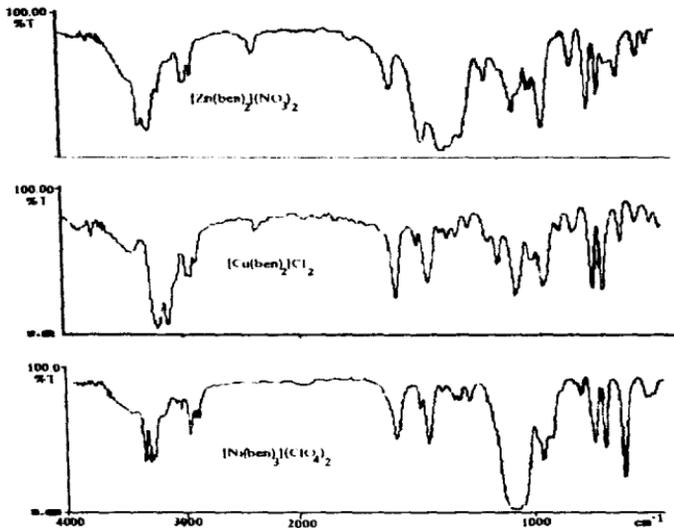
Del espectro de Infrarrojo se observa que la banda del ion nitrato se encuentra desdoblada, (vease figura 2.4) lo que sugiere que dicho anion se encuentre coordinado al ion metálico  $2.b$ . Esto tambien se apoya en el hecho de que para el compuesto análogo de  $\text{Cu(II)}$  se observa dicha coordinación en la estructura cristalina, (véase más adelante en este mismo capítulo).



Asignaciones de RMN del ion Complejo  $[\text{Zn}(\text{ben})_2]^{+2}$

Figura 2.3

Las bandas más importantes en el infrarrojo se muestran en la tabla 2.1.



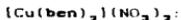
Espectros de infrarrojo en la región de  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  en pastilla de KBr, de los complejos de Zn(II), Cu(II) y Ni(II) con la N-bencil-etilendiamina.

Figura 2.4

Tabla 2.1: Principales señales en el infrarrojo de los compuestos  $[M(\text{ben})_n]X_2$ . ( $\text{cm}^{-1}$ ).

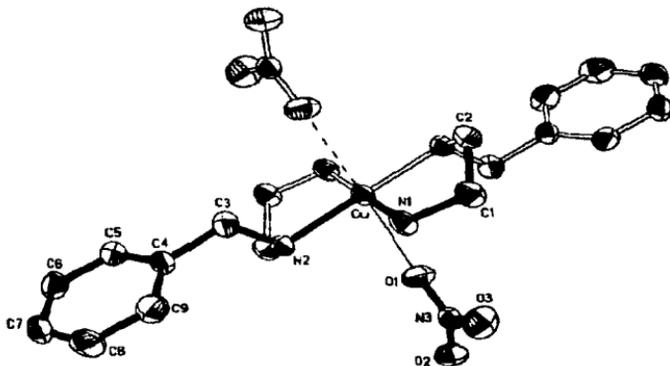
$[\text{Zn}(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Cu}(\text{ben})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{ben})_3](\text{ClO}_4)_2$	Asignación
3329.9	3211.0	3335.4	$\nu(\text{N-H}), \text{NH}_2$
3245.7	3122.1	3287.1	$\nu(\text{N-H}), \text{NH}$
1589.8	1590.4	1592.3	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1456.5	1448.7	1457.0	$\delta(\text{CH}_2)$
1372.8	---	---	$\nu_3(\text{NO}_3^-)$
748.9	746.5	1094.3	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
704.0	703.1	749.4	aromáticos,
		701.6	

\*: El compuesto análogo con nitrato, muestra las mismas señales, además de otra centrada a  $1380 \text{ cm}^{-1}$ .



Al igual que el producto anterior, este se obtuvo por síntesis directa y como subproducto de las reacciones de acomplejamiento del bisbendap.

Este compuesto se encuentra plenamente caracterizado por infrarrojo, espectro de absorción electrónica e incluso se había propuesto una probable estructura <sup>2b</sup>, pero no se tenía determinada su estructura molecular por difracción de rayos X. En el desarrollo de este trabajo fue posible hacer crecer un cristal adecuado para el estudio en cuestión. A continuación se muestra en la figura 2.5 la estructura del complejo y en las tablas 2.3 a 2.6 se dan los parámetros de celda, las coordenadas, distancias y ángulos de enlace.



Estructura molecular del complejo  
[Cu(ben)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Se muestra la  
numeración empleada en las tablas  
2.4 a 2.6.

Figura 2.5

Tabla 2.3: Resumen de los datos del cristal de $[\text{Cu}(\text{ben})_2(\text{NO}_3)_2]$ .	
Fórmula empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}$
Color y hábito	fragmento púrpura
tamaño del cristal	0.32 x 0.28 x 0.26 mm
sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/a$
Dimensiones de la celda unitaria	a = 7.746(2) Å b = 11.578(2) Å c = 11.960(3) Å $\beta = 99.50(2)^\circ$
Volumen	1058.0(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Peso fórmula	488.0
Densidad (calc.)	1.532 Mg/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.079 mm <sup>-1</sup>
F(000)	510
Indice de ajuste (todos los datos)	R = 0.0324, wR = 0.06

El compuesto muestra una configuración pseudo-octahédrica en la que los iones nitrato se encuentran coordinados en las posiciones axiales a una distancia que resulta muy grande, (2.64 Å), si esta se compara con la distancia Cu-O en algunos complejos: 2.065 Å en los que no se observa distorsión y 2.296 Å en los que se presenta una distorsión rómbica<sup>65b</sup>. En el complejo  $[\text{Cu}(\text{ben})_2(\text{NO}_3)_2]$ <sup>2b</sup>, la distancia Cu-O es de 2.59 Å, por lo que se puede concluir que el efecto de la sustitución de uno de los protones de amina por el grupo bencilo, favorece la distorsión rómbica.

Tabla 2.4 : Coordenadas Atómicas ( $\times 10^4$ ) y los coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalentes ( $\text{\AA} \times 10^3$ ), para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{ben})(\text{NO}_3)_2]$ .

átomo	x	y	z	U(eq)
Cu	0.0	0.0	0.0	29(1)
O(1)	2650(3)	-1101(2)	641(2)	54(1)
O(2)	5279(3)	-1427(2)	-932(3)	54(1)
O(3)	3964(4)	154(2)	-1507(3)	66(1)
N(1)	841(3)	1495(2)	-535(2)	38(1)
N(2)	1588(3)	78(2)	1538(2)	32(1)
N(3)	3966(3)	-787(2)	-1034(2)	38(1)
C(1)	-12(4)	1731(2)	-1704(3)	43(1)
C(2)	-1782(4)	1137(2)	-1912(2)	38(1)
C(3)	906(4)	859(3)	2345(2)	39(1)
C(4)	2037(3)	974(2)	3492(2)	34(1)
C(5)	1812(4)	242(3)	4375(3)	44(1)
C(6)	2780(5)	375(4)	5443(3)	53(1)
C(7)	4000(5)	1227(3)	5647(3)	60(1)
C(8)	4275(5)	1953(3)	4784(3)	66(1)
C(9)	3299(4)	1818(3)	3704(3)	52(1)

Tabla 2.5 : Longitudes de Enlace del complejo:  $[\text{Cu}(\text{ben})(\text{NO}_3)_2]$ .

Enlace	d (Å)	Enal	d(Å)
Cu-N(1)	1.992(2)	Cu-N(2)	2.039(3)
Cu-N(1A)	1.992(2)	Cu-N(2A)	2.039(3)
O(1)-N(3)	1.249(3)	Cu-O(1)	2.640(3) <sup>a</sup>
O(3)-N(3)	1.227(4)	O(2)-N(3)	1.248(3)
N(2)-C(3)	1.482(4)	N(1)-C(1)	1.470(4)
C(1)-C(2)	1.516(4)	N(2)-C(2A)	1.477(3)
C(3)-C(4)	1.507(4)	C(2)-N(2A)	1.477(3)
C(4)-C(9)	1.376(4)	C(4)-C(5)	1.387(4)
C(6)-C(7)	1.360(5)	C(5)-C(6)	1.379(4)
C(8)-C(9)	1.393(5)	C(7)-C(8)	1.375(5)

<sup>a</sup>: la distancia Cu-O(1A) es la misma.

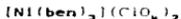
Los grupos amino secundarios se encuentran en posición trans y los grupos benilo a su vez, se encuentran en una disposición anti entre sí. El complejo presenta poca distorsión

en el plano, y las distancias Cu-N resultaron similares a las que se observan para el complejo de etilendiamina, (2.03 Å)<sup>2b</sup>, aunque se observa un acortamiento de la distancia en el caso de el enlace Cu-N de amina primaria (1.992 Å).

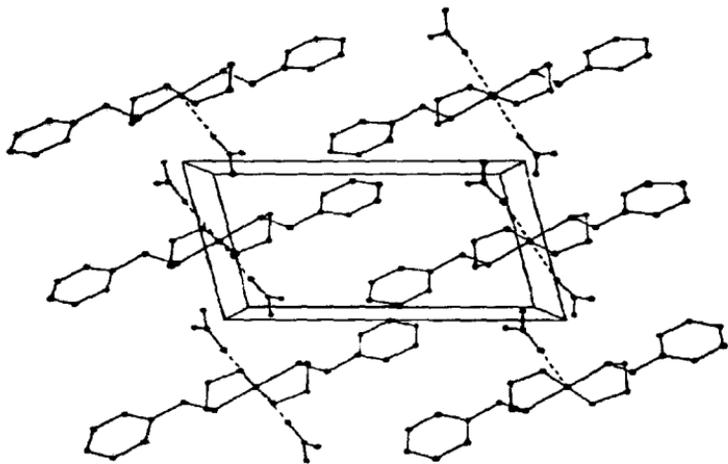
En la celda cristalina (vease figura 2.6), se observa un empaquetamiento en el que los grupos fenilo se acomodan paralelos entre si, probablemente para adquirir mayor estabilidad el cristal mediante la interacción de las nubes electrónicas de los anillos.

Tabla 2.6: Angulos de Enlace (°) de la molécula:

[Cu(ben)(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].			
N(1)-Cu-N(2)	94.1(1)	N(1)-Cu-N(1A)	180.0(1)
N(2)-Cu-N(1A)	85.9(1)	N(1)-Cu-N(2A)	85.9(1)
N(2)-Cu-N(2A)	180.0(1)	N(1A)-Cu-N(2A)	94.1(1)
Cu-N(1)-C(1)	110.3(2)	Cu-N(2)-C(3)	112.8(2)
Cu-N(2)-C(2A)	104.3(2)	C(3)-N(2)-A	114.4(2)
O(1)-N(3)-O(2)	119.2(2)	O(1)-N(3)-O(3)	120.2(3)
O(2)-N(3)-O(3)	120.6(3)	N(1)-C(1)-C(2)	109.0(2)
C(1)-C(2)-N(2A)	109.7(2)	N(2)-C(3)-C(4)	115.5(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.8(2)	C(3)-C(4)-C(9)	121.2(3)
C(5)-C(4)-C(9)	117.9(3)	C(4)-C(5)-C(6)	121.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.1(3)	C(6)-C(7)-C(8)	119.9(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.0(3)	C(4)-C(9)-C(8)	120.7(3)



Este compuesto fue preparado como materia prima para la síntesis del compuesto [Ni(benacet)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, siguiendo el procedimiento reportado por Curtis para el análogo de etilendiamina. El compuesto obtenido presentó las mismas características que el informado por Patel<sup>2c</sup>. Resulta de interés el procedimiento que menciona para su preparación, ya



Vista del empaquetamiento en el cristal  
del complejo  $[\text{Cu}(\text{ben})_2(\text{NO}_3)_2]$ .

Figura 2.6

que el producto crudo que obtienen, se redissuelve en acetona, se deja en agitación durante 1.5 horas a 60°C, y posteriormente se cristaliza. Este procedimiento es similar al desarrollado por nosotros para la síntesis del complejo  $[Ni(\text{benacet})]^{2+}$ .

### **CAPITULO III:**

#### **REACCIONES DE CONDENSACION DE LA N-BENCIL ETILENDIAMINA.**

##### **Introducción:**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la serie de reacciones en las que se empleo a la N-benciletilendiamina en la formación de bases de Schiff con: el salicilaldehído (salal) y con la 2,6-diacetilpiridina (DAP), así como sus compuestos de coordinación con algunos iones metálicos.

Ligantes similares al obtenido por la condensación del salal con la ben y sus compuestos de coordinación con Fe(III), han sido publicados previamente <sup>16</sup>. En este trabajo se utilizó el salben como un ligante con el cual hacer comparaciones y se presentan una serie de resultados que complementan lo previamente publicado, y que se considera de relevancia para la tesis.

##### **Síntesis de los Ligantes:**

El compuesto N-β-bencilaminoetil- salicilaldimina (Salben) se obtuvo por condensación del salicilaldehído con la ben en

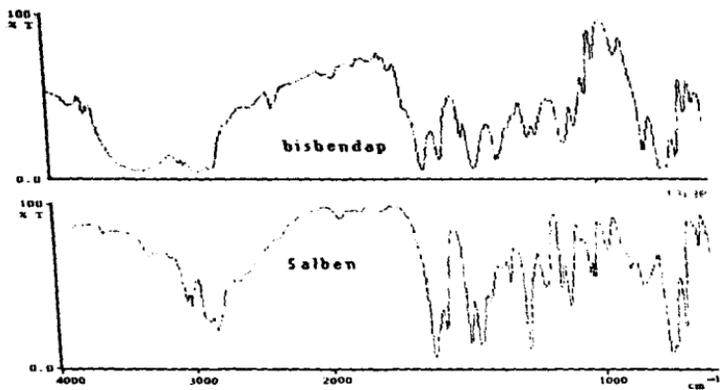
etanol, y el 2,6-bis-((1-(N-β-bencilaminoetilimino)-etilpiridina), (bisbendap) por medio de la reacción de condensación entre de la DAP y la ben, en ausencia de disolvente. En la figura 3.1 se muestran los espectros de infrarrojo de ambos ligantes y en la tabla 3.1 se dan las asignaciones para algunas bandas importantes.

Tabla 3.1: Asignación de algunas bandas en el espectro infrarrojo de las bases de Schiff Salben y bisbendap.

Salben	bisbendap	asignación
1631.3 mf	1637.6 mf	ν(C=N)
1582.2 m	1573.8 f	
1495.2 f	1493.4 m	
1456.2 m	1450.3 mf	δ(CH <sub>2</sub> )
1279.6 f	---	ν(C-O)
---	1362.2 m	δ(CH <sub>2</sub> )
756.0 a,f	747.8 a,f	sustitución
699.8 f	700.9 f	aromática

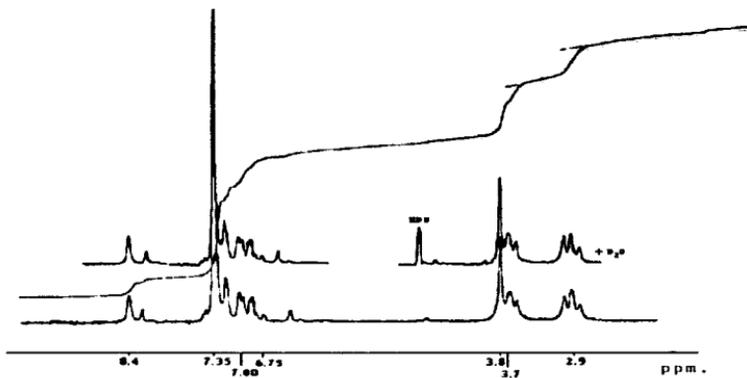
mf: muy intensa, m: intensidad media, a: ancha  
 ν: vibración de alargamiento,  
 δ: vibración de deformación angular.

El Salben no mostró ninguna dificultad en su preparación, purificación o caracterización, en la figura 3.2 se muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de 60 MHz y en la figura 3.3 se dan las asignaciones correspondientes.



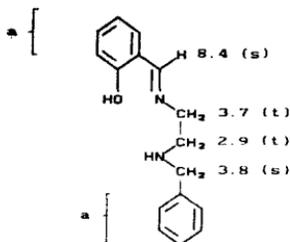
Espectros de infrarrojo de los ligantes, en la región de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . En película con ventanas de NaCl.

Figura 3.1



Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (60 MHz) del ligante salben en  $\text{CDCl}_3$ .

Figura 3.2



a: señales a 7.35, 7.0, 6.9 y 6.75

Desplazamientos Químicos de RMN de  $^1\text{H}$  en ppm referidos a TMS, en  $\text{CDCl}_3$  del ligante salben.

Figura 3.3

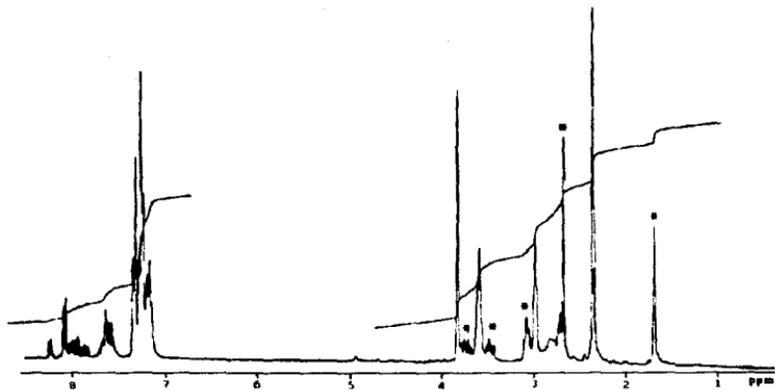
Contrario a lo anterior, cuando se llevo a cabo la síntesis del ligante derivado de la DAP se presentaron una serie de dificultades que obligaron a probar diferentes disolventes y condiciones de reacción. En particular, para la síntesis del bisendap, se emplearon algunos disolventes que se han usado en la síntesis de bases de Schiff como: metanol <sup>53</sup>, etanol <sup>29</sup>, cloroformo <sup>50</sup>, benceno <sup>30,56,57</sup>, y n-propanol <sup>58</sup>.

Con todos los disolventes mencionados y en diferentes condiciones de reacción, se obtuvieron invariablemente unos aceites de color café oscuro que no fue posible de purificar adecuadamente. Con la experiencia que se adquirió, se desarrolló un método en el que se eliminó el disolvente y para

eliminar el agua de la reacción se colocó el matraz al alto vacío en un baño María a 60 °C.

Esta diferencia tan marcada en el comportamiento de la ben frente a dos tipos diferentes de compuestos carbonílicos, sugirió la existencia de por lo menos una reacción lateral que se presenta cuando se usa DAP. Esto se confirma al observar el espectro de RMN <sup>1</sup>H del bisbendap (véase figura 3.4) en el que se presentan las señales correspondientes al compuesto deseado, pero además, se observan una serie de señales (marcadas con \* en el espectro) que pueden explicarse si se considera que se lleva a cabo una reacción de transaminación intramolecular, que genera un anillo de diazolidina. En la tabla 3.2 se dan las asignaciones de las señales en RMN para los ligantes y en la figura 3.5 se muestra la estructura del bisbendap con sus desplazamientos químicos ( $\delta$ ).

Este tipo de reacciones de transaminación o de ciclizaciones no son nuevas y como ejemplo está la reacción de DAP con el 2-aminobencenotiol <sup>59</sup>, en etanol, de la cual se obtiene una benzotiazolidina, que en presencia de un ión metálico presenta una reacción de rearrreglo intramolecular en la que se forma la base de Schiff correspondiente. Otro ejemplo de este tipo de ciclizaciones se encuentra en la referencia <sup>60</sup>, en la que se describe una azolidina sustituida en ambos nitrógenos. Los valores de  $\delta$  para dicho compuesto sirvieron para la asignación de las señales del producto que globalmente se ha denominado bisbendap.



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz) del ligante bisbendap en  $\text{CDCl}_3$ .

Figura 3.4

Tabla 3.2 : Datos de la RMN <sup>1</sup> H de las bases de Schiff.		
Salben	bisbendap	asignación
---	2.80 (s) <sub>a</sub>	N-H
---	2.4 (s)	-CH <sub>3</sub>
2.9 (t)	3.0 (t)	CH <sub>2</sub> -NH
3.7 (t)	3.6(t)	CH <sub>2</sub> -N=
3.80 (s)	3.85 (s)	CH <sub>2</sub> -φ
6.75-7.35 (m)	7.3 (m)	aromaticos
---	7.7-8.0 (m)	piridinicos
8.4 (s)	----	CH=N

a: esta señal se observo en diferentes posiciones, según la muestra y equipo empleado.  
 s: singulete, t: triplete, m: multiplete

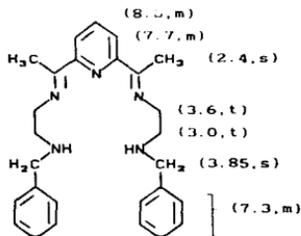


Figura 3.5

En el espectro mostrado en la figura 3.4 se pueden observar las siguientes señales que corresponden a dicho ciclo: 1.65 (CH<sub>3</sub>), 2.7 (CH<sub>2</sub> adyacente al NH), 3.1 y 3.5 (CH<sub>2</sub> adyacente al nitrógeno sustituido con el grupo bencilo) y a 3.75 (CH<sub>2</sub> del bencilo) véase figura 3.6. Este tipo de asignaciones está de

acuerdo con lo que ha reportado el grupo de Contreras en un estudio de diazolidinas y su reactividad con borano <sup>61</sup>.

Con base en lo anterior, se propone que el **bisbendap** en solución presente una serie de equilibrios en los que se pueden formar uno o dos anillos de diazolidina, y posiblemente algún tipo de polímero, al llevarse a cabo una reacción de **transaminación intermolecular**. Este equilibrio se puede representar según la reacción que se muestra en la figura 3.6.

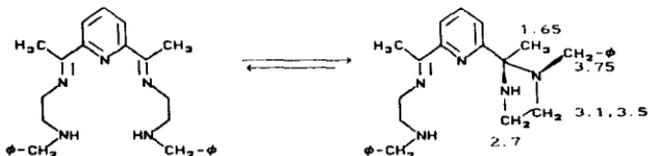


Figura 3.6

Tratando de favorecer la formación del sistema pentacoordinado no cíclico se intentó obtener este ligante por reacción de hormado, empleando diferentes iones metálicos. En todos los casos se obtuvieron aceites difíciles de purificar y caracterizar. Se volverá al tema más adelante en este mismo capítulo, cuando se analicen los resultados obtenidos para los complejos que se prepararon.

#### Complejos con salben.

Con objeto de conocer el comportamiento de una base de

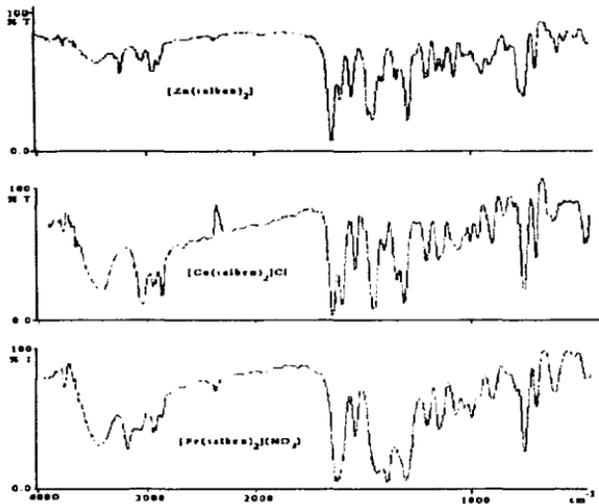
Schiff derivada de la **ben** como ligante y tener información espectroscópica con la cual comparar los compuestos obtenidos con **bisbendap**, se prepararon los compuestos de Zn(II), Co(III) y Fe(III), con **salben**.

Como se mencionó en la introducción, compuestos similares han sido publicados,<sup>12, 13, 14, 15 y 16</sup>, en los que estudiaron los complejos de Fe(III) de las bases de Schiff preparadas a partir de salicilaldehidos sustituidos en las posiciones 3-, 4- o 5- y N-alquil etilendiaminas, (donde el grupo alquilo es: metil, etil, o bencil). En particular los compuestos derivados de la **ben** fueron preparados con salicilaldehidos sustituidos en posición 3 ( 3-etoxi, 3-alil )<sup>16</sup>.

Considerando que los compuestos de coordinación del **salben** deberían presentar un comportamiento muy similar a los publicados, sólo se hizo un estudio de algunas propiedades espectroscópicas de los complejos, que podrían ser de utilidad al objetivo central de la tesis y por tanto, su caracterización no es completa.

En la figura 3.7 se muestran los espectros de infrarrojo de los complejos  $[\text{Fe}(\text{salben})_2](\text{NO}_3)$ ,  $[\text{Co}(\text{salben})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Zn}(\text{salben})_2]$  y en la tabla 3.3 se dan las asignaciones a las bandas más importantes.

Los compuestos muestran un espectro infrarrojo que sugiere que probablemente todos presenten la misma geometría, y por similitud con la estructura publicada por Hendrickson<sup>16</sup> para el complejo  $[\text{Fe}(\text{3-}i\text{-alil-salben})_2](\text{NO}_3)$ , se propone sea pseudo-octahédrica.



Espectros de infrarrojo de los complejos con salben, en la región de  $4000-450\text{ cm}^{-1}$ . En - pastillas de KBr.

Figura 3.7

Tabla 3.3 :Asignación de algunas bandas en el espectro Infrarrojo de los complejos con Salben.			
Zn(Salben) <sub>2</sub>	Co(Salben) <sub>2</sub> Cl	Fe(Salben) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )	Asignación
3447.7	3424.0	3447.3	ν(H <sub>2</sub> O)
3229.8	3038.2	3183.2	ν(N-H)
1641.4	1641.9	1623.6	ν(C=N)
1597.9	1599.7	---	---
1548.8	1536.8	1539.7	δ(CH <sub>2</sub> )
1448.4	1451.3	1438.0	ν <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )
1286.4	1309.7	1386.1	ν(C-O)
752.3	757.8	1302.0	monosust.
701.9	701.6	755.7	aromat.
		702.4	

El entrecruzamiento de espín en el complejo [Fe(salben)<sub>2</sub>](NO<sub>2</sub>).

Como se menciona en la introducción, compuestos de Fe(III) similares al [Fe(Salben)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, presentan el fenómeno de "entrecruzamiento de espín", el cual se manifiesta cuando los estados de espín S = 5/2 y S = 1/2 se encuentran parcialmente poblados a la temperatura ambiente, debido a que la diferencia de energía entre dichos estados es del orden de magnitud de un kT.

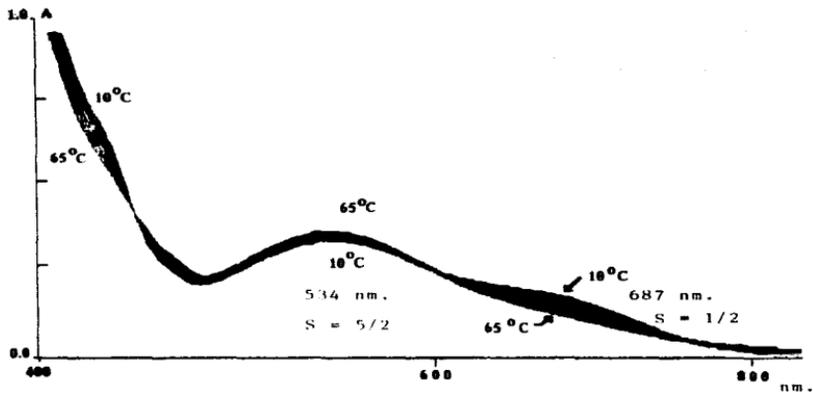
Normalmente, los estudios que se realizan a este tipo de compuestos se basan en la determinación de la  $\chi_M$  en función de la temperatura. No obstante, en el artículo de Petty y colaboradores <sup>12</sup>, se muestra que es posible observar en el espectro de absorción electrónica (en la región del visible),

dos bandas de transferencia de carga para un compuesto análogo, el  $[\text{Fe}(\text{SalMeen})_2]^-$ , una a 660 nm que aumenta de intensidad cuando la temperatura disminuye y otra a 530 nm que sigue el proceso inverso. La banda a menor energía se asigna al estado de  $S = 1/2$  y la de mayor a  $S = 5/2$ .

La presencia de dos bandas de transferencia de carga correspondientes al compuesto en bajo y en alto espín, es consistente con un proceso de entrecruzamiento lento, en la escala de tiempo de las transiciones electrónicas, las cuales son del orden de  $10^{-15}$  seg. Es decir el tiempo requerido para la transición de estados de espín debe ser mayor a dicho tiempo para que sea observable.

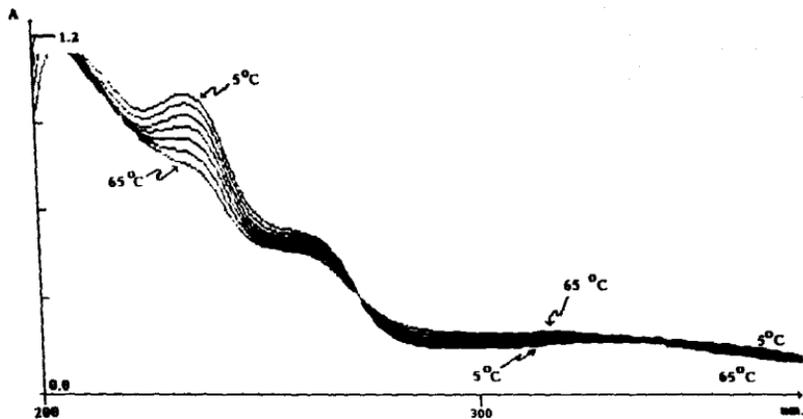
Este comportamiento también se observó para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{Salben})_2][\text{NO}_2]$  que se muestra en la figura 3.8. En la región visible del espectro se observan dos transiciones, una a 534 nm que de acuerdo a lo encontrado por Petty corresponde a la transición de transferencia de carga del compuesto en  $S = 5/2$  y la otra a 687 nm correspondiente al estado de espín  $S = 1/2$ .

En las transiciones debidas a un proceso de transferencia de carga se encuentran involucrados orbitales que están localizados básicamente en el ión metálico y en el ligante (desde o hasta los cuales se presenta la transferencia de carga) no resulta sorprendente que al cambiar el estado de espín cambie la energía de la transición, pero al hacer este estudio se observó que en la región del UV también se presentan cambios en el espectro (véase figura 3.9). La explicación para



Espectros de absorción electrónica en la región visible a diferentes temperaturas, del ión complejo  $[\text{Fe}(\text{sulben})_2]^+$  en metanol. Concentración molar = 0.00015 M.

Figura 3.8



Espectros de absorción electrónica en la región de 200 a 350 nm, a diferentes temperaturas, del ión complejo  $[\text{Fe}(\text{salben})_2]^+$  en metanol. Concentración =  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

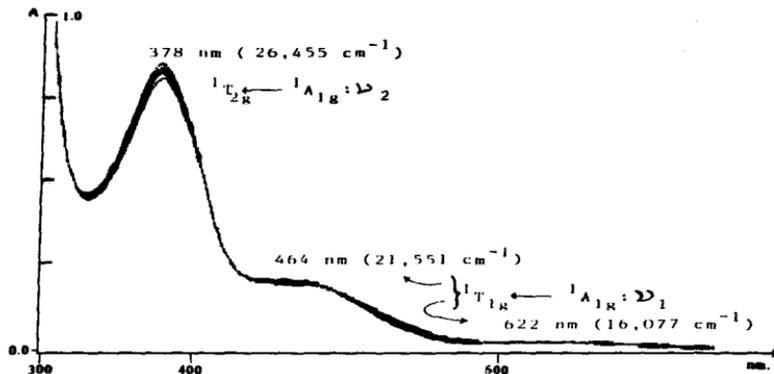
Figura 3.9

esto no resulta tan evidente como en el caso de las bandas de transferencia de carga. Sin embargo, debido al tipo de ligante y en particular a los átomos donadores involucrados, se puede considerar que la transferencia de carga involucra a orbitales  $p_z$  de los átomos donadores, los cuales a su vez, están formando parte del sistema  $\pi$  del ligante, por tanto una transferencia de carga hacia o desde este sistema  $\pi$  implicará necesariamente un cambio en las energías relativas de los orbitales moleculares ( $\pi$ ) del ligante.

El análogo de Co(III) presenta un espectro de absorción electrónica en la región del visible (figura 3.10) en el que no se observa la presencia de dos o más especies al variar la temperatura. En la región de 300 a 900 nm se observan tres transiciones a 378, 464 y 622 nm, que están de acuerdo con lo esperado para un Co(III) hexacoordinado, en el que la simetría del complejo se reduce de  $O_h$  a  $C_{2v}$ , (considerando únicamente la simetría local como un sistema  $Co(A_2)(B_2)(C_2)$ ), y produce que el primer estado excitado,  $^1T_{1g}$ , pierda su degeneración y por tanto, la primera transición observable en el visible está desdoblada. En el espectro (véase la figura 3.10) se observa que el desdoblamiento del estado  $^1T_{1g}$  es del orden de  $5450 \text{ cm}^{-1}$ , comparable con el que presenta el compuesto  $cis-[Co(en)_2F_2]^+ 73$  ( $5980 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### Complejos con bisbendap.

Los productos que se describen en esta sección, fueron



Espectros de absorción electrónica en la región de 300 a 750 nm, a diferentes temperaturas (15 - 70°C) del ión complejo  $[\text{Co}(\text{salben})_2]^+$  en metanol. Concentración =  $1.0 \cdot 10^{-4}$ . Observe el pequeño efecto de la temperatura sobre el espectro y que la transición  $\mathcal{D}_1$  esperada para un  $O_h$ , se encuentra desdoblada por la menor simetría que tiene el complejo.

Figura 3.10

preparados bien por reacción del ligante bimbendap, antes descrito con diferentes sales metálicas, o por el proceso de hormado.

Las reacciones que se estudiaron fueron:



donde: M es Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) como cloruros y Cd(II) como nitrato. Los disolventes empleados fueron etanol y metanol en todos los casos, y acetonitrilo en la reacción con cadmio; las condiciones de reacción fueron a temperatura ambiente y agitación por 30 a 60 minutos, y



Donde se emplearon las mismas sales metálicas y disolventes. La mezcla de reacción se refluyó durante 12 a 24 horas.

Las reacciones efectuadas siguiendo el primer método, resultaron ser las más adecuadas para la síntesis de los complejos, mientras que por el segundo método, se obtuvieron en general, aceites que fueron difíciles de purificar o cristalizar. Además, en ambos métodos con los iones Ni(II), Cu(II) y Zn(II) se obtuvo como subproducto de la reacción al complejo  $[\text{M}(\text{ben})_2]\text{Cl}_2$ , siendo este el producto mayoritario en

las reacciones efectuadas mediante el segundo procedimiento.

Los complejos obtenidos se pueden clasificar en tres grupos, donde el ligante bisbendap, presenta diferente comportamiento. Así, con el cadmio se obtiene un producto en el que el ligante ( $L^1$ ), corresponde al bisbendap coordinado en forma pentadentada (véase figuras 3.5 y 3.16). Con los iones  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$  y  $Zn(II)$  se obtienen productos con características similares, donde el ligante ( $L^2$ ), corresponde al bisbendap coordinado en forma tetradentada, y se estabiliza el sistema con un anillo de azolidina (véase figura 3.6 y 3.19). Finalmente con el ión  $Fe(II)$  se obtiene un producto en el que el ligante ( $L^3$ ) se propone posee cuatro residuos de ben unidos a la DAP, (véase figura 3.21).

En la tabla 3.4 se presentan los análisis elementales de los productos obtenidos. En la tabla 3.5 se dan los valores de conductividad. En la que se observa: tres comportamientos diferentes: a) el compuesto de cadmio es un electrolito 1:1, b) los complejos preparados con los iones  $Co(II)$  a  $Zn(II)$  muestran un comportamiento esencialmente de no electrolitos, con una disociación parcial en disolución, y c) el compuesto con  $Fe(II)$  que presenta un carácter iónico 1:2. En la tabla 3.6 se muestran las asignaciones a algunas bandas del espectro infrarrojo de los productos obtenidos.

Al comparar los espectros de infrarrojo de los complejos, (véanse figuras 3.11 a 3.13) se observan tres patrones de comportamiento espectral, que clasifican a los productos, de igual forma que los datos de conductividad molar.

**Tabla 3.4: Análisis Elemental de los compuestos derivados del bisbendap. (Vease texto para descripción de los ligantes).**

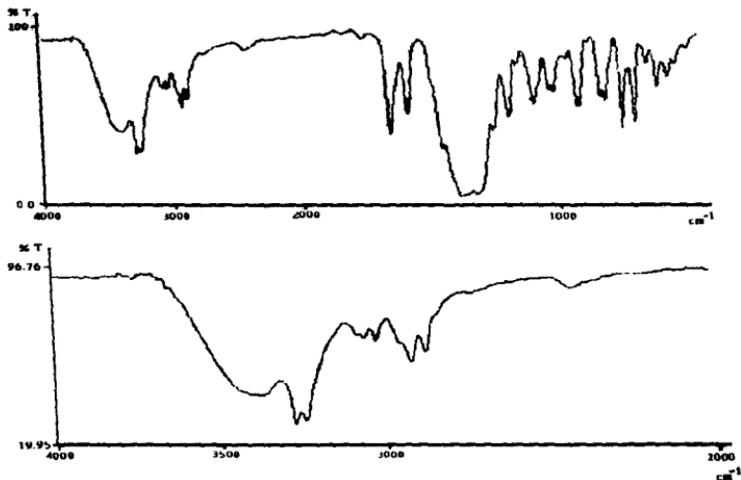
Compuesto	Encontrado			Calculado			
	P. M. *	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$Cd(L)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	700.00	48.80	5.35	14.05	46.33	5.33	14.00
$Zn(L)Cl_2$	561.96	58.02	6.06	10.23	57.70	5.92	12.46
$Cu(L)Cl_2 \cdot H_2O$	580.17	55.61	6.41	10.05	55.90	6.08	12.07
$Ni(L)Cl_2 \cdot H_2O$	575.28	56.57	5.94	11.23	56.37	6.13	12.17
$Co(L)Cl_2$	557.57	57.60	5.80	11.70	58.16	5.97	12.56
$Fe(L)Cl_2 \cdot 2H_2O$	889.85	57.69	7.19	15.06	60.68	7.30	14.16

\*: propuesto basado en la fórmula mínima obtenida del análisis elemental.

**Tabla 3.5 : Conductividades Molares de los compuestos de bisbendap. ( En metanol y a temperatura ambiente).**

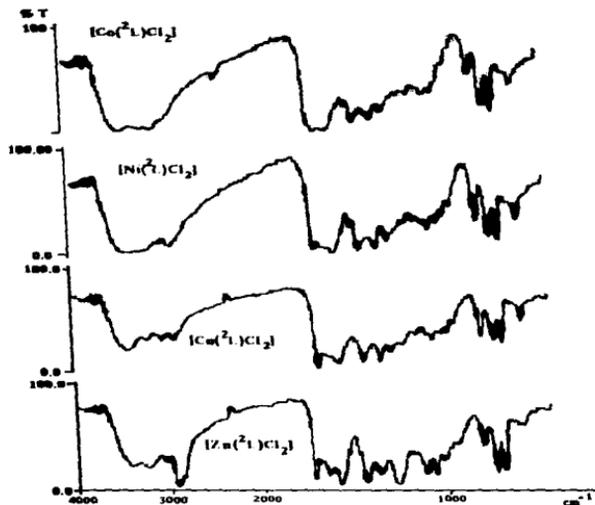
Compuesto	Conc. x 10 <sup>4</sup>	$\Lambda_M$	Electrolito	$\mu_{eff}$
$Cd(L)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	19.42	110.71	1:1	día
$Zn(L)Cl_2$	4.45	50.33	*	día
$Cu(L)Cl_2 \cdot H_2O$	6.38	50.00	*	3.78
$Ni(L)Cl_2 \cdot H_2O$	5.39	64.75	*	1.82
$Co(L)Cl_2$	3.95	71.65	*	1.66
$Fe(L)Cl_2 \cdot 2H_2O$	11.80	212.7	2:1	día

\*.-En metanol los valores esperados de la conductividad Molar para electrolitos son: 1:1, 80-115; 1:2, 160-220; 1:3, superior a 265 aproximadamente día.



Espectro de infrarrojo del complejo  $[Cd(L^1)(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ . En pastilla de KBr, en la región de 4000-450  $cm^{-1}$ .

Figura 3.11



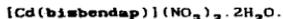
Espectros de infrarrojo en la región de  $4000-450 \text{ cm}^{-1}$  de los compuestos del tipo  $[\text{M}(\text{Cl}_2)\text{Cl}_2]$  en pastillas de KBr. Donde M = Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

Figura 3.12



Espectro de infrarrojo en la región de  $4000-450 \text{ cm}^{-1}$  del complejo  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ , en pastilla de KBr.

Figura 3.13

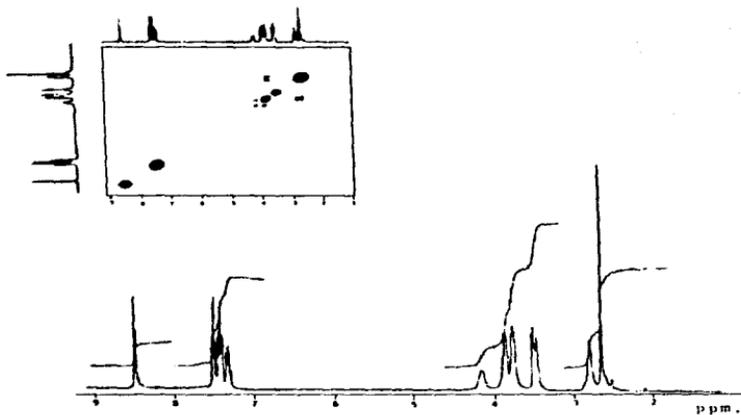


En las figuras 3.14 y 3.15 se muestran las RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el compuesto de Cd(II); dichos espectros sugieren una alta simetría del complejo, dado que tanto las señales de los metilos como de los metilenos de uno y otro lado de la molécula del bisbendap son totalmente equivalentes.

Tabla 3.6: Señales importantes en el Espectro de Infrarrojo de los complejos obtenidos con bisbendap.

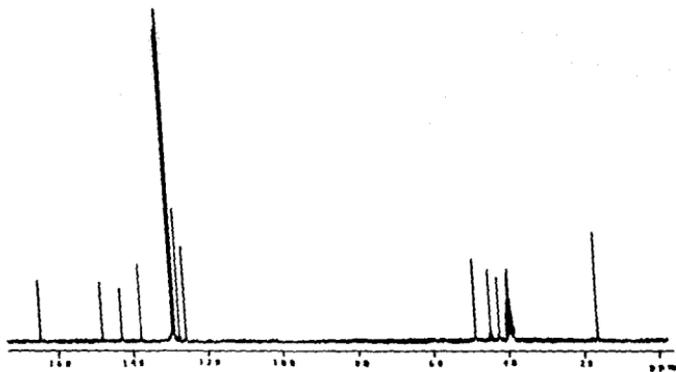
Cd	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Asignación
3280.0					3424	$\nu(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
3249.4	3244.7	3210.0	3240.0	3190.0	2938	
					2774	$\nu(\text{NH})$
					2426	
1654.9	1727.5 1655.9	1695.8	1695.4	1661.2	?1698.4	$\nu(\text{C}=\text{N})$
					?1640.4	
1584.9	1595.8	1582.7	1588.6	1588.6	1577.9	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	1454.1	1451.9	1452.4	1452.6	1449.7	$\delta(\text{CH}_2)$
1389.4						$\nu_2(\text{NO}_2)$
	1378.8	1357.4	1359.1	1300	1364.1	$\delta(\text{CH}_2)$
					1320.1	
833.6					863.8	anillo
812.4	814.7	814.6	815.5	817.7	818.4	piridinico
749.0	745.9	744.8	746.6	750.0	744.7	monosust.
702.1	701.8	702.1	702.0	702.2	698.4	aromática.

Las señales correspondientes a los protones piridinicos, inicialmente no equivalentes en el ligante libre, se desplazan y aparecen a un mismo desplazamiento químico ( $\delta$ ), lo que apoya la coordinación del nitrógeno del anillo de piridina. En la tabla 3.7 se dan los valores de desplazamiento químico en la



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz) del complejo  $[\text{Cd}(\text{L})^1(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ . En la parte superior izquierda, se muestra el espectro de resonancia bidimensional, en el que se muestran los diferentes acoplamientos.

Figura 3.14



Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RNN (300 MHz) del  
complejo  $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  
 $\text{DMSO-d}_6$ .

Figura 3.15

resonancia de protón para este compuesto y se comparan con las obtenidas para el ligante libre.

El resultado de la RMN apoya la presencia del ligante pentacoordinado al considerar que: a) los protones del anillo piridínico se modifican de tal modo que se vuelven magnéticamente equivalentes, y se encuentran desplazados a menor campo en aproximadamente 0.5 ppm, b) las señales correspondientes a los grupo metilo, muestran un desplazamiento a menor campo de 0.22 ppm, c) los grupos  $-CH_2-$  de la etilendiamina, presentan desplazamientos de 0.15 ppm hacia menor campo para el que resulta vecino del doble enlace N=C y de 0.25 ppm hacia mayor campo para el vecino al grupo bencilamino.

Tabla 3.7: Datos comparativos de RMN de  $^1H$  para el bimbendap y el  $[Cd(bimbendap)(NO_3)]^+$ .

bimbendap	$[Cd(bimbendap)(NO_3)]^+$	asignación
2.80	4.15	-NH-
2.4	2.62	-CH <sub>3</sub>
3.0	2.75	-CH <sub>2</sub> -NH-
3.6	3.75	-CH <sub>2</sub> -N=
3.85	3.85	-CH <sub>2</sub> -φ
7.3	7.35, 7.40, 7.55	-φ
7.7-8.0	8.5	piridínicos
	3.4, 3.5	H <sub>2</sub> O

Todo esto sugiere que los cinco nitrógenos del bimbendap se encuentran coordinados al ión Cd(II), generandose un sistema pentacoordinado que se propone este en el plano. En el espectro de RMN de  $^{13}C$ , se observa claramente que el compuesto debe de

presentar un plano de simetría, dado que para los átomos de carbono equivalentes sólo se presenta una señal, por ejemplo, los átomos de carbono de los  $-CH_2-$  que son vecinos al grupo benzilamino, y que podrían ser diferentes por existir alguna distorsión del complejo, aparecen como una sola señal a 42.93 ppm. (véanse las figuras 3.15 y 3.16).

Considerando el valor obtenido de conductividad, junto con la información recabada por medio de la RMN, sugieren que el ión  $Cd(II)$  está en un ambiente hexacoordinado, o heptacoordinado, en el que el bisbendato se encuentra en la base de una pirámide pentagonal o al centro de una bipirámide pentagonal, y uno de los iones nitrato se encuentra coordinado axialmente. En la séptima posición puede encontrarse una molécula de agua coordinada, en el caso de tratarse de una bipirámide pentagonal o este sitio queda vacante si se trata de una pirámide pentagonal. Con la información que se tiene de este compuesto, no es posible saber si la molécula de agua se encuentra coordinada o no, debido a que no fue posible realizar un estudio termogravimétrico, ya que el compuesto, descompone a temperaturas cercanas a  $70^\circ C$ . En la figura 3.16, se muestra la estructura propuesta para el complejo  $[Cd(L^1)(NO_2)](NO_2) \cdot 2H_2O$  con los desplazamientos químicos asignados en la RMN de  $^{13}C$  (300 MHz).

Una estructura similar fue obtenida por Nelson para el compuesto preparado a partir de la diacetilpiridina y etilendiamina, en presencia del ión  $Cd(II)$  <sup>63</sup>.

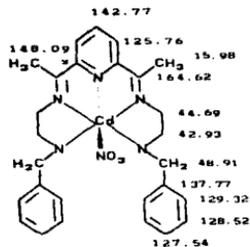


Figura 3.16

Resulta interesante que en la búsqueda bibliográfica que se hizo de sistemas análogos, únicamente se encuentran complejos de cadmio plenamente caracterizados, incluso con la elucidación de la estructura por difracción de rayos X. En un trabajo recientemente desarrollado por el grupo de Lindoy<sup>64</sup>, se informa acerca de otro complejo de Cd(II) en el que el ligando es un sistema abierto y está pentacoordinado en el plano, además se indica en el artículo, que se prepararon los compuestos de Co(II) a Zn(II), y proponen que los complejos de Co(II) y Ni(II) presentan geometrías pseudooctahédricas, a partir de el espectro de absorción electrónico y de determinaciones de momento magnético.

Esto sugiere que la preparación y caracterización de compuestos de coordinación con este tipo de ligandos y con iones de la primera serie de transición, presenta dificultades

comunes y que como se mencionará más adelante, también se encontraron durante el desarrollo de este trabajo.

#### Complejos del tipo $M(\text{bisbendap})\text{Cl}_2$ .

La síntesis de los compuestos de coordinación del segundo grupo con los iones  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Zn(II)}$  con **bisbendap**, produjo complejos con un comportamiento muy diferente al encontrado con  $\text{Cd(II)}$ . En este grupo se presentaron dificultades para obtener un producto sólido y generalmente se obtuvieron "chicles" de difícil manejo, y en los casos de  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$  se obtuvieron como subproductos complejos tipo  $[\text{M}(\text{ben})_2\text{Cl}_2]$ . Este hecho sugiere que durante la reacción, se hidroliza la base de Schiff y por tanto se favorece la formación de las especies  $[\text{M}(\text{ben})_2\text{Cl}_2]$ , las cuales, como se comprobó, no son buenos reactivos para la reacción de hormado.

En las reacciones que se probaron para llevar a cabo la formación del **bisbendap** por el método de hormado, variando el orden de adición de los reactivos y las condiciones de reacción como son disolvente, tiempo de reacción y temperatura, se obtenía mayoritariamente complejos  $[\text{M}(\text{ben})_2\text{Cl}_2]$  como subproductos.

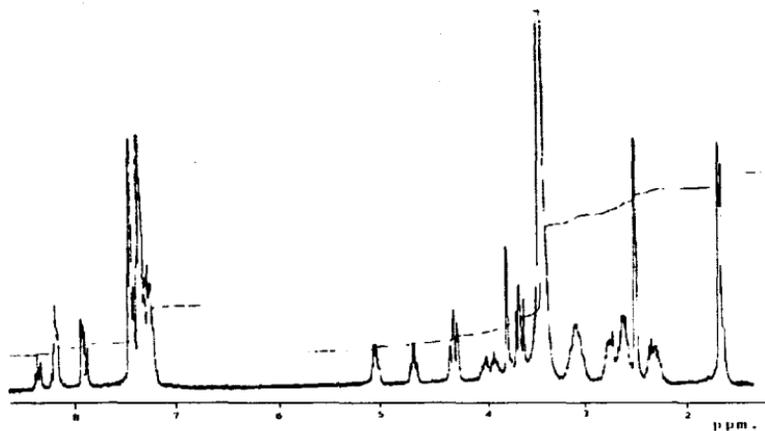
Los compuestos preparados por medio de la reacción del **bisbendap** con las diferentes sales metálicas, una vez aislados mostraron características similares, tales como el espectro de infrarrojo, y la conductividad eléctrica, además todos ellos mostraron coloraciones cafés muy intensas debidas a bandas de transferencia de carga que evitaron observar las transiciones

d-d del centro metálico.

La discusión de este grupo de compuestos se hará considerándolos como estructuralmente equivalentes, en función de las similitudes mencionadas en el párrafo anterior y se enfocará el análisis hacia los espectros de RMN del compuesto de Zn(II).

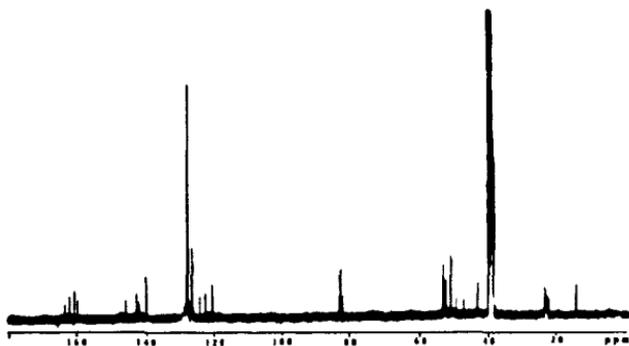
El compuesto obtenido con el ión Zn(II) tiene un espectro de RMN muy complicado, (véanse figuras 3.17 y 3.18). En la resonancia de protón destaca la presencia de una señal a 1.65 ppm, que corresponde a un grupo metilo que no se encuentra unido a una doble ligadura de un grupo imino o cetónico, además dicha señal se encuentra desdoblada. Simultáneamente, se observa otra señal a 2.5 ppm que corresponde a un grupo metilo enlazado a la doble ligadura del grupo imino. Esto sólo es posible explicar si se considera la posibilidad de que: 1) el átomo de nitrógeno de uno de los grupos bencilamino sea capaz de realizar un ataque nucleofílico sobre la doble ligadura, 2) se genere un anillo de cinco miembros de azolidina, 3) si el ligante formado presenta la posibilidad de actuar como tetracoordinante y 4) si además, es posible que se formen compuestos en los que se presenten isómeros de coordinación y ópticos.

Debe mencionarse que Nelson y colaboradores <sup>63</sup>, han encontrado que es posible la estabilización, por coordinación, de los productos de adición de una amina a una imina. En particular, en ligantes tipo base de Schiff derivados de la DAP o compuestos dicarbonílicos similares y diaminas primarias como



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz) del  
complejo  $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Figura 3.17



Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (300 MHz) del  
complejo  $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Figura 3.18

la etilendiamina.

En la figura 3.19 se muestra la estructura propuesta para el complejo formado con el ligante ( $L^2$ ), el cual satisface los requerimientos arriba propuestos y se indica la numeración empleada en la tabla 3.8 en la que se dan las asignaciones de RMN.

La complejidad mostrada por los espectros de RMN de este compuesto, hace que su asignación resulte un tanto incierta.

Al observar la figura del ligante propuesto, es fácil ver la posibilidad de que existan una serie de isómeros, tanto ópticos como geométricos.

Dependiendo de como se efectue la adición del grupo bencilamino a la doble ligadura, el grupo metilo quedará hacia atrás o hacia adelante del plano del anillo piridinico, y esto causa que en el espectro se observe la señal correspondiente a dicho grupo desdoblada, debido a que la deslocalización electrónica en el anillo, genera un campo magnético, que afecta en sentidos contrarios a una u otra posición. Esto se observa claramente en ambas resonancias en las señales a 1.65 ppm ( $^1H$ ) y 23.7 ppm ( $^{13}C$ ).

En la interpretación del espectro de RMN tanto de  $^{13}C$  como de  $^1H$  además de la isomería de los grupos metilo, anteriormente discutida, se debe de considerar que: a) tres de los átomos de nitrógeno al coordinarse, pueden presentar isomería óptica, y esto genere 16 posibles isómeros ópticos y b) que es factible tener isómeros de coordinación, al ser posible que el anillo de azolidina utilice al nitrógeno del grupo bencilamino o el otro

del mismo anillo para la coordinación al centro metálico.

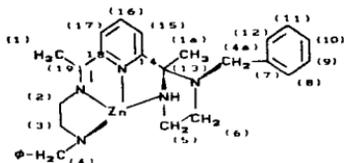


Figura 3.19

Tabla 3.8: Asignación tentativa de los desplazamientos químicos en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{L})]^{2+}$  según la figura 3.19

Atomo de Carbono correspondiente	$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ )
1	2.5	14.62
1a	1.65	23.7
2	2.6 - 2.7	47.67
3	3.1	43.5
4	3.8	51.09
4a	3.957	53.36
5	4.3, 5.1	82, 92-83, 65
6	3.7, 4.7	"
7	---	140.33
8 a 12	a	b
13	---	b
14	---	160.45
15	7.9	b
16	8.4	b
17	8.2	b
18	---	146.3
19	---	161.2

a : señales entre 7.2 y 7.5 ppm.  
b : señales entre 120 y 148 ppm.

Este número tan grande de posibles isómeros hace que en los espectros de RMN, las señales se encuentren desdobladas, y por tanto presenten un patrón complejo, como el que se muestra en las figuras 3.17 y 3.18, haciendo su asignación e interpretación extremadamente complicada.

Finalmente, conjuntando la información de la RMN con el hecho de que estos compuestos tienen un comportamiento de no electrolitos, se sugiere que en todos ellos los iones cloruro se encuentran coordinados, por lo que probablemente las estructuras de dichos complejos sean pseudo-octahédricas, en las que se encuentre el ligante  $L_2$  coordinado en el plano ecuatorial con tres de los átomos de nitrógeno y el cuarto (el correspondiente a la parte terminal del residuo de N-benciletilendiamina), en una de las posiciones axiales, y por tanto los iones cloruro en posición cis. Para comprobar este hecho se requiere de un estudio más detallado de infrarrojo en la región de baja energía ( $500-50\text{ cm}^{-1}$ ). Es importante en este punto volver a mencionar el trabajo de Lindoy <sup>64</sup>, en el que mencionan que los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con un ligante pentacoordinado abierto, probablemente muestren estructuras pseudooctahédricas.



El compuesto de hierro se preparó a partir de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en acetonitrilo o en metanol, no observándose diferencias en el producto obtenido. El compuesto presentó en

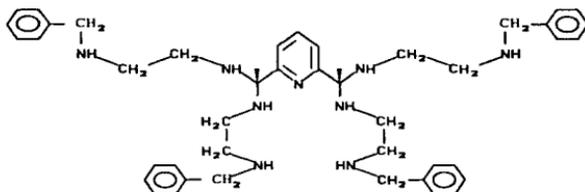
disolución una coloración azul-rojiza, que por analogía con  $[\text{Fe}(\text{Salben})]^{+}$ , se pensó era de  $\text{Fe}(\text{III})$ ; sin embargo, en la determinación de la susceptibilidad magnética, el compuesto resultó diamagnético, lo que corresponde a  $\text{Fe}(\text{II})$ .

Las diferencias que existen en el espectro de Infrarrojo de este compuesto comparado con los dos grupos anteriores, sugiere que el ligante estabilizado,  $\text{L}^{3-}$ , o la geometría del complejo, sean diferentes. La primera gran diferencia se encuentra en la región de 2000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , en donde se observan una serie de bandas muy intensas, que tentativamente se pueden asignar como vibraciones de N-H semejantes a las que presentan algunos iones de amonio.

En la región de 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$ , en donde la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  normalmente aparece, no se observa una banda típica de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y hace que la asignación en esta región sea dudosa, sobretudo si se compara la intensidad de las señales que se observan con otras bandas, como las correspondientes a la monosustitución aromática (700-800  $\text{cm}^{-1}$ ). En este compuesto las bandas en la región de 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran con una intensidad muy disminuida, (véase figura 3.13), lo que sugiere que el ligante sea diferente. Un dato significativo y que apoya la idea anterior es la relación de C:H:N encontrada en el análisis elemental, que indica una mayor proporción de nitrógeno para este compuesto de  $\text{Fe}(\text{II})$  comparado con los anteriormente discutidos.

En el espectro de absorción electrónica, se observa una transición que corresponde a una banda de transferencia de

carga, similar en posición e intensidad a las mencionadas para el complejo  $[\text{Fe}(\text{salben})]^+$ , (véase figura 3.20). Sin embargo, ésta no mostró variaciones atribuibles a un cambio de espín cuando se modificó la temperatura, observándose que cuando el compuesto se calentó en disolución por encima de los 45 °C, y se enfría nuevamente, el comportamiento espectral no resultó reversible, lo cual sugiere que hay una descomposición del mismo. Cuando el complejo se deja en disolución de metanol por un período de tiempo largo, (15 días o más), se observa un cambio de coloración del compuesto a un amarillo paja, que confirma que el compuesto es inestable en disolución, probablemente ocurre un proceso lento de oxidación.

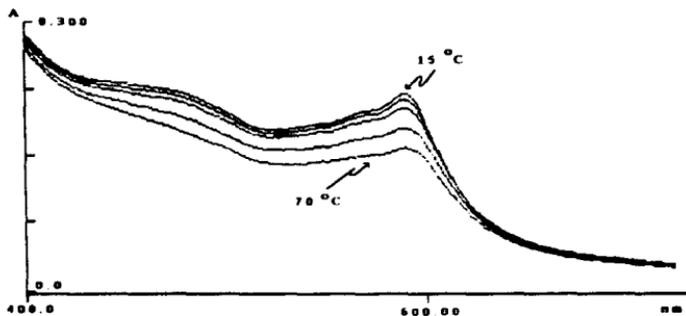


Estructura propuesta para el ligante <sup>3</sup>L.

Figura 3.21

Lo anterior, es una posible explicación de por qué cuando se pretendió obtener su espectro de RMN, mostró un patrón típico de un compuesto fuertemente paramagnético.

Con ésta información acerca del compuesto de Fe(II),



Espectro de absorción electrónica en la región de 400 a 700 nm, a diferentes temperaturas del complejo  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{Cl}]_2$ . En metanol y concentración de  $8.9 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

Figura 3.20

resulta aventurado proponer una estructura para el ligante y por tanto difícil de defender o justificar adecuadamente. No obstante, una posibilidad que se puede proponer con cierto sentido se muestra en la figura 3.21. Dicha estructura está de acuerdo con la ausencia de bandas  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y con el aumento en la intensidad de la banda  $\delta(\text{CH}_2)$  en el infrarrojo; además concuerda con el análisis elemental con un error máximo del 5%

#### Discusión general:

Recapitulando, los datos obtenidos para la serie de reacciones con bisbendap, se tiene lo siguiente: a) se observaron tres tipos de reacciones del bisbendap, dependiendo del ión empleado, b) se observó que en las reacciones con los iones  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$  se aislaron como subproductos de la reacción compuestos del tipo  $[\text{M}(\text{ben})_2]\text{Cl}_2$ , c) las reacciones de hormado que se intentaron con estos mismos iones no favorecieron la formación del bisbendap, y se obtienen como productos principales a las especies  $[\text{M}(\text{ben})_2]\text{Cl}_2$ , incluso cuando la secuencia de adición de los reactivos se modifica, observándose más bien, una reacción de sustitución de ligante, que una reacción de condensación y d) los disolventes (etanol y acetonitrilo), empleados en varias de las reacciones, no mostraron un efecto sobre los productos que se obtienen.

Los incisos b) y c), sugieren que el ligante es susceptible de hidrolisarse en presencia de agua, y este efecto es catalizado por aquellos metales que presentan una mayor

acidez, Zn(II), Cu(II) y Ni(II). Un hecho que apoya esta hipótesis es el intento de aislar al **bisbendap** como nitrato, cloruro o acetato, a partir del ligante libre en solución etanólica y el correspondiente ácido; en todos los casos se obtenían los productos de hidrólisis: DAP y el clorhidrato, acetato o nitrato de la N-benciletilenediamina.

No se observó algún efecto del disolvente, sobre los productos obtenidos, posiblemente debido a que las sales metálicas empleadas fueron hidratadas y que aun una pequeña cantidad de agua en el medio resulte suficiente para que sea un factor importante en la dirección que pueda tomar la reacción.

Buscando una explicación al por qué se obtienen tres tipos de ligantes, a partir del **bisbendap**, y que aparentemente sólo el cambio del ión metálico orienta la reacción en un sentido o en otro, se debe de considerar como posibles causas que contribuyan a el comportamiento observado a lo siguiente: a) la energía estabilización del campo cristalino, la que aparentemente no influye en la geometría del complejo, como tampoco en la estructura del ligante, ya que tanto con Zn(II) que tiene una energía de estabilización del campo igual a cero como con los iones Cu(II), Ni(II) o Co(II) los productos obtenidos, presentan al mismo ligante ( $L^2$ ). b) El tamaño del ión, ya que de los valores de radio iónico efectivo que se dan en la tabla 3.9, para los iones de interés en diferentes geometrías, se observan diferencias de aproximadamente 20 pm entre el Cd(II) con el Zn(II), y de aproximadamente 5 pm entre el Fe(II) y el Co(II), para el caso de un compuesto

hexacoordinado. Esto podría ser suficiente si sólo se tuviera dos tipos de comportamientos, pues la diferencia entre el Fe(II) y los iones de Co(II) a Zn(II) es relativamente pequeña, por lo que no resulta completamente satisfactoria, y c) el efecto polarizante de los iones puede favorecer que se establezca uno u otro ligante y por tanto, ser una causa de los diferentes comportamientos encontrados.

Tabla 3.9: Radios Iónicos de algunos iones en diferentes números de coordinación. (pm), tomado de ref. <sup>65</sup>

Num. de Coord.	Iones divalentes				Co <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	bs	as	bs	as	bs	as
6	109	88	87	83	79	88.5	75	92	69	78
5	101	88	79	77		81				72
4	92	74	71	69		72		77		63

bs : bajo espín, as: alto espín

Para continuar con este análisis, es preciso que se considere la geometría que se propuso para los complejos, que recordando, para el cadmio es pentacoordinada en el plano y probablemente heptacoordinada, octahédrica para el grupo de iones Zn(II) a Co(II) y posiblemente heptacoordinada para el compuesto de Fe(II).

Considerando la relación  $Z^2/r$  como una medida del efecto polarizante del ión, ( véase la Tabla 3.10 ), se observa que el Zn(II) es el ión con mayor efecto, y similar a los que presentan los iones Cu(II), Ni(II) y Co(II), además se aprecia

una diferencia entre este grupo y los iones Cd(II) y Fe(II).

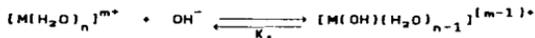
Tabla 3.10: Valores de $Z^*/r$ para algunos iones divalentes con diferentes números de coordinación. (r en Å, tomados de la referencia 65)						
Coordin.	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
6 bs	7.87	8.29	8.67	9.02	9.66	7.80
6 as	6.41	7.40	----	----	----	----
7 <sup>a</sup>	6.72	7.84	----	----	8.92	7.26
8	5.57	6.30	----	----	8.17	6.85

bs: bajo espín, as: alto espín

$Z^*$  es la carga nuclear efectiva calculada según Slater, y se consideran todos los electrones del ion en el cálculo de la constante de apantallamiento; por ejemplo para el Zn(II)  $S = 10 \cdot (0.35) + 20 \cdot 1$  y  $Z^* = 30 - S = 6.5$ .

a: los valores de  $Z^*/r$  para número de coordinación 7 se estimaron como la media de  $Z^*/r$  de número de coordinación 6 y 8. En letra oscura, se resaltan los correspondientes a las geometrías en las que se encuentran con los ligantes  $L^1$ ,  $L^2$  y  $L^3$ .

La secuencia que siguen los valores de  $Z^*/r$ , es una medida de la dureza del ion <sup>65</sup>, y correlaciona bastante bien con la capacidad de hidrólisis de los complejos acuo. Es decir, si se considera la reacción:



se observa que tienen los siguientes valores logarítmicos de  $K_1$ : Zn(II), 4.4; Cu(II), 6.0; Ni(II), 4.6; Co(II), 5.6; Fe(II), 4.5; Cd(II), 4.3 <sup>56</sup>. Es claro que no siguen una relación lineal, debido a que existe la contribución de la energía de

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

estabilización del campo cristalino de los complejos formados con lo que en particular Zn(II) se sale de la secuencia.

La explicación al comportamiento del bisbendap frente a los diferentes iones metálicos, se puede dar en los siguientes términos: a) los iones Zn(II) a Ni(II) poseen un valor suficientemente alto en el valor de  $Z^*/r$  que indica su fuerte tendencia a polarizar el agua acomplejándose lo que favorece la hidrólisis, liberando por consiguiente protones al medio. b) El bisbendap es un ligante muy sensible a la hidrólisis ácida y una concentración baja de protones puede favorecer grandemente su descomposición en DAP y ben. c) El efecto anterior, se incrementa por desplazamiento del equilibrio hacia los productos de hidrólisis, al retirar ben del medio por la formación del complejo  $[M(\text{ben})_2]^{2+}$ , que tiene un valor de  $\log \beta_2$  de 8.96 para Zn(II), 17.98 para Cu(II) y 12.62 para Ni(II), en el caso de Co(II) solo se encontró publicado <sup>3</sup> el valor de  $\log \beta_1 = 6.93$ , y se menciona que no fue posible la determinación de las otras constantes por observarse precipitación de los productos. d) Tanto el hierro como el cadmio tienen valores relativamente bajos de  $Z^*/r$ , por lo que la hidrólisis de los complejos acuoso se presenta en menor grado. e) El mismo valor de  $Z^*/r$  como medida de la dureza del ión, indica que el cadmio y el hierro son los más blandos y por tanto, es de esperarse que establezcan al ligante en su forma blanda, el bisbendap visto como ligante debe de presentar poca diferencia en su carácter duro-blando cuando se encuentra en su forma abierta ( $L^1$ ) o cerrada ( $L^2$ ), pero se puede considerar que a mayor cantidad de

dobles enlaces. más blando es el ligante y f) para explicar la diferencia que existe en el comportamiento del ión Fe(II), hay que tener en cuenta la tendencia que tiene a oxidarse en solución y que por lo general, aún en el estado sólido es común que las sales de hierro(II) tengan una pequeña impureza de Fe(III). Como se indica en la parte experimental en la preparación del complejo, se empleo  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sin tomarse la precaución de eliminar el posible Fe(III) presente. Este ión, posee un valor de  $Z^2/r$  grande ( $9.05$  o  $8.01 \text{ \AA}^{-1}$ , en alto o bajo spin), similar a los que presenta el Ni(II), por lo que su capacidad de hidrolizar al agua y liberar protones es alta. De la reacción se aislo hidróxido de hierro(III), lo que indica que efectivamente se llevó a cabo este proceso, por tanto la hidrólisis del bisbendap fue una consecuencia lógica.

Queda unicamente por discutir las posibles causas por las que se forma un complejo distinto a los aislados con los iones Co(II) a Zn(II). Para ello, considérese que la ben formada puede llevar a cabo un ataque nucleofílico sobre el átomo de carbono de alguno de los grupos imino, dando por resultado una gem-diamina. En condiciones normales este tipo de sistemas no son estables y se rearreglan para dar nuevamente una imina y una amina libre, y de hecho, este es el mecanismo que siguen las reacciones de transaminación.

Compuestos con numero de coordinación siete no son tan comunes, pero en el caso del hierro(II) existen algunos ejemplos, en particular el compuesto bis-tiociano, 2,13-dimetil- 3,6,9,12,18- pentaazabíciclo [12.3.1]-octadeca-

1(18),2,12,14,16-penta-eno, hierro(II) <sup>74</sup>, que puede verse como el derivado de la DAP con la trietilentetramina, es un complejo con este número de coordinación en el que el sistema macrocíclico se encuentra en el plano y los tiocianatos en las posiciones axiales. El bisbendap en su forma abierta es muy similar al compuesto macrocíclico descrito, por lo que se puede proponer que el Fe(II) tienda a la heptacoordinación cuando se coordina al bisbendap. Las posiciones axiales pueden entonces ser ocupadas por la ben que se liberó por las reacciones de hidrólisis y que se lleve una reacción intramolecular en la que se establezca por coordinación a los grupos gem-diamina, formándose el ligante L<sup>3</sup> que se muestra en la figura 3.21.

Al hacer estas comparaciones se tomó en cuenta si el ión se encuentra en un estado de alto o bajo espín, pues como se observa en la tabla 3.9, el radio iónico difiere para un mismo ión en la misma geometría, según sea su estado de espín. Los resultados que se obtuvieron de la determinación del momento magnético, indican que el ligante es de campo fuerte, (véase tabla 3.5).

En particular para el compuesto de Fe(II), si se supone una estructura heptacoordinada el desdoblamiento de los orbitales d seguirá el orden creciente de energía:  $(xz, yz) < (z^2) < (xy) < (x^2-y^2)$ , en el que si la diferencia de energía entre el  $z^2$  y el  $xy$  es grande el compuesto resulta diamagnético. El momento magnético que se encontró para el compuesto de Ni(II) resulta bajo y probablemente se deba a algún tipo de asociación al estado sólido como podría ser la

formación de polímeros a través de puentes de halógeno. Finalmente, el momento magnético que se encontró para el compuesto de Cu(II) resulta inusualmente alto; dos posibles explicaciones se pueden dar: el compuesto presenta algún tipo de impureza paramagnética en concentraciones apreciables o el compuesto muestra un comportamiento ferromagnético. De estas dos alternativas resulta más probable la primera. Hasta donde se sabe compuestos de cobre con comportamiento ferromagnético son poco comunes.

Concluyendo, la formación de uno u otro ligante, se puede explicar al menos en parte tomando en cuenta a: 1).- el valor de  $Z^*/r$  que explica los diferentes comportamientos del ión metálico en las reacciones de hidrólisis de los complejos acuo y ayudan a comprender por qué se estabiliza uno u otro ligante según el ión metálico y 2).- la existencia de una reacción intramolecular de transaminación para el bisbendap, en la que se da la formación de un anillo de azolidina, el cual se estabiliza por apareamiento con aquellos iones con un comportamiento de ácido duro, y la sensibilidad a la hidrólisis ácida que manifiestan los enlaces imina del bisbendap.

#### CAPITULO IV.

#### REACCION DE CONDENSACION POR FORMADO DEL $[Ni(ben)_2](ClO_4)_2$ CON ACETONA.

##### Introducción:

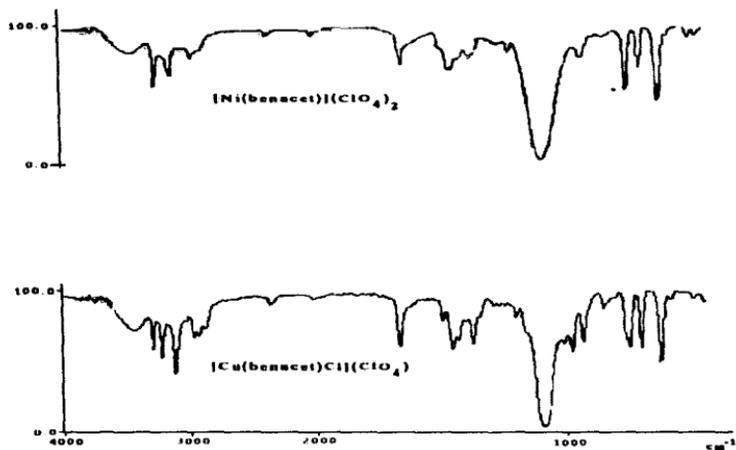
En este capítulo se exponer los resultados del estudio de la reacción del complejo  $[Ni(ben)_2](ClO_4)_2$  con acetona, la caracterización del complejo obtenido: perclorato de 1,11-bis-bencil-5,7,7-trimetil-1,4,8,11-tetra-aza- undeca- 4- eno níquel(II),  $[Ni(benacet)](ClO_4)_2$ , (véase la figura 4.3), la reacción de sustitución electrofílica del ión Ni(II) por Cu(II) y la caracterización del  $[Cu(benacet)Cl](ClO_4)$ .

##### Resultados y discusión:

##### $[Ni(benacet)](ClO_4)_2$ .

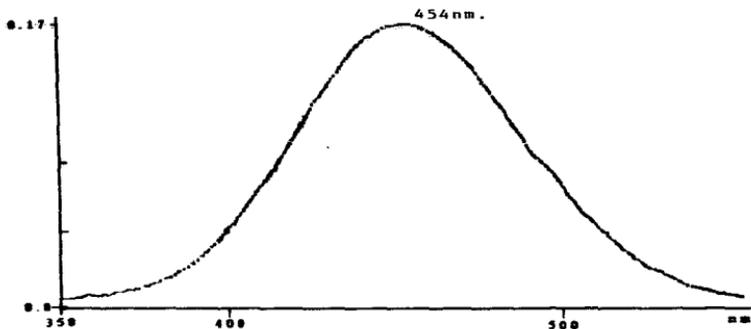
Este compuesto es de color amarillo naranja, diamagnético en estado sólido y paramagnético en solución de DMSO. El espectro de Infrarrojo se muestra en la figura 4.1 y en la tabla 4.1 las asignaciones a las bandas mas importantes.

El espectro de absorción electrónica se muestra en la figura 4.2 en la región del visible. Una sola señal centrada en 456 nm ( $\epsilon = 116 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) cuando el disolvente usado es la acetona, observándose un desplazamiento de dicha transición al cambiar el disolvente, (454 nm ( $\epsilon = 112.04 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) en



Espectros de infrarrojo de los complejos  
obtenidos con el benacet. En pastilla de  
KBr.

Figura 4.1



Espectro de absorción electrónica en la región de 350 a 650 nm del complejo  $[\text{Ni}(\text{benace})_2](\text{ClO}_4)_2$  en metanol, concentración:  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ .

Figura 4.2

metanol y 448 en agua). Este tipo de espectro sugiere, junto con el hecho de que el compuesto es diamagnético, que la estructura es cuadrada en el estado sólido y que con disolventes fuertemente coordinantes, existe una interacción axial con el centro metálico.

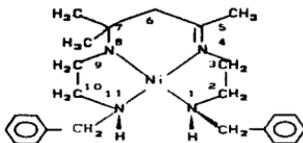
Tabla 4.1: Asignación de señales en el infrarrojo (3500-450  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos de Ni(II) y Cu(II) con benacet. (Valores en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Asignación	$[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Cu}(\text{benacet})\text{Cl}]\text{ClO}_4$
$\nu(\text{NH})$	3255.1	3295.5 3227.9
	3144.0	3123.4
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1645.7	1661.9
$\delta(\text{CH}_2)$	1456.0	1456.6
$\delta(\text{CH}_3)$	1373.8	1371.1
$\nu_2(\text{ClO}_4)$	1094.4	1094.3
monosustitución	754.1	751.6
aromática	705.1	706.9
$\nu_6(\text{ClO}_4)$	623.4	623.7

El valor obtenido de su  $\Lambda_M$  en metanol fue de  $115.65 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , resultado que se encuentra en el límite entre un electrolito 1:1 y uno 1:2, lo que sugiere que hay un tipo de asociación de un ion perclorato con el complejo, ya bien por coordinación al centro metálico, o por formación de un par iónico, quizá por interacciones tipo puente de hidrógeno. Esta interacción no puede ser apoyada en un sentido o en el otro, por el espectro de infrarrojo debido a que la banda  $\nu_2$  del ión perclorato es muy ancha y no permite dilucidar si existe un desdoblamiento de la misma, aunque al compararse con aquella

del complejo de Cu(II), que es delgada, se puede arguir que la banda en el complejo de níquel es la suma de una banda simple y de otra desdoblada de intensidades similares y da como resultado una banda poco resuelta, además la obtención de los espectros de infrarrojo se hicieron en estado sólido y no necesariamente el empaquetamiento de los aniones perclorato, será equivalente a lo que se manifieste en solución. Con la evidencia anterior se propone que el compuesto  $[\text{Ni}(\text{benacet})]^{2+}$  tiene la estructura que se muestra en la figura 4.3, y que la interacción del ión perclorato con el complejo catiónico sea, ya bien a la coordinación al centro metálico a muy larga distancia, o por la formación de puentes de hidrógeno con el ligante, de forma tal que esta estructura sea congruente con su comportamiento magnético y espectroscópico, que sugiere una estructura cuadrada, es decir, la simetría local en el Ni(II) debe de ser  $D_{4h}$  o más apropiadamente  $D_{2d}$ , esto será cierto sólo si se considera que los átomos de nitrógeno 4 y 8, tengan un efecto similar sobre los orbitales d del Ni(II).

Una vez sintetizado el compuesto, se hicieron diversos intentos de obtener un cristal susceptible de análisis por difracción de rayos X. Durante la escritura de esta tesis, se supo que el cristal enviado, difractó adecuadamente y aún está en el proceso de resolución. De la información que se tiene hasta el momento, en la tabla 4.2 se muestran los parámetros del cristal, de los que resalta las dimensiones relativamente grandes de la celda unitaria.



[ Ni(benacet) ]<sub>2</sub>

Se muestra la numeración empleada para efectos de nomenclatura.

figura 4.3

Tabla 4.2: Resumen preliminar de los parámetros de celda para el compuesto [Ni(benacet)] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
Fórmula empírica:	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> NiClO <sub>8</sub>
Color	amarillo
sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celda unitaria:	a = 20.810 Å b = 10.570 c = 15.910 β = 125.78°
Volumen	2839.10 Å <sup>3</sup>
Z	4
Coefficiente de absorción	0.93 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1336.00

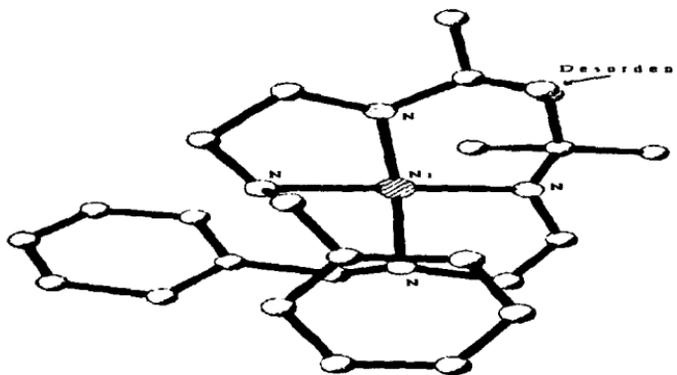
Los resultados que se tienen hasta el momento, indican una minimización en la resolución de R = 13 %, debido a que se tiene desorden en los percloratos y quizá también debido a que no se ha considerado que el complejo [Ni(benacet)]<sup>2+</sup> pueda tener al menos dos estereoisómeros presentes en el mismo

crystal, es decir, de las cuatro moléculas que contiene la celda, estas no necesariamente son idénticas desde el punto de vista de su simetría, (véase la figura 4.3). En particular, al observar a los grupos bencilo y su posición espacial con respecto a la doble ligadura, se deduce que pueden presentarse los isómeros syn- y anti-, y este último a su vez tenga dos isómeros, que de existir en la celda, y no considerarse en la resolución, podrían generar un resultado erróneo.

De la información que nos ha sido enviada hasta el momento, se deduce que el átomo de níquel se encuentra en un sitio especial de simetría, y por tanto, en el proceso de resolución de la estructura, la molécula se genera a partir de una de sus partes por medio de alguna operación de simetría, en este caso dado que el grupo espacial que se encontró es el  $C_{2v}$ , la operación que se empleó es una rotación de  $180^\circ$ . Esto lleva a que los bencilos se observen en posición anti- y que los átomos de nitrógeno 4 y 8 se observen como equivalentes, (véase la figura 4.4).

Llama la atención que esta resolución no lleva a la estructura que se propone en la figura 4.3, y más bien parece como si el producto aislado fuera el complejo de níquel con dos ligantes en los que se condensó una acetona con una ben.

Al respecto, en el caso de que la resolución que aquí se ha estudiado siga un mecanismo similar a la formación de los macrociclos tipo Curtis, se obtendría ya bien, el residuo de óxido de mesitilo, formando el puente entre las dos ben, o por algún factor no comprendido, la reacción se detiene en la



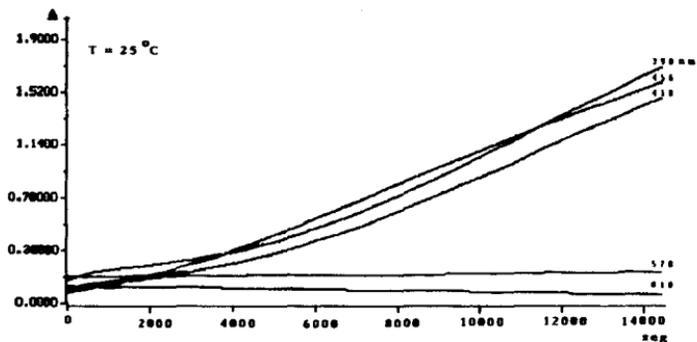
Estructura molecular del catión complejo  
 $[\text{Ni}(\text{benacet})]^{2+}$ .

Figura 4.4

formación de las iminas y por tanto, los dos residuos de acetona que no hayan proseguido con la reacción de condensación a dar el benacet.

Con la información que se tiene no es posible eliminar alguna de estas dos posibilidades, pero la propuesta inicial se considera la más factible, debido a los siguientes hallazgos: a) El compuesto presenta un comportamiento de complejo cuadrado, con poca distorsión, que se refleja en un comportamiento diamagnético en el estado sólido y, la banda que se observa en la región visible del espectro es prácticamente, una distribución gaussiana, y esto es un hecho indicativo de la poca distorsión que presenta el complejo aún en solución. b) En el caso de que el producto que se aisló fuese el complejo con dos ligandos imínicos de la acetona, en la posición *cis* en que se observan, existiría un fuerte impedimento estérico entre los grupos metilos adyacentes, causando una distorsión apreciable de la planaridad, que se reflejaría en sus propiedades magnéticas, además no se tiene alguna razón para que fuese más estable el complejo en posición *cis*- en vez del *trans*.

Se siguió la reacción de síntesis del compuesto mostrado en la figura 4.3 espectrofotométricamente, encontrándose que tiene una cinética compleja con dos o tres etapas sucesivas, (véase la figura 4.5); la primera etapa se lleva a cabo en los primeros 10 min., la segunda en aproximadamente una hora y la última etapa resultó la más lenta, (48 hrs aprox.) y aparentemente de orden cero. Este tipo de comportamiento no



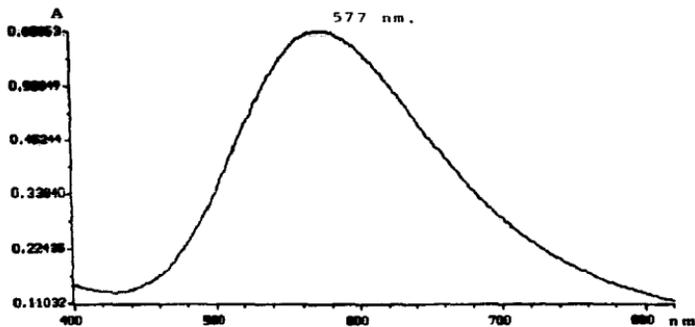
Cinética de la reacción de formación del complejo  $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$  a partir de  $[\text{Ni}(\text{ben})_3](\text{ClO}_4)_2$  y acetona. Concentración del  $[\text{Ni}(\text{ben})_3]^{2+} = 0.025$  Molar.

Figura 4.5

está perfectamente entendido, pero permite proponer que la última etapa de la reacción sea posiblemente un reacomodo intramolecular. Cabe mencionar que la reacción de Curtis para la formación del macrociclo no está del todo comprendida.



Se preparó el análogo de Cu(II) por medio de la sustitución del centro metálico a partir del compuesto anterior. El producto obtenido muestra un color azul intenso, debido a la presencia en el visible de una absorción a 577 nm muy intensa,  $\epsilon = 354.72 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , (véase la figura 4.6), no tan simétrica como resultó en el compuesto de níquel, y presenta una "cola" hacia la región de menor energía. Esto sugiere que existe una distorsión de tipo axial, como las que presentan sistemas pentacoordinados, en los que el ligante axial se encuentra a una distancia mucho mayor que los ecuatoriales. El espectro de infrarrojo resultó muy similar al correspondiente para el compuesto de Ni(II), con excepción de una de las bandas que corresponde a la vibración  $\nu(\text{N-H})$ , la cual muestra un desdoblamiento y la banda que corresponde a la  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  que aparece disminuida en su intensidad relativa. Este hecho sugiere que uno de los iones perclorato, se halla sustituido por un ion cloruro y que se encuentra coordinado, lo que explica la observación mencionada en el párrafo anterior. Para demostrar la presencia de cloruros, se procedió a efectuar dos pruebas. La primera se realizó en metanol, observándose la formación lenta de un precipitado de AgCl (aproximadamente en



Espectro de absorción electrónica en la región de 400 a 800 nm del complejo  $[\text{Cu}(\text{benacet})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  en metanol, concentración:  $2.0 \times 10^{-4}$  Molar.

Figura 4.6

20 min.) y en la segunda se destruyo el complejo al disolverlo en ácido nítrico concentrado y posteriormente se adicionó nitrato de plata, observándose la precipitación inmediata de AgCl. Al determinar el valor de  $\epsilon$  en disolución de metanol, para este complejo se encontró un valor de  $89.54 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , que corresponde a un electrolito 1:1<sup>66</sup> y apoya la hipótesis de que el ion cloruro se encuentra coordinado.

De lo anterior se propone que el compuesto obtenido presenta una geometría de pirámide cuadrada en la que el ligante benacet se encuentra en la base de la pirámide y el ión cloruro en la posición axial, causando que los hidrógenos de los grupos NH (de los residuos de bencilamino) resulten no equivalentes, quizá por una formación de puente de hidrógeno intramolecular, que provoque el desdoblamiento de la banda en el infrarrojo.

#### CINETICA DE LA SUSTITUCION ELECTROFILICA DEL ION Ni(II) POR Cu(II) EN EL COMPLEJO DE BENACET.

Se realizaron los estudios cinéticos correspondientes al proceso de sustitución electrofílica, según la ecuación:



En la reacción anterior se utilizó al  $\text{CuCl}_2$ , por lo que en toda la discusión subsiguiente se considerará que el  $\text{Cu}^{+2}$  es en realidad la especie compleja  $[\text{CuCl}]^+$ , (ver apéndice IV.1 para

una explicación más completa).

Se determinaron las constantes de velocidad en condiciones de pseudo-primero orden con diferentes concentraciones de Cu(II). En la tabla 4.3 se muestran las condiciones y resultados de estas determinaciones, y en la figura 4.7 se ilustra una secuencia espectral de la sustitución, en la que se observa claramente la presencia de dos puntos isosbéticos, con lo que se puede afirmar que solo se tienen dos especies en solución.

Tabla 4.3 : Constantes de Pseudo-primero orden para la  
reacción de Sustitución Electrofilica :  
Ni(benacet) + Cu(II).

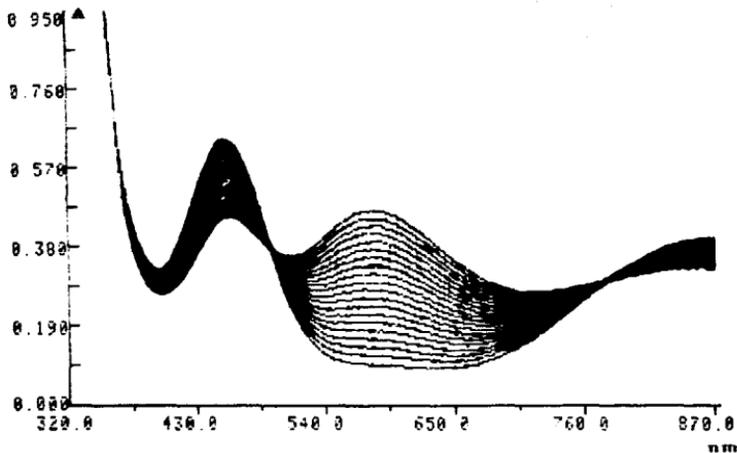
[Cu]/[Ni]	[Cu] (M)	k (s <sup>-1</sup> )	σ (%)
2.19	5.50 * 10 <sup>-3</sup>	1.2943 * 10 <sup>-4</sup>	0.1235
4.70	1.18 * 10 <sup>-2</sup>	4.6323 * 10 <sup>-4</sup>	0.1164
7.05	1.77 * 10 <sup>-2</sup>	1.0821 * 10 <sup>-3</sup>	0.4095
9.40	2.36 * 10 <sup>-2</sup>	1.9001 * 10 <sup>-3</sup>	0.2344
18.81	4.72 * 10 <sup>-2</sup>	7.5633 * 10 <sup>-3</sup>	0.4689

[Ni(benacet)]=2.509 \* 10<sup>-3</sup> M., disolvente: Metanol, T=25°C

Los valores de las k de pseudo primer orden, muestran una dependencia de la concentración de cobre en forma cuadrática, (véase la figura 4.8), y por tanto la ley de velocidad que se obtiene resulta ser de tercer orden:

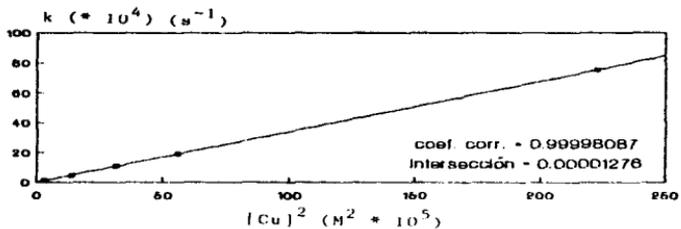
$$V = k[Ni(\text{benacet})][Cu]^2$$

donde  $k = 3.39 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$ .



Secuencia espectral de la reacción de sustitución electrofílica entre el catión complejo  $[\text{Ni}(\text{benacet})]^{2+}$  y  $[\text{CuCl}]^+$ .  
 Disolvente: metanol. Concentraciones:  
 $[\text{Ni}(\text{benacet})] = 2.509 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , y  $[\text{CuCl}] = 5.495 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Entre espectro y espectro hay un tiempo de 4.0 minutos.

Figura 4.7



Gráfica mostrando la dependencia de la  $k_{obs}$  con  $[Cu]^2$ , para la reacción de sustitución electrofílica entre el catión  $[Ni(benacet)]^{2+}$  y  $[CuCl]$ . Según los datos que se encuentran en la tabla 4.3

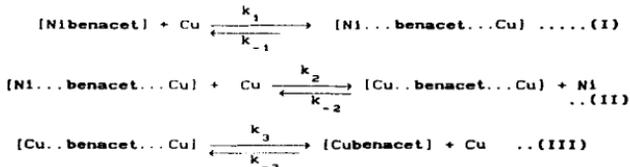
Figura 4.8

**Mecanismos propuestos:**

A continuación se mostrarán dos mecanismos probables, el primero apoyado por datos encontrados en la literatura y el segundo fundamentado en una comunicación personal con el profesor M. L. Tobe.

**Mecanismo 1:**

Dicha ley de velocidad se ha encontrado para algunas reacciones de sustitución electrofílica en ftalocianinas<sup>62</sup>, y se explica con el mecanismo general siguiente, (las cargas de las especies se omitieron por claridad):



A partir del mecanismo general anterior se establecen las siguientes ecuaciones de velocidad para cada una de las especies propuestas, (L= benace<sup>+</sup>):

$$\frac{d[\text{NIL}]}{dt} = -k_1[\text{NIL}][\text{Cu}] + k_{-1}[\text{NILCu}] \dots\dots(1)$$

$$\frac{d[\text{Cu}]}{dt} = -k_1[\text{NiL}][\text{Cu}] + k_{-1}[\text{NiLCu}] - k_2[\text{NiLCu}][\text{Cu}] + k_{-2}[\text{CuLCu}][\text{Ni}] + k_3[\text{CuLCu}] - k_{-3}[\text{CuL}][\text{Cu}] \quad \dots (2)$$

$$\frac{d[\text{NiLCu}]}{dt} = k_1[\text{NiL}][\text{Cu}] - k_{-1}[\text{NiLCu}] - k_2[\text{NiLCu}][\text{Cu}] + k_{-2}[\text{CuLCu}][\text{Ni}] \quad \dots (3)$$

$$\frac{d[\text{NiL}]}{dt} = +k_2[\text{NiLCu}][\text{Cu}] - k_{-2}[\text{CuLCu}][\text{Ni}] \quad \dots (4)$$

$$\frac{d[\text{CuLCu}]}{dt} = +k_2[\text{NiLCu}][\text{Cu}] - k_{-2}[\text{NiLCu}][\text{Ni}] - k_3[\text{CuLCu}] + k_{-3}[\text{CuL}][\text{Cu}] \quad \dots (5)$$

$$\frac{d[\text{CuL}]}{dt} = +k_3[\text{CuLCu}] - k_{-3}[\text{CuL}][\text{Cu}] \quad \dots (6)$$

Aplicando la teoría del estado estacionario a las especies NiLCu y CuLCu, y desarrollando el álgebra correspondiente se obtiene la siguiente ecuación general:

$$V = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{NiL}][\text{Cu}]^2 + k_2 k_{-3} k_{-1} [\text{CuL}][\text{Cu}] + k_2 k_3 k_{-3} [\text{CuL}][\text{Cu}]^2}{k_3 k_{-1} + k_{-2} k_{-1} [\text{Ni}] + k_2 k_{-1} [\text{Cu}]} - k_{-3} [\text{CuL}][\text{Cu}] \quad \dots (7)$$

La ecuación (7) representa el esquema general planteado, y a partir de éste se puede obtener una ecuación equivalente a la obtenida experimentalmente. Para ello consideremos que:

$$k_{-2} \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad k_{-3} \rightarrow 0$$

Esto es, que las reacciones (II) y (III) sean irreversibles, reducen la ecuación a:

$$V = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{NiL}][\text{Cu}]^2}{k_{-1} k_3 + k_2 k_3 [\text{Cu}]} \quad \dots (8)$$

O también:

$$V = \frac{k_1 k_2 [\text{NiL}][\text{Cu}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{Cu}]} \quad \dots (8')$$

Suponiendo que  $k_{-1} \gg k_2 [\text{Cu}]$  la ecuación se reduce a una equivalente a la encontrada experimentalmente:

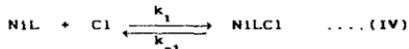
$$V = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NiL}][\text{Cu}]^2 = K_1 k_2 [\text{NiL}][\text{Cu}]^2 \quad \dots (9)$$

$$K_1 k_2 = v_{\text{obs}}$$

Donde  $K_1$  es la constante de equilibrio de la reacción (I). Este resultado nos lleva a la conclusión de que la primera reacción debe alcanzar el equilibrio rápidamente, y que el paso determinante está dado por la reacción (II).

#### Mecanismo 2:

En virtud de que se trabajó con cloruro de cobre, y como se menciona en el apéndice IV.1, las especies predominantes son  $[\text{CuCl}]$  y el ión cloruro, se puede proponer que en la reacción esté involucrado el anión, considerense las siguientes reacciones:





A partir de estas dos reacciones se plantean las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$\frac{d[\text{NiL}]}{dt} = -k_1[\text{NiL}][\text{Cl}] + k_{-1}[\text{NiLCu}] \dots (9)$$

$$\frac{d[\text{NiLCu}]}{dt} = k_1[\text{NiL}][\text{Cl}] - k_{-1}[\text{NiLCu}] - k_2[\text{NiLCu}][\text{Cu}] \dots (10)$$

Aplicando de forma similar la teoría del estado estacionario a la especie  $[\text{NiLCu}]$ , y desarrollando el álgebra correspondiente, se llega a la ecuación general siguiente:

$$v = - \frac{k_1 k_2 [\text{Cu}]}{k_{-1} + k_2 [\text{Cu}]} [\text{NiL}][\text{Cl}] \dots (11)$$

En la que se pueden tener dos casos límite: a) cuando  $k_{-1}$  es mucho mayor que  $k_2$  y b) cuando  $k_{-1}$  es menor que  $k_2$ .

En el primer caso,  $k_{-1} \gg k_2$ , la ecuación se reduce a

$$v = - \frac{k_1 k_2 [\text{Cu}]}{k_{-1}} [\text{NiL}][\text{Cl}] \dots (12)$$

que reordenando,

$$v = - \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NiL}][\text{Cu}][\text{Cl}] \quad \dots (13)$$

o también:

$$v = - K_1 k_2 [\text{NiL}][\text{Cu}][\text{Cl}] \quad \dots (13)$$

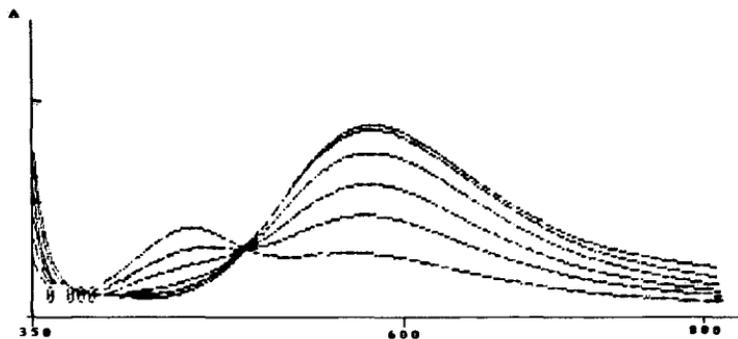
Considerando que la concentración de  $[\text{CuCl}]$  y de  $[\text{Cl}]$  son iguales al inicio de la reacción, y que se trabaja en exceso de  $\text{CuCl}_2$ , la ecuación (13) se puede aproximar a aquella que se obtiene en el primer mecanismo propuesto, (véase la ecuación 9).

En el segundo caso, cuando  $k_{-1} \ll k_2$  la ecuación se reduce a:

$$v = - k_1 [\text{NiL}][\text{Cl}] \quad \dots (13)$$

Donde se tendría una dependencia de orden cero en la concentración de cobre. Este segundo caso se puede obtener en condiciones tales de concentración de  $\text{Cu(II)}$  que el producto  $k_2 [\text{Cu}]$  sea mucho mayor que  $k_{-1}$ .

Ambos mecanismos implican que la constante de equilibrio para la reacción global sea grande. Dicha constante se determinó por el método espectrofotométrico de absorción electrónica. En la figura 4.9 se muestran los espectros correspondientes a parte de la secuencia de tubos con concentraciones crecientes de  $\text{Cu(II)}$  a  $[\text{Ni(benacet)}]$  constante, en la cuál se observa claramente la presencia de un punto



Secuencia espectral de la reacción del complejo  $[\text{Ni}(\text{benacet})]^{2+}$  con  $[\text{CuCl}]$ , empleada en la determinación de la constante de equilibrio. Disolvente: metanol y las condiciones de concentración se encuentran en la tabla 6.7

Figura 4.9

isobéptico, lo que indica que hay dos especies en solución. (Vease en la parte experimental la tabla 6.5). Se encontró un valor de  $\log K = 4.938$  ( $\sigma = 0.01130$ ) el cual un marcado desplazamiento de la reacción hacia la derecha (productos), y por tanto congruente con los mecanismos propuestos. En la figura 4.10, se muestra el ajuste entre los puntos experimentales y la curva calculada.

La  $k$  de velocidad obtenida de tercer orden resulta bastante pequeña y esto se puede deber a que los grupos bencilo presentan un fuerte impedimento estérico, aunque en trabajos similares realizados por nuestro grupo<sup>67</sup> se han encontrado valores del mismo orden de magnitud para sistemas distintos como el caso de la sustitución electrofílica del ión  $Fe(II)$  por el ion  $Cu(II)$  del complejo con Tepen en medio acuoso a  $pH = 3$  en el que encuentran que la ley de velocidad obedece un comportamiento de segundo orden y su  $k$  es de  $2.015 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ .

Para decidir cuál de los mecanismos propuestos es el adecuado, se han iniciado una serie de estudios que permitirán observar la influencia de diferentes iones, tales como nitrato, cloruro y perclorato en la reacción. Al momento de la escritura de esta tesis se ha encontrado que concentraciones altas de iones nitrato o cloruro, provocan cambios en el espectro de absorción electrónica, que sugieren un equilibrio entre una especie cuadrada y otra octahédrica. Estos datos, aunque de forma preliminar apoyan más la propuesta del segundo mecanismo.

Finalmente, la reacción de síntesis del  $[Ni(\text{benacet})] \text{ no}$

### Isoterma de la Reacción de [Ni(benacet)] + Cu(II)

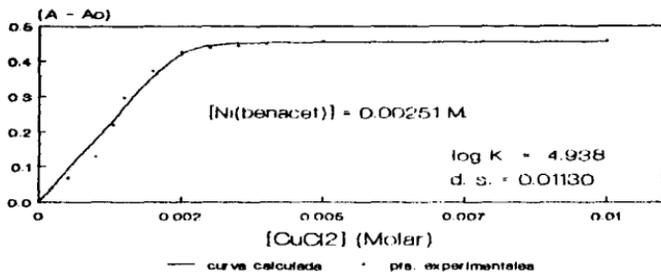


Figura 4.10

dió como producto final un macrociclo análogo a los de Curtis, debido probablemente a dos factores: a) el impedimento estérico que generan los grupos bencilo, y b) a que de los dos tipos de nitrógenos de la ben que pudieran estar involucrados, solamente aquel que corresponde a la amina primaria participa en una primera reacción, formando la base de Schiff, y por tanto, los grupos bencilamino ya no son capaces de continuar con el proceso de condensación para que se cierre el macrociclo. Es probable que utilizando otras N-alkil-etilendiaminas menos impedidas (como sería por ejemplo la N-Metil etilendiamina), en las que el carácter nucleófilo del nitrógeno de amina secundaria, sea menos inhibido por los efectos de solvatación y estéricos, la reacción de ciclización resultará mas probable. Como se mencionó al principio de este capítulo, el mecanismo de la reacción de formación del macrociclo de Curtis, no está entendido completamente, pero la información que se obtuvo de la reacción de ben con acetona puede ayudar al entendimiento de cuál es el mecanismo de formación del macrociclo de Curtis al obtenerse en un análogo que puede verse como un intermediario en el proceso de formación del complejo macrocíclico.

#### APENDICE IV.1:

Es conocido por todos, que en solución acuosa las sales de Cu(II), tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc., dan coloraciones azules típicas; pero en cambio, cuando se emplea otro disolvente como el metanol o el etanol se observan diferencias entre una y otra sal, por ejemplo el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  da la misma coloración que en agua y el  $\text{CuCl}_2$  en cambio tiene una coloración verde.

En la determinación de un mecanismo de reacción es muy importante el conocer con la mayor exactitud posible cual es la especie reaccionante, o mas en general cual es la especie presente en disolución. En la figura 4 A.1 se muestra una serie de espectros de  $\text{CuCl}_2$  a la misma concentración, en los que se fue cambiando la relación metanol:agua, desde 100% metanol hasta 10% de metanol.

En esta serie de espectros se observa que la transición d-d disminuye y sufre un desplazamiento pequeño hacia el azul conforme aumenta el contenido de agua. De así mismo la banda de transferencia de carga que aparece en el lado de alta energía desaparece. Estos dos hechos reflejan cambios de la especie que absorbe y que están relacionados con las propiedades del disolvente, como puede ser su constante dieléctrica (para el metanol 32.6 y para el agua 78.4<sup>66</sup>).

En la serie que aquí presentamos, al variar la relación metanol:agua se está variando la constante dieléctrica del



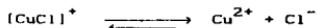
Efecto de la variación de la composición del medio de disolución, en el espectro de absorción electrónica en la región del visible, cuando se tiene  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución.

Figura 4.A.1

medio, y por lo tanto la capacidad del disolvente para disociar en sus iones a la molécula de  $\text{CuCl}_2$ . Observando con mayor detenimiento la serie de espectros, se puede ver que la variación entre 100% y 90% de metanol, presenta un cruce de los espectros y que entre 90 y 10 % sol<sup>o</sup> se ve una disminución gradual en la región de 700 a 900 nm. Esto hace suponer, se debe a que en el primer intervalo (100-90 %) se presenta predominantemente el equilibrio siguiente:



y que en el siguiente intervalo (90-10 %) se manifiesta el equilibrio:



De lo anterior, se puede concluir que en metanol la especie que absorbe es un complejo de  $\text{Cu(II)}$  con el ión cloruro, el cual presenta una banda de transferencia de carga; aunque con la información recopilada no es posible saber cuál es la especie que predomina en dicha solución, si es  $[\text{CuCl}_2]$  o  $[\text{CuCl}]$ , pues para ello sería necesario el conocer las constantes de equilibrio en metanol para la formación de dichas especies; pero para efectos de la interpretación de la cinética de sustitución, no es erróneo suponer que la especie más abundante en solución es  $[\text{CuCl}]$ , pues el primer equilibrio antes descrito implica una disociación parcial que va de

acuerdo con una baja constante dieléctrica, pero que debe de estar desplazado a la derecha pues la concentración de iones cloruro en el medio es baja y es de suponerse que su constante de formación es pequeña aún en metanol.

## CAPITULO V.

### Conclusiones:

Los resultados obtenidos en esta tesis se pueden resumir en los siguientes puntos:

a.-) Se observó una diferencia entre las síntesis de bases de Schiff derivadas de la *ben*, cuando se usó un aldehído o una cetona.

Así el *salben* obtenido a partir de el salicilaldehído fue un producto fácil de preparar y que mostro una química de coordinación "típica", es decir no se obtuvieron compuestos distintos de los esperados. No se encontro evidencia de la participación del nitrógeno de amina secundaria de la *ben*, en alguna reacción que lleve a la formación de otro tipo de compuestos. A partir de los resultados de esta tesis, así como de los previamente publicados por otros autores, se propone que con aldehídos la *ben* debe de mostrar el comportamiento esperado para cualquier amina primaria y sus productos de condensación, actuar como ligantes relativamente estables.

b.-) La reacción de condensación de la *ben* con la 2,6-diacetil- piridina, da un producto (*bisbendap*) que a diferencia de aquel obtenido con el salicilaldehído, no mostró el comportamiento "típico" de una amina primaria. La evidencia

que se tiene, indica que en la reacción de condensación se obtiene, en todas las condiciones empleadas, una mezcla de al menos dos productos, que se identificaron como  $L^1$  y  $L^2$  (véase capítulo III, pags. 40-44 ), y que estos se encuentran en equilibrio:  $L^1 \rightleftharpoons L^2$ . La presencia de la forma  $L^2$  de este ligante, indica que frente a la DAP, el nitrógeno de amina secundaria de la ben, tiene una nucleofilia tal que compete con aquella de la amina primaria, esto es posible se deba a que cuando se tiene ya formado el **bisbendap** en su forma  $L^1$  los fenómenos de solvatación que son contrarios a la basicidad cambien y se minimizen, o visto de otra forma, que al ser posible que el **bisbendap** se doble sobre sí mismo, exista una interacción entre los anillos del grupo bencilo y la piridina que favorezcan el acercamiento del nitrógeno de amina secundaria a una posición tal que sea posible su adición a la doble ligadura del grupo imino.

c.-) El **bisbendap** se encontró, es un ligante muy sensible a la hidrólisis, en particular en medios con características ácidas, lo que hizo imposible el aislarlo como alguna sal, y también, que cualquier intento por separar la forma  $L^1$  por diferentes métodos cromatográficos empleando soportes tales como alumina o sílica fueran infructuosos.

d.-) Los compuestos de coordinación que se aislaron a partir de la reacción del **bisbendap**, resultaron de tres clases diferentes.

Con cadmio se obtuvo un complejo donde el ligante se

encuentra en su forma  $L^1$ . Con los iones  $Zn(II)$  a  $Co(II)$  se obtuvieron complejos donde el **bisbendap** se encuentra en su forma  $L^2$ . Con  $Fe(III)$  se aisló un complejo con el ligante  $L^3$ , diferente en su composición a los dos anteriores por encontrarse que la relación **DAP/ben** es de  $1/4$ , cuando en los dos anteriores esta es de  $1/2$ .

e.-) Para explicar el comportamiento observado del **bisbendap**, se encontró una correlación entre la relación  $(Z^+/r)$  de los iones metálicos involucrados y la presencia de  $L^1$ ,  $L^2$  o  $L^3$ .

f.-) La reacción de condensación por hormado de la **N-benciletilendiamina** con el  $[Ni(ben)_2](ClO_4)_2$ , da como producto un complejo cuadrado, que de acuerdo a los datos obtenidos en esta tesis, se propone sea el complejo con el ligante **tetradentado benacet**. El complejo muestra características muy similares a aquellas que presentan los sistemas macrocíclicos obtenidos por Curtis, excepto que en disolventes tales como acetona, **DMSO** o metanol muestran un comportamiento paramagnético, que indican una interacción importante del disolvente con el centro metálico.

Estudios que aun estan en desarrollo, muestran que los iones cloruro y nitrato, afectan apreciablemente el espectro de absorción electrónica, y son congruentes con la tendencia que se observa a que en solución este producto, tienda a formar complejos con un número de coordinación mayor a cuatro y por tanto pase a tener un momento magnético diferente de cero.

Los estudios cinéticos, indican que el complejo de níquel es relativamente inerte, y esto está de acuerdo con un sistema cuadrado.

Es notorio que en este caso tampoco se observó la participación del nitrógeno de amina secundaria en la reacción, lo que indica que de acuerdo a la información mencionada en el capítulo I, los fenómenos de basicidad en disolución están controlados en gran medida por los efectos de solvatación y que comparando con lo discutido anteriormente para el caso del bisbendap, estos efectos se pueden minimizar localmente, cuando otras fuerzas intra- (o quizá también inter-), moleculares de pequeño alcance. (dipolo inducido - dipolo inducido, etc.) permitan un arreglo molecular tal, que el disolvente no afecte de manera importante.

#### Algunas consideraciones finales y perspectivas

Teniéndose en cuenta que uno de los objetivos de la tesis era el iniciar nuevas líneas de investigación, este trabajo muestra que existen varias rutas de desarrollo con resultados potencialmente interesantes. Primeramente, está la búsqueda de condiciones de reacción más adecuadas a la obtención y aislamiento de los complejos de bisbendap en su forma  $L^1$ . A la luz de los resultados aquí presentados y discutidos, una línea que debe de estudiarse es el trabajar en condiciones anhidras, tal que las reacciones de hidrólisis que se encontraron con los

iones Zn(II) a Co(II) se eliminan.

Por otro lado, la elección de trabajar con la *ben*, fue hecha en base a que se pensó en tener un sustituyente voluminoso, pero muchos de los factores que se discutieron acerca de su basicidad, comparada con la de otras *N*-alquil-etilendiaminas, no se consideraron en un principio, por lo que con el objeto futuro de obtener sistemas pentacoordinantes, abiertos similares al *bisbendap*, se propone que se trabaje con otras *N*-alquil-etilendiaminas, donde el grupo alquilo sea más pequeño y la basicidad relativa entre el nitrógeno de amina primaria y el de la amina secundaria siguen una secuencia que está más cercana a la que se presenta en fase gaseosa, y por tanto se pueda obtener más datos que puedan ser interpretados a la luz de la teoría de ácidos y bases.

Una línea que merece ser considerada para trabajos futuros, es el empleo de *N,N*-dialquil-etilendiaminas, para ser condensadas con la *DAP*. Con estos estudios, se obtendrán sistemas en los que la amina tendrá un comportamiento únicamente de amina primaria y eliminará cualquier posible reacción de ciclización o formación de polímeros. Además, se presenta la posibilidad de que en este tipo de sistemas, se obtengan compuestos pentacoordinados en el plano, sin que se tengan los problemas que muestran algunos salicilaldiminas derivadas de este tipo de etilendiaminas disustituidas, (véase capítulo I), debido a que la cavidad que se forma es mayor a la que se obtiene en un sistema de dos ligantes tricoordinados a

un mismo centro metálico.

Considerando que con aldehidos, la **ben** presentó un comportamiento típico, es conveniente se trabaje con el 2,6-dicarboxialdehido, con el cual se puede obtener el compuesto análogo al **bimbendap**, y es de esperarse que aún con los iones metálicos de la primera serie de transición aquí discutidos, se obtengan sistemas pentacoordinados en el plano.

Respecto a la reacción de condensación de la **ben** con acetona, los resultados obtenidos sugieren que este estudio se puede ampliar en dos direcciones: la primera, empleando diferentes grupos sustituyentes alquílicos, que pueden dar una gran variedad de compuestos de interés y además, se obtendrán más datos sobre la nucleofilia de los nitrógenos de amina secundaria, dependiendo del sustituyente, siendo al menos probable que con grupos metílicos, que presentan un impedimento estérico relativamente pequeño y que la basicidad en solución no se ve afectada fuertemente por los fenómenos de solvatación, se pueda obtener un sistema macrocíclico tipo Curtis. La segunda línea a desarrollar es el empleo de otro tipo de metil-cetonas, (como la acetofenona), en este tipo de reacciones de condensación por hormado. Estudios preliminares que se han hecho permiten sugerir al momento de la escritura de esta tesis que se obtendrán productos similares al **benacet**.

Resulta sorprendente que en aproximadamente los treinta años en que se conocen las reacciones de formación de macrociclos por la reacción de Curtis, no se hayan desarrollado

para los análogos N-alquil sustituidos. Como la ben. reacciones similares para dar productos como el benacet, y el potencial que presentan es evidente.

El entender el mecanismo de formación del los macrociclos tipo Curtis con respecto a sus implicaciones en la síntesis de macrociclos de origen biológico es de gran importancia y se considera que el compuesto  $[\text{Ni}(\text{benacet})]^{2+}$  y el conjunto de estudios aquí propuesto ayudará en el entendimiento del mecanismo de formación de este tipo de macrociclos.

## CAPITULO VI.

### PARTE EXPERIMENTAL:

Todos los reactivos empleados fueron grado analítico y se emplearon sin purificación previa, exceptuando a la etilendiamina, la cual se destiló sobre NaOH con el objeto de retirar el agua de hidratación que pudiera tener y los productos de oxidación.

Las marcas de los productos empleados fueron Aldrich (2,6-diacetilpiridina, etilendiamina y cloruro de bencilo); Backer (las sales metálicas empleadas); los disolventes fueron de Técnica Química, Kem, Monterrey y Backer.

#### Equipo Instrumental:

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en pastilla de KBr o en película sobre celdas de NaCl en un espectrofotómetro Perkin Elmer Mod. 1600 Series FTIR, con transformada de Furler.

Los espectros electrónicos y los datos cinéticos se obtuvieron en metanol en celdas de cuarzo con paso de luz de un cm, en tres equipos: Espectrofotómetro Perkin Elmer Mod. Lambda 4B, con un control de temperatura de 0.1 °C mediante el sistema Peltier; Espectrofotómetro Varian Mod. DMS 200s con

recirculación de agua y espectrofotometro Hewlett Packard 8452A de arreglo de diodos y control de la temperatura por recirculación de agua.

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear se hicieron en tres equipos diferentes: espectrómetro Varian Anaspect EM360 de 60 MHz de la Facultad de Química, Universidad de Guanajuato; espectrómetro Varian EM-390, de 90 MHz del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM y en un espectrómetro Varian VXR-300S de 300 MHz del Instituto de Química de la UNAM.

Las medidas de Momento magnético se hicieron en una balanza Johnson Mathley, por el método de Guy.

La determinación de la conductividad se hizo con un conductímetro marca Conductronic PCIP con celda de electrodos de níquel platinizados y  $k = 1$ .

Los análisis elementales fueron enviados al departamento de Química analítica de la División de Estudios de posgrado de la Facultad de Química (la serie que se envió a este lugar corresponde a los compuestos obtenidos con bisbendap) o a Desert Analytics, en Tucson, Az. en Estados Unidos (el resto de los compuestos).

Merece mencionarse en esta sección que durante el desarrollo del este trabajo, el equipo para la determinación de análisis elemental de la Facultad, presentó problemas que se reflejaron en la inestabilidad de sus resultados y que se reflejaron en un pobre ajuste de los valores encontrados con

los calculados, en particular para las determinaciones de nitrógeno.

Este problema se detectó en los meses de Nov. 1989 a Ene. 1990, y estuvo fuera de nuestras posibilidades el detectar a tiempo el problema, con lo que se hubieran enviado las muestras al extranjero, con objeto de corroborar y tener un análisis confiable. Entre otros motivos que llevaron a usar estos datos están la detección tardía del problema y principalmente a la falta de muestra y tiempo.

#### Técnicas de síntesis:

##### N-Bencil-etilendiamina, (ben):

En un matraz de 150 ml con dos bocas 24/40 se colocan 72 g (1.2 mol, 80 ml) de etilendiamina recientemente destilada, se coloca un embudo de adición en una de las bocas conteniendo 12 g (0.095 mol, 11 ml) de cloruro de bencilo, en la otra boca se instala un refrigerante y se conecta a una línea de nitrógeno, se purga el sistema y se deja con presión positiva de  $N_2$ . El matraz se coloca en un baño de hielo y con agitación magnética. Una vez fría la etilendiamina se agrega gota a gota el cloruro de bencilo. Después de que la adición fue completa, aproximadamente 1.5 hrs, la mezcla se coloca en un baño María durante una hora. Se coloca en un rotá vapor y se concentra hasta 1/3 del volumen original con objeto de eliminar el exceso de etilendiamina que no reaccionó. El concentrado se regresa al

matraz original y se le agregan 12 g de KOH. La mezcla se calienta en baño María durante dos horas y se deja enfriar.

Los sólidos se filtran y lavan varias veces con éter, con el propósito de remover el producto absorbido; el filtrado y los lavados etéreos se juntan y se elimina el éter en rotavapor y se obtiene un aceite amarillo viscoso, se deja enfriar. Si se observa la formación de mas solidos se filtra y repite la operación anterior. El aceite residual, se destila a presión reducida utilizando una columna Vigreux, se separa la segunda fracción que destila entre los 93 y 95 °C. (rendimiento 10.93 g., 76.7 %, en base al cloruro de bencilo).

*N*-β-bencilaminoetil-salicilaldimina, (salben):

Se preparan por separado soluciones de salicilaldehído, (0.01 mol, 1.22 g) y *N*-bencil-etilendiamina, (0.01 mol, 1.50 g) en 50 ml de etanol. Las soluciones se mezclan y la coloración de la solución cambia de incolora a amarillo. Se deja con agitación durante 3 horas.

La mezcla resultante se evapora con rotavapor y se obtiene un líquido oleoso de color amarillo claro. Su pureza se determinó por RMN en la que no se observan otras señales que las del producto desado. En los casos que se observó señales de ben que no reaccionó se agregaron unas gotas de salicilaldehído y se redisuelve en etanol dejandose agitar por una hora más, la mezcla se trató con carbon activado y se evapora el disolvente en rotavapor al vacío, (rendimiento: 2.16 g, 85%).

**2,6-bis-([1-(N-β-bencilaminoetilimino)]-etil)-piridina,**

**biabendap:**

En un matraz de 50 ml se colocan 1.632 g (0.01 mol) de 2,6-diacetil-piridina y se le agregan 3 g (0.02 mol) de N-bencil-etilendiamina. La mezcla de reacción se coloca con atmósfera de N<sub>2</sub> y con agitación magnética, en un baño María a una temperatura aproximada de 70 °C; cuando la mezcla de reacción tiene una temperatura de 50 °C aproximadamente se observa en las paredes frías del matraz agua que condensa, en este momento se aplicó alto vacío con el objeto de eliminar el agua conforme se fuese formando. Aproximadamente a los 15 min. la mezcla de reacción adquirió una coloración amarillo clara. La mezcla se mantuvo en calentamiento durante 90 min después de lo cual no se observó ningún desprendimiento de agua.

El aceite amarillo claro se disuelve en CHCl<sub>3</sub> y se trató con carbón activado. El disolvente se evapora en línea de alto vacío y cuidando que la temperatura no aumente de los 45 °C. (rendimiento: 3.8 g, 88.9%). El aceite obtenido de color amarillo claro tiene el siguiente análisis elemental: *Encon.*: 74.72 %C, 7.33 %H, 15.35 %N; *Calc. para C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>*: 75.87 %C, 7.72 %H, 16.39 %N.

**Complejos con salben:**



A una solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol, 0.2020 g) en 10 ml de etanol se le agrega lentamente y con agitación una solución de salben (1.0 mmol, 0.254 g) disueltos en 10 ml de etanol. Conforme se agrega el salben, la solución cambia a un violeta muy oscuro. Al terminar la adición se le agregan 2 gotas de una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se agita durante 30 minutos y se evapora la solución hasta aproximadamente 4 ml, se deja reposar y el precipitado formado se filtra y seca en desecador sobre sílica gel.



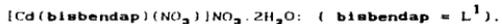
A una solución de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.0 mmol, 0.2377 g) disueltos en 25 ml de etanol, se agrega una solución de salben (2.0 mmol, 0.508 g) disueltos en 25 ml de etanol. La solución se oscurece rápidamente y adquiere un tinte rojizo muy intenso, se deja en agitación durante 30 min. y se concentra la solución a la mitad de su volumen, se agregan 10 ml de agua destilada con objeto de bajar la solubilidad del producto y se coloca en un baño de hielo. A los pocos minutos se observa la formación de un precipitado microcristalino que se filtra y seca en desecador sobre sílica gel. El producto obtenido es un sólido café rojizo muy oscuro, (rendimiento: 0.425 g, 68.7%).

Análisis elemental: *Encon.*: 63.34 %C, 5.83 %H, 9.15 %N; *Calc.*  
para  $[\text{Co}(\text{Salben})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ : 62.09 %C, 5.82 %H, 9.05  
%N.

**Zn(salben)<sub>2</sub>:**

A una solución de 0.1367 g (1.0 mmol) de  $\text{ZnCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 10 ml de etanol se le agregaron 0.508 g (2.0 mmol) de salben, siguiendo el mismo procedimiento que para el compuesto de cobalto, se obtuvo un producto de color blanco microcristalino.

**Complejos obtenidos con bisbendap:**



En un matraz se colocan 0.3095 g (1.0 mmol) de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven con 5 ml de acetonitrilo. Una vez que está diluida la sal metálica, se le agrega lentamente y en atmósfera de nitrógeno 0.427 g (1.0 mmol) de bisbendap disueltos en 3 ml del mismo disolvente. Inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco que se filtra y lava varias veces con una mezcla 1:1  $\text{CH}_3\text{CN}$ /eter, se lava por último con eter y se coloca en desecador sobre sílica gel, (rendimiento: 0.412 g, 58.85%). Los análisis de los compuestos obtenidos a partir del bisbendap, se encuentran en la tabla 3.4, en el capítulo III, por considerarse más conveniente el tenerse dentro de la discusión.



M= Zn(II), Cu(II), Ni(II) y Co(II).

En esta sección se presenta el método general empleado que se encontró adecuado a la síntesis y aislamiento de productos sólidos manejables. Al final de la sección se presentan las técnicas probadas y que en lo general generaron productos que mostraron consistencias de gomas o chicles no cristalizables, los cuales no fue posible purificar mediante técnicas tales como, la cromatografía, precipitación con diferentes disolventes, tratamientos con carbón activado o intercambio del anión.

#### Método General de síntesis:

A una solución etanólica (aproximadamente 5 ml) de 1.0 mmol de la sal metálica correspondiente, se le agrego 1.0 mmol (0.427 g) de bisbendap disueltos en 5 ml del mismo disolvente. El proceso anterior se llevó a cabo en atmósfera de  $N_2$ , e inmediatamente que se mezclaron ambas soluciones se observa un oscurecimiento de la solución (en todos los casos no se podía decir que color presentaba realmente). Se dejó en agitación durante una hora sin calentamiento y al término de este lapso, se deja reposar la solución durante dos horas aproximadamente, tiempo en el que para los compuestos de Zn(II), Cu(II) y Ni(II), se observa la aparición de un precipitado que se aísla, identificándose como  $M(\text{ben})_2Cl_2$ . (rendimiento para el complejo de  $[Zn(\text{ben})_2]Cl_2$ : 0.118 g, 27%).

La solución remanente se evapora en línea de vacío sin calentamiento, con lo que se obtiene un producto de aspecto de laca o barniz, que se deja suficiente tiempo en vacío para que elimine todo el disolvente. El producto así obtenido se puede pulverizar y permanece estable al aire por periodos relativamente largos. La excepción fue el compuesto de níquel, el cual al cabo de algunas semanas, aun en frasco cerrado mostró una tendencia a formar nuevamente un chicle.

En todos los casos, es importante que se evite el calentamiento de las soluciones o tratamientos con carbón activado o intentar purificar por cromatografía, pues se observa la descomposición del producto en una mezcla que presenta características espectrales totalmente diferentes al producto inicialmente aislado, y que resulta imposible de cristalizar dando únicamente chicles o aceites viscosos, (rendimiento para el complejo de  $Zn(II)(L^2)Cl_2$ , 0.258 g, 45.91% y para el complejo  $Co(II,^2)Cl_2$ , 0.160 g, 57.39%).

#### Métodos infructuosos:

Cualquier disolvente que se emplee, siguiendo la técnica anterior, si se coloca la mezcla a reflujo da como resultado productos que no se pudieron cristalizar.

Cuando se intentó la reacción de hormado, se obtuvo como producto principal el  $[M(ben)_2]^{2+}$  para los iones  $Zn(II)$ ,  $Cu(II)$  y  $Ni(II)$ . No se probó esta técnica para el compuesto de  $Co(II)$ .

El procedimiento que se siguió fue el siguiente: 1.0 mmol

de la sal metálica correspondiente se coloca en 10 ml de etanol (también se usó metanol y acetonitrilo) se agrega 1.0 mmol de DAP y se coloca a reflujo durante 30 min., inmediatamente después se agregaron 2.0 mmol de ben. y se deja en reflujo durante la noche. (12 horas aproximadamente). la solución se oscurece lentamente y al término de la reacción se deja enfriar y se observa la aparición de un precipitado que se filtra encontrándose que correspondió al compuesto  $M(\text{ben})_2$ . La solución residual se evaporó en rotavapor obteniéndose en todos los casos aceites no cristalizables.

Se intentó hacer la reacción anterior invirtiendo el orden de adición de los ligantes, obteniéndose resultados similares.



A 0.6994 g (0.5 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 10 ml de acetonitrilo, se agregó 0.427 g (1.0 mmol) de bisbendap disueltos en 5 ml del mismo disolvente, en atmósfera de nitrógeno. inmediatamente después de la adición la solución adquirió un color violeta con la formación de un precipitado café de aspecto gelatinoso. Se filtró el precipitado, y se confirmó que era hidróxido de Hierro. El filtrado se evaporó al vacío y se obtuvo un polvo de color azul gris.



Estos compuestos se prepararon siguiendo las técnicas previamente informadas en la literatura<sup>2, b, 2, c</sup>, y con

excepción del compuesto de níquel en que no se lavó con acetona y se usó una mezcla etanol/éter en relación 2:1, no se modificaron las técnicas. El compuesto de níquel se seco en estufa al vacío a 80 °C. (PRECAUCION ESTE PRODUCTO ES EXPLOSIVO).

PRECAUCION: Cuando se sintetizó el compuesto  $[\text{Ni}(\text{ben})_2](\text{ClO}_4)_2$  este se trató de recrystalizar a partir de una solución de metanol, en caliente, este producto es muy soluble y en el momento de enfriarse se obtiene una precipitación masiva, que ocluye metanol aún caliente, en este punto el compuesto es extremadamente peligroso y puede llegar a presentar explosiones con cualquier movimiento. Debe evitarse el cristalizar al producto de este tipo de disolventes.

El compuesto de  $\text{Zn}(\text{II})$  presenta el siguiente análisis elemental: *Encon.*: 43.64 %C, 5.77 %H, 16.93 %N; *Calc. para*  $[\text{Zn}(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 43.34 %C, 5.81 %H, 16.85 %N.

Para la determinación de la estructura del compuesto  $[\text{Cu}(\text{ben})_2](\text{NO}_3)_2$  se disolvió el compuesto previamente purificado en etanol y se dejó evaporar lentamente.

Los cristales obtenidos fueron enviados a la Universidad de Texas en El Paso, donde fue hecha la resolución en un difractómetro Nicolet R3m/V, empleando como fuente  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y monocromador de cristal de grafito. La colección de los datos se resume en la tabla 6.1 y los datos de resolución y refinamiento en la tabla 6.2.

Tabla 6.1: Colección de Datos del cristal de

$[\text{Cu}(\text{ben})_2(\text{NO}_3)_2]$

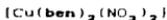
Temperatura (K)	298
Intervalo $2\theta$	3.5 a 45.0°
tipo de barrido	$\omega$
Velocidad de barrido	Variable; 3.00 a 15.00°/min. en $\omega$
Intervalo de barrido ( $\omega$ )	1.75°
Medida de señal de fondo	con el cristal y el contador estacionarios al inicio y término del barrido, cada uno durante 25% del tiempo total de barrido.
Reflexiones estandar	3 medidas cada 50 reflexiones
Intervalos de índices	-1 < h < 8, -1 < k < 12 -12 < l < 12
reflexiones colectadas	3188
reflexiones independientes	1376 ( $R_{\text{int}} = 2.80\%$ )
reflexiones observadas	1266 ( $F > 3.0\sigma(F)$ )
Corrección de la Absorción	semi-empírica

$[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ :

0.830 g de  $[\text{Ni}(\text{ben})_3](\text{ClO}_4)_2$  se disuelven en 50 ml de acetona anhidra y secada sobre malla molecular, se coloca en agitación y la disolución originalmente azul va cambiando a café-rojizo (aproximadamente en los primeros 180 min.) el cual se va oscureciendo hasta que aproximadamente 8 horas después la solución es aparentemente negra. La solución se deja en agitación durante 48 a 72 horas. Pasado este tiempo la disolución se evapora casi a sequedad en un rotavapor y el

residuo de consistencia oleosa, se redissuelve en metanol. (25 ml) y se deja en agitación durante una hora. Se observa la formación de un precipitado amarillo que se filtra. La solución residual se concentra a la mitad y se deja reposar, obteniéndose más producto. (rendimiento: 0.5578 g, 77%).  
 Análisis elemental: Encontrado: 44.97 %C, 5.65 %H y 8.78%N;  
 Calculado para  $C_{24}H_{28}N_4O_8Cl_2Ni$ : 45.16 %C, 5.64 %H, 8.78 %N.

Tabla 6.2: Resolución y refinamiento del cristal de



Aparato usado	Nicolet SHELXTL PLUS (microVax II)
Solución método de refinamiento	métodos directos mínimos cuadrados de matriz llena
Parámetro minimizado	$\Sigma w(F_o - F_c)^2$
Configuración absoluta	N/A
Corrección de Extinción	$x_s = 0.0050(8)$ , donde $F^* = F[1 + 0.002\lambda F^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Átomos de Hidrógeno	Modelo de Riding, U isotrópica fija
esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0032 F^2$
Índices finales de R (datos observados)	R = 2.94%, wR = 5.70%
Índices R (todos los datos)	R = 3.24%, wR = 6.00%



A 1.0 mmol del compuesto  $[Ni(benacet)](ClO_4)_2$  (0.6377 g) se le agrego un exceso de  $CuCl_2 \cdot 3H_2O$  (0.5 g, 2.8 mmol) disuelto en 50 ml de metanol, la disolución inicialmente amarilla va cambiando rápidamente a un azul muy intenso, se deja evaporar

lentemente y se obtiene un precipitado nacarado azul que se filtra y recristaliza de metanol. ( rendimiento: 0.532 g. 91.9%).

A este compuesto se le hizo la prueba de cloruros utilizando una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 Molar, de forma cualitativa, resultando positiva.

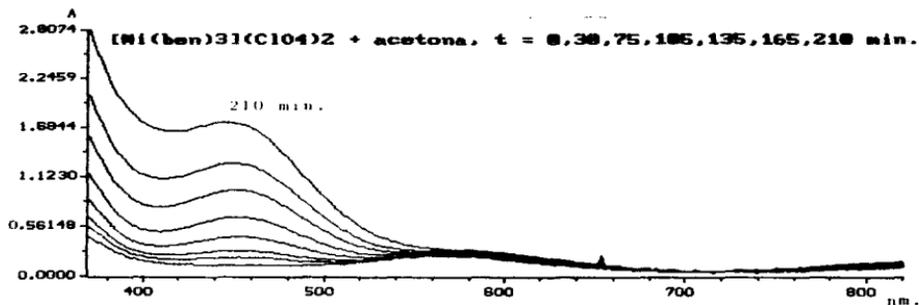
#### Estudios cinéticos:

##### Cinética de formación del $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ :

Se preparó una solución igual a la que se menciona para la síntesis, y se siguió espectrofotométricamente a las siguientes longitudes de onda: 390, 456, 410, 570 y 810 nm, tomando lecturas cada 600 segundos durante 14400 ( 4.0 horas). en la tabla 6.3 se dan los valores de estas lecturas. en las que tiempo infinito se tomó a las 22 horas de iniciado el experimento. En la figura 6.1 se muestra una secuencia de los espectros de este estudio.

Cinética de sustitución electrofílica en  $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$  por el ión  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Se prepararon soluciones iniciales de  $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$  de concentración  $3.136 \times 10^{-3}\text{M}$  (0.1 g en 50 ml) y de  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de concentración  $2.35 \times 10^{-3}\text{M}$ , a partir de estas soluciones se prepararon cinco experimentos en los que se mantuvo constante la concentración del compuesto de níquel a  $2.509 \times 10^{-3}\text{M}$ . (8 ml



Secuencia Espectral de la Reacción de  
Formado de  $[\text{Ni}(\text{ben})_3](\text{ClO}_4)_2$  con acetona,  
(0.830 g del complejo en 50 ml de acetona).

Figura 0.1

de esta solución aforados a 10 ml) y concentraciones crecientes de Cu(II). En la tabla 6.4 se muestran las concentraciones empleadas que van de 2.19 a 18.81 veces de exceso de Cu(II) frente a la concentración del complejo de Ni(II). La reacción se siguió espectrofotométricamente a las longitudes de onda: 454, 578 y 600 nm.

Tabla 6.3: Datos de absorbancia a varias  $\lambda$  (nm.) para la reacción de formación de  $[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2$ .

Tiempo(s).	390	410	456	570	810
0.0	0.16664	0.09529	0.06976	0.18634	0.11856
600	0.21947	0.13121	0.11234	0.18948	0.11496
1200	0.24428	0.15108	0.14471	0.19156	0.11501
1800	0.26517	0.17229	0.18242	0.19362	0.11491
2400	0.28639	0.19661	0.22676	0.19577	0.11469
3000	0.31143	0.22514	0.27779	0.19771	0.11418
3600	0.34283	0.25902	0.33543	0.19987	0.11363
4200	0.38129	0.29834	0.39883	0.20197	0.11253
4800	0.42664	0.34277	0.46664	0.20383	0.11116
5400	0.47958	0.39288	0.53815	0.20590	0.10951
6000	0.53900	0.44786	0.61163	0.20795	0.10782
6600	0.60437	0.50774	0.68629	0.21002	0.10583
7200	0.67572	0.57211	0.76160	0.21214	0.10385
7800	0.75206	0.64072	0.83710	0.21446	0.10176
8400	0.83230	0.71245	0.91197	0.21666	0.09933
9000	0.91624	0.78740	0.98650	0.21901	0.09732
9600	1.00299	0.86475	1.06026	0.22173	0.09540
10200	1.09163	0.94360	1.13332	0.22446	0.09328
10800	1.18155	1.02371	1.20505	0.22726	0.09117
11400	1.27174	1.10384	1.27534	0.22987	0.08896
12000	1.36246	1.18384	1.34436	0.23248	0.08688
12600	1.45216	1.26355	1.41216	0.23532	0.08459
13200	1.54089	1.34248	1.47728	0.23804	0.08270
13800	1.62961	1.41934	1.54134	0.24046	0.08072
14400	1.71811	1.49507	1.60309	0.24306	0.07809
Infinito	4.01353	3.14969	3.28412	0.35289	0.03894

En la tabla 6.4 se muestran también los datos obtenidos de la regresión lineal considerando dos modelos: a) en el que se

obliga a la regresión a pasar por el cero y b) donde se deja libre a que ajuste la intersección con el eje y; ambas correlaciones muestran un coeficiente de correlación muy bueno ( $r > 0.9999$ ) y desviaciones estándar muy similares, por lo que la  $k$  que se obtiene no muestra valores que sugieran una reacción reversible. En las figuras 6.2 a 6.6 se muestran los puntos experimentales y su ajuste a las curvas en condiciones de pseudo primer orden.

Tabla 6.4: Valores obtenidos de las regresiones para la cinética de sustitución electrofílica.				
[Cu]	[Cu] <sup>2</sup>	k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )	m[Cu] <sup>2</sup>	m[Cu] <sup>2</sup> + b
0.0055	0.0000302	0.0001294	0.0001025	0.00011435
0.0118	0.0001392	0.0004632	0.0004723	0.00048376
0.0177	0.0003132	0.001082	0.0010626	0.00107346
0.0236	0.0005569	0.0019	0.0018895	0.00189938
0.0472	0.0022254	0.0075633	0.0075505	0.00755407
Valores obtenidos de la regresión:				
Modelo 1		Modelo 2		
$k_{obs} = m [Cu]^2$		$k_{obs} = m [Cu]^2 + b$		
$m = 3.39682543 \quad \sigma = 0.00748311$		$m = 3.38908699 \quad \sigma = 0.0085568$		
$r^2 = 0.99996771$		$r^2 = 0.99998087$		
$\sigma_y = 0.00001737$		$b = 0.0000128$		
		$\sigma_y = 0.00001544$		

Determinación de la constante de equilibrio de la reacción de [Ni(benacet)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con CuCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.

A partir de las soluciones iniciales arriba mencionadas, se prepararon una secuencia de tubos con concentraciones

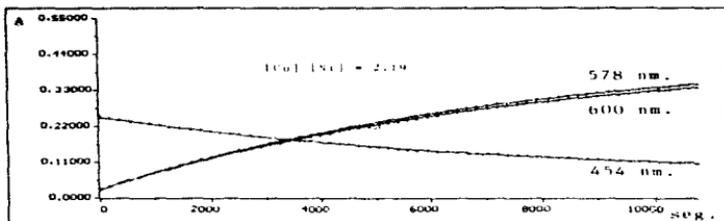


Figura 6.2

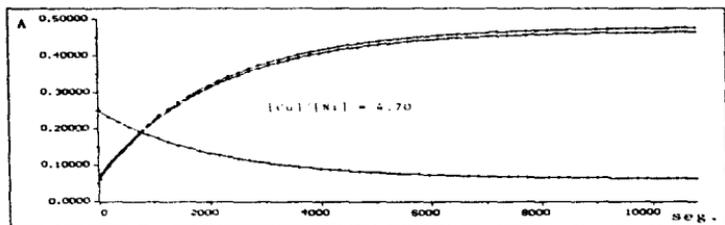


Figura 6.3

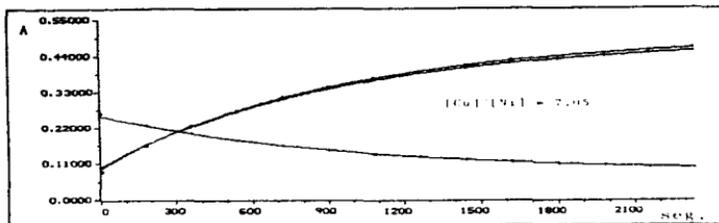


Figure 6.4

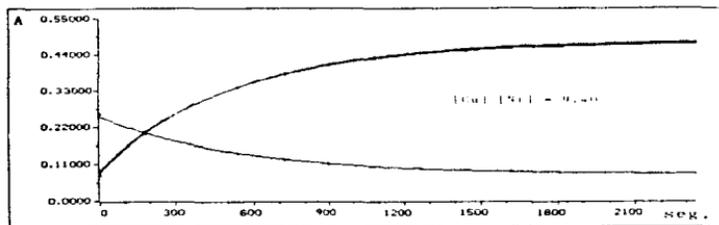


Figure 6.5

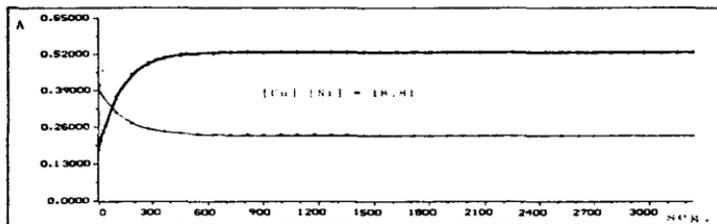


Figure 6.6

crecientes de Cu(II), manteniéndose constante la concentración de níquel, como se indica en la tabla 6.5. Una vez preparados, se dejaron reaccionar hasta alcanzar el equilibrio ( siete días) a temperatura ambiente y el último día se mantuvieron en un baño de temperatura constante a 25 °C.

Tabla 6.5: Condiciones experimentales para la determinación de la constante de equilibrio de la reacción:				
$[\text{Ni}(\text{benacet})](\text{ClO}_4)_2 + \text{CuCl}_2 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{benacet})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$				
Tubo	V(Ni)	V(Cu)	$[\text{Cu}]_r (\times 10^{-3})$	Cu/Ni
1	8	0.1	5.018	0.2
2	8	0.15	7.527	0.3
3	8	0.25	12.545	0.5
4	8	0.3	15.054	0.6
5	8	0.4	20.072	0.8
6	8	0.5	25.509	1.0
7	8	0.6	30.108	1.2
8	8	0.7	35.126	1.4
9	8	0.8	40.144	1.6
10	8	1.0	50.18	2.0
11	8	2.0	100.36	4.0
12	8	0.0	-----	0.0

$[\text{CuCl}_2]_0 = 5.018 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Ni}]_0 = 3.136 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{Ni}]_r = 2.509 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Los tubos se leyeron a 578 nm, los resultados de las lecturas y el cálculo de la constante se muestran en la tabla 6.6.

**Tabla 6.6 : Valores experimentales y calculados en la determinación de la  $K_{eq}$ .**

Tubo	$[CuCl]_2$	$(A-A_0)_{exp.}$	$(A-A_0)_{calc.}$
1	0.0	0.0	0.0
2	0.0005	0.07800	0.09072
3	0.0008	0.12800	0.13597
4	0.0013	0.21900	0.22604
5	0.0015	0.29600	0.27066
6	0.0020	0.37100	0.35737
7	0.0025	0.42500	0.42630
8	0.0030	0.43700	0.44688
9	0.0035	0.44400	0.45115
10	0.0040	0.44900	0.45277
11	0.0050	0.45600	0.45412
12	0.0100	0.45800	0.45550
<b>Resultados:</b>			
Log K = 4.938		$\sigma = 0.01130$	
$[Ni(benacet)] = 0.002509 M.$		$A_0 = 0.0100$	

Para el cálculo de la constante se emplearon las ecuaciones:

$$y = \frac{(\Delta a) K [M] [E]}{1 + K [E]} = (A - A_0)/b$$

y

$$[E] = \left\{ \frac{[A]}{K} + \frac{1}{4K^2} (1 + K([M] - [E]))^2 - \frac{1}{2K} (1 + K([M] - [E])) \right\}$$

donde :

$[E]$  : es la concentración libre de especie entrante, en este caso  $Cu(II)$ .

$[E_T]$  : es la concentración total de la misma especie E.

$[M_T]$  : es la concentración total del sustrato, en este caso  $[Ni(benacet)]^{2+}$ .

$K$  : es la constante de equilibrio.

$\Delta c$  : es la diferencia de coeficientes de absortividad a la

longitud de onda seleccionada.

Este modelo fue tomado de Connors <sup>68</sup>, y el programa empleado fue desarrollado en la Univ. de Guanajuato, Fac. de Química <sup>69</sup>.

#### REFERENCIAS:

- 1.- Callagans M. y Randaccio L. en "Comprehensive Coordination Chemistry", Ed. Wilkinson G. Vol. 2, Capitulo 20, Pergamon Press, Oxford (1987), pp. 715-738 y Reedijk J., Idem, Vol. 2, Capitulo 13, pp 73-98.
- 2.-a).- Patel K. C. y Goldberg D. E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 637-649, (1973). b).- Patel K. C. y Goldberg D. E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4041-4046, (1973). c).- Patel, K. C. y Goldberg D. E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 565-568, (1974). d).- Patel K. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1631-1637, (1978).
- 3.- Patel K. C. y Goldberg D. E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3583-3584, (1972).
- 4.- Hoyer E.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 312, 282-286, (1961).
- 5.- Ringbom A.; "Formación de complejos en Química Analítica", 1a edición española, Ed. Alhambra S. A., pag. 352, (1979), Madrid.
- 6.- Martell A. E. y Smith R. M.; "Critical stability Constants", Vol. 1, Plenum Press, New York, (1974).
- 7.- Kurganov, A. A., Davankov, V. A., Zhuchkova, L. YA. y Ponomaryova, T. M.; *Inorg. Chim. Acta*, 39, 237-241, (1980).
- 8.- Kurganov, A. A., Ponomareva, T. M. y Davankov, V. A.; *Inorg. Chim. Acta*, 68, 51-54, (1983).
- 9.- Kurganov, A. A., Davankov, V. A., Zhuchkova, L. YA., Ponomaryova, T. M.; *Inorg. Chim. Acta*, 39, 243-247, (1983).

- 10.-Chieh, P. C. y Palenik G. J.; *Inorg. Chem.*, **11**, [4], 816-819, (1972).
- 11.-Ortoli, P. L., Di Valra, M. y Sacconi, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, [19], 4383-4387, (1966).
- 12.-Petty, R. H., Dose, E. V., Tweedle, M. F. y Wilson L. J.; *J. Inorg. Chem.*, **17**, [4], 1064-1071, (1978).
- 13.-Haddad, M. S., Federer W. D., Lynch, M. W. y Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, [4], 1468-1470, (1980).
- 14.-Haddad, M. S., Lynch, M. W., Federer, W. D. y Hendrickson, D. N.; *Inorg. Chem.*, **20**, [11], 123-131, (1981).
- 15.-Haddad, M. S., Lynch, M. W., Federer, W. D. y Hendrickson, D. N.; *Inorg. Chem.*, **20**, [11], 131-139, (1981).
- 16.-Timken, M. D., Hendrickson, D. N. y Sinn, E.; *Inorg. Chem.*, **24**, [23], 3947-3955, (1985).
- 17.-Curtis N. F. y House D., *Chem and Ind.*, 1708-1709, (1961).
- 18.-Curtis N. F., Curtis Y. M. y Powell K. J.; *J. Chem. Soc. (A)*; 1015-1018, (1966).
- 19.-Warner L. G., Rose N. J. y Busch D. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **89**, [3], 703-704, (1967).
- 20.-MacDermont T. E. y Busch D. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, [23], 5780-5784, (1967).
- 21.-Warner L. G., Rose N. J. y Busch D. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, [25], 6938-6946, (1968).
- 22.-a)-Goedken V. L., Merrell P. H. y Busch D. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, [10], 3397-3405, (1972). b)-Bakak A. y Espenson J. H.; *Inorg. Chem.*, **29**, [11], 2062-2067, (1990).

- 23.-House D. A. y Curtis N. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 223-225, (1964).
- 24.-Curtis N. F., Swann D. A., Waters T. N. y Maxwell I. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, [16], 4588-4589, (1969).
- 25.-Swann D. A. Waters T. N. y Curtis N. F.; *J. Chem. Soc., Dalton*, 1115-1120, (1972).
- 26.-Tait M. A. y Busch D. H.; *Inorg. Synth.*, **18**, 1-52, (1978).
- 27.-Alyea E. C., Ferguson G., Restivo R. J. y Merrell P. H.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 269-270, (1975).
- 28.-Restivo R. J. y Ferguson G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 518-521, (1976).
- 29.-Albon J. M., Edwards D. A. y Moore P. J.; *Inorg. Chim. Acta*, **159**, 19-22, (1989).
- 30.-Lu S. Seibin J.; *Inorg. Chim. Acta.*; **134**, 229-232, (1987).
- 31.-Karn J. L. y Busch D. H.; *Inorg. Chem.*, **8**, [5], 1149-1153, (1969).
- 32.-Rakowski M. C., Rycheck M. y Busch D. H.; *Inorg. Chem.*, **14**, [5], 1194-1200, (1975).
- 33.-Menif R., Chen D., Martell A. E.; *Inorg. Chem.*, **28**, [26], 4633-4639, (1989).
- 34.-Lewis J., O'Donoghue T. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 743-749, (1980).
- 35.-Lewis J., O'Donoghue T. D. y Raithby P. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1383-1389, (1980).
- 36.-Bishop M. M., Lewis J., O'Donoghue T. D., Raithby P. R. y Ramsden, J. N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1390-1396, (1980).

- 37.-Lewis J., O'Donoghue T. D., Haque Z. P. y Tasker P. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1664-1667, (1980).
- 38.-Hanton L. R. y Raliby P. R.; *Acta Cryst.*, **B36**, 1489-1491, (1980).
- 39.-Ansell C. W. G., Lewis J., Raliby P. R., Ramsden J. N. y Schröder M.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 546-547, (1982).
- 40.-Ansell C. W. G., Lewis J., Liptrot M. C., Raliby P. R., y Schröder M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1593-1601, (1982).
- 41.-Ansell C. W. G., Lewis J. y Raliby P. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2557-2559, (1982).
- 42.-Ansell C. W. G., Lewis J., Raliby P. R., y Ramsden J. N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2127-2129, (1982).
- 43.-Haque Z. P., Liles D. C., McPartlin M. y Tasker P. A.; *Inorg. Chim. Acta*, **23**, L21-L22, (1977).
- 44.-Wester D. y Palenik G. J.; *Inorg. Chem.*, **15**, (4), 755-761, (1976).
- 45.-Pelizzi C. y Pelizzi G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1970-1973, (1980).
- 46.-Pelizzi C., Pelizzi G., Predierei G. y Resola S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349-1354, (1982).
- 47.-Lorenzini C., Pelizzi C., Pelizzi G. y Predierei G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 721-727, (1983).
- 48.-Lorenzini C., Pelizzi C., Pelizzi G. y Predierei G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2155-2158, (1983).
- 49.-Pelizzi C., Pelizzi G., y Predierei G.; *J. Organomet. Chem.*, **263**, 9-20, (1984).

- 50.-Pelizzi C., Pelizzi G., y Tarasconi P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 215-218, (1985).
- 51.-Pelizzi C., Pelizzi G., Predieri G. y Vitali F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2387-2392, (1985).
- 52.-Pelizzi C., Pelizzi G., y Vitali F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 177-181, (1987).
- 53.-Simmons M. G., Merrill C. L., Wilson L. J., Bottomley L. A. y Kadish K. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1827-1837, (1980).
- 54.-Korp J. D., Bernal, I. Merrill C. L. y Wilson L. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1951-1956, (1981).
- 55.-Merrill C. L., Wilson L. J., Thamann T. J., Loehr T. M., Ferris N. S. y Woodruff W. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2207-2221, (1984).
- 56.-Lavery A. y Elson M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 615-620, (1984).
- 57.-Lavery A. y Elson M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1053-1055, (1985).
- 58.-Averill D. F. y Broman R. F.; *Inorg. Chem.*, 17, [12], 3389-3394, (1978).
- 59.-Lindoy L. F. y Busch D. H.; *Inorg. Chem.*, 13, [10], 2494-2498, (1974).
- 60.-Tamburini S., Vigato P. A., Casellato U. y Graziani R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993-2002, (1989).
- 61.-Contreras R., Morales H. R., Mendoza Ma. de L. y Dominguez C.; *Spectrochimica Acta*, 43A, 43, (1987).

- 62.-Grant C. Jr. y Hambricht P.; *J. Am. Chem. Soc.*; **91**, [15], 4195-4198, (1969).
- 63.-Nelson M. Esho F. S. y Drew M. G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 407-415, (1982).
- 64.-Adam K. R., Donnelly S., Leong A. J., Lindoy L. F., McCool B. J., Bashall A., Dent M. R., Murphy B. P., McPartlin M., Fenton D. E. y Tasker P. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1635- 1643, (1990).
- 65.-Huheey J. E., "Inorganic Chemistry", second edition, Ed. Harper & Row Publ., New York (1978).
- 66.-Angelici R. J., "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry", Ed. W. B. Saunders Co., Philadelphia, (1977), pag. 213.
- 67.-Marín Becerra A., "Estudio Cinético de la Interacción del Quelato Fe(Tepén) y Ni(II)", Tesis Licenciatura de Químico, UNAM, (1988).
- 68.-Connors K. A., "Binding Constants, The Measurement of Molecular Complex Stability"; Ed. John Wiley & Sons, New York, (1987), Pags.: 147 - 149.
- 69.-Perez Alonso R., Moreno Esparza R. y Mendoza Diaz G.; Trabajo por publicarse, (1990). Tesis de Maestría de Perez Alonso R., "Determinación de las constantes de Estabilidad de complejos Mixtos de Cu(II) con fármacos de la familia del ácido Nalidixico"; en elaboración, Univ. de Guanajuato, (1990).
- 70.-Jensen W. B., "The Lewis Acid-Base Concepts, an overview"; John Wiley & Sons, Inc., New York, (1980).

- 71.-Arnett E. M., Jones III F. M., Taagepera M., Henderson J. L., Beauchamp J. L., Holtz D. y Taft R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, [13], 4724-4726, (1972).
- 72.-Aue D. H., Webb H. M. y Bowers M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, [13], 4726-4728, (1972).
- 73.-Cotton, F. A. y Wilkinson G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; cuarta edicion, John Wiley & Sons, New York, (1980), pag. 775.
- 74.-Fleisher E. y Hawkinson S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 720, (1967).