

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CRISTALOGRAFÍA**

Trabajo Especial de Grado

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN POR MÉTODOS
ESPECTROSCÓPICOS Y POR DIFRACCIÓN DE
RAYOS-X DE COMPLEJOS DE COBALTO DEL
ÁCIDO MALEÁMICO”**

**Presentado por el Br. Jisson Aurelio Gutiérrez.
Trabajo realizado en el laboratorio de cristalografía,
bajo la asesoría de la Dra. Belkis Ramírez y del Lic.
William Velásquez, con la finalidad de satisfacer uno
de los requisitos para obtener el título de Licenciado
en Química de la Ilustre Universidad de Los Andes**

Mérida, 14 de Febrero de 2019

Dedicatoria

A tí madre, por traerme al mundo y dedicar tu tiempo y esfuerzo en mí crianza y formación, por ayudarme en todo momento.

Madre, mí infinito agradecimiento, el cual no tiene precio, por ese apoyo incondicional en el logro de mis metas.

Gracias mamá...

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

A la energía infinita de la creación, por darme la conciencia de la existencia y la oportunidad de compartir la vida, sintiendo y apreciando incontables momentos con los seres que me rodean.

A mis predecesores de vida, por ser la expresión de la memoria guardada en los códigos de mi herencia genética y que forman parte de mí ser.

A mi padre, por darme tanto aprecio y felices momentos en mi niñez.

A mi madre, el ser más fuerte y perseverante que admiro, pilar fundamental en mi vida, tú me has brindado apoyo incondicional, amor, paciencia y estímulo por todo eso te doy un muy sentido agradecimiento y te digo, mi meta es tu fruto.

A mi hermana y hermanos, Elda, Sergio y Miguel, por compartir siempre juntos, formando un núcleo familiar, Su presencia sirvió para apoyarme constantemente en este logro.

A Teresita cariñosamente llamada tite, gracias por haber llegado a mi corazón con sabios y apreciados consejos, impulsándome amorosamente a terminar este trabajo de grado.

A Sol, gracias por tu valiosa amistad, por tu apoyo en cada instante, por tu disponibilidad en todo momento, por tus ayudas y por escucharme siempre. Por todo eso te doy mis más sentidas Gracias.

A Kenya sobrina contemporánea, crecimos juntos, compartimos el mismo hogar, reímos y disfrutamos esos tiempos. Aunque ahora estés en otro país sigues cercanamente presente.

A Jaberh, mi joven sobrino, por estar en el día a día y formar parte de mi familia, compartiendo la cotidianidad de mi hogar

A mis amigos, Víctor, Israel, Tico, Gerardo, Rafael, Juan Carlos, Hildemaro y Leydi, quienes desde niños y aún en la actualidad mantenemos esa inocencia en la amistad. Con ustedes he compartido muy gratos momentos, y me siento agradecido por extenderme su mano en momentos difíciles y por el bienestar brindado cada día, de verdad mil gracias, siempre les llevo en mi corazón

A los compañeros que conocí durante mi carrera universitaria, y particularmente en la etapa de realización de la tesis, Ronald, Luis León, Keyla, Dorisbeth, Waleska, Patricia Mendoza, y todos los que por alguna razón olvido en este momento, pero que estuvieron presentes en este transitar, gracias por acompañarme durante estos años y brindarme su apoyo y solidaridad.

A todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa, aportando a mi formación tanto profesional y como ser humano.

A mis tutores Belkís Ramírez y William Velásquez por su dedicación brindada durante mi realización de tesis, por su guía y estímulo para que lograré terminar con este trabajo. La atención que me prestaron trascendió lo académico para tocar lo humano y personal. Muchísimas gracias por todo...

A mis jurados, los profesores Daniel Morales y Carmelo Rosquette, por contribuir en las correcciones y evaluación de este trabajo; también por impartir sus conocimientos y participar en mi formación académica.

A los integrantes del Laboratorio de Cristalografía, Profesores. Graciela, Miguel y Anafío, por impartirme sus conocimientos y consejos durante mi estadía en el laboratorio. También a los profes.

Asíloe, Gerzon y al MSc Jines por su pronta asistencia cuando la necesite, así como a todos los integrantes de este Laboratorio.

Al Laboratorio de Cinética y catálisis, especialmente a la Lic. Marly Villarreal, por prestar su servicio en la toma de los termogramas.

Al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, en especial al profesor Ali Bahsas, por su colaboración en la toma de los espectros .

Al personal del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por la toma de datos de intensidad para la obtención de los datos cristalográficos.

Al Laboratorio de Organometálicos y al profesor Fernando Bellandi, por cedermme el espacio para la síntesis del reactivo de partida usado en mi trabajo de investigación.

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y del Arte (CDCHTA), por su financiamiento para la realización de este trabajo especial de grado.

RESUMEN

En el siguiente trabajo de investigación se sintetizó el ácido maleámico (AMA) con la finalidad de caracterizarlo por técnicas espectroscópicas, térmicas y por difracción de rayos-x de monocristal.

Posteriormente se preparó el derivado de Cobalto de éste ácido utilizando el carbonato de cobalto grado reactivo; obteniéndose de la misma solución madre dos materiales en forma de placas, una de color rojo, la cual se identificó como AMCoR y el otro incoloro o translucido el cual se etiquetó como AMCoI.

Estos dos nuevos materiales se caracterizaron por técnicas espectroscópicas y térmicas, sin embargo solo el AMCoR pudo ser caracterizado estructuralmente por presentar cristales de buena calidad para dicho estudio.

El análisis por espectroscopia de ^1H -RMN y UV-visible sustentan que el átomo metálico en el compuesto AMCoI está coordinado al nitrógeno del ligando ciclado (imida)

Se encontró que el cristal AMCoR creció en el sistema Cristalino triclinico P1 (N° 2) con parámetros de celda: $a = 5.227(3) \text{ \AA}$, $b = 7.340(5) \text{ \AA}$, $c = 9.241(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.16(2)^\circ$, $\beta = 104.36(1)^\circ$ y $\gamma = 93,24(2)^\circ$. El refinamiento estructural convergió a $R(F) = 3.93 \%$ y $S = 1.111$.

El AMCoR mostró la pérdida del átomo de nitrógeno presente en el ácido maleámico, formándose de esta manera el maleato de cobalto. El átomo de cobalto se encuentra unido a uno de los dos grupos carboxilato del ligando orgánico,

La unidad asimétrica del AMCoR está representada por un átomo de cobalto, seis átomos de oxígeno, cuatro átomos de carbono y siete átomos de hidrogeno.

ÍNDICE GENERAL

	DEDICATORIA	2
	AGRADECIMIENTOS	3
	RESUMEN	6
	Indice General	7
	Índice de Figuras	10
	Índice de Tablas	14
	CAPÍTULO I	16
I.1.	INTRODUCCIÓN	17
I.2.	El Enlace de Hidrógeno	25
I.3.	Ácidos Carboxílicos	27
I.4.	Carboxilatos Metálicos	30
I.5.	Las Amidas	32
I.6.	El Ácido Maleámico	34
I.7.	JUSTIFICACIÓN	35
I.8.	OBJETIVOS	35
I.8.1.	Objetivo General	35
I.8.2.	Objetivos Específicos	35
	CAPITULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	37
II.1.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	38
II.1.1.	Punto de Fusión	38
II.1.2.	Espectroscopia FT-IR	38

II.1.3.	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C)	39
II.1.4.	Espectroscopia UV	40
II.1.5.	Análisis Térmicos	41
II.1.5.1.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	41
II.1.5.2.	Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	41
II.1.6.	Difracción de Rayos-X	42
II.1.6.1.	Técnica de Muestras Policristalinas	42
II.1.6.2.	Técnica de Muestras Monocristalinas	44
	CAPÍTULO III FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	47
III.1.	LOS RAYOS-X	48
III.1.1.	Ley de Bragg	49
III.1.1.	FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA	51
III.2.1.	Estado Cristalino	51
III.2.2.	Red, Simetría y Elementos de Simetría	51
III.2.3.	Grupos Puntuales	55
	CAPÍTULO IV EL ÁCIDO MALEÁMICO	
	SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA, ANÁLISIS TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL ÁCIDO MALEÁMICO	57
IV.1.	ÁCIDO MALEÁMICO	58
IV.1.1.	Síntesis del Ácido Maleámico	58
IV.1.2.	Caracterización espectroscópica y estructural del ácido maleámico	58
IV.1.2.1.	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja del ácido maleámico	58
IV.1.2.2.	Caracterización por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear del ácido maleámico	60

IV.1.2.3.	Análisis térmico (TGA y DSC) del ácido maleámico	62
IV.1.2.4.	Análisis estructural del ácido maleámico	64
IV.1.2.4.1.	Análisis por difracción de rayos X de monocristal del ácido maleámico	65

CAPÍTULO V SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y POR DIRACCIÓN DE RAYOS X DEL DERIVADO DE COBALTO DEL ÁCIDO MALEÁMICO

		74
V.1.	Síntesis del derivado de cobalto del ácido maleámico	75
V.2.	Caracterización espectroscópica y estructural de los derivados de Cobalto del AMA (AMCoI y AMCoR)	75
V.2.1.	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja	75
V.2.2.	Caracterización por espectroscopia UV-visible	77
V.2.3.	Caracterización por espectroscopia de resonancia magnética nuclear del compuesto AMCoI	79
V.2.4.	Análisis estructural del derivado cristalino color rojo (AMCoR) del Ácido Maleámico	82
	CONCLUSIONES	96
	BIBLIOGRAFÍA	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Bloques de construcción mostrando diferentes geometrías	18
Figura I.2	Probabilidades geométricas a partir de la conectividad sustrato-receptor	19
Figura I.3	Estructura monodimensional formando un polímero de coordinación	20
Figura I.4	Modelo bidimensional del compuesto $\{[\text{Cd} (4,4'\text{-bpy})_2] (\text{NO}_3)_2\}$	20
Figura I.5	Estructura del compuesto $\{[\text{Cd} (4,4'\text{-bpy})_2] (\text{NO}_3)_2\}$	21
Figura I.6	Estructura del compuesto $[\text{Ag}(\text{TCB}) (\text{CF}_3\text{SO}_3)]$	22
Figura I.7	Proyección de la red bidimensional del compuesto $[\text{Ag}(\text{TEB}) (\text{CF}_3\text{SO}_3)]$	23
Figura I.8	Arreglo de la estructura del compuesto $\text{Ag}(\text{pypd})_2\text{-(ClO}_4\text{).CH}_2\text{Cl}_2$, mostrando la formación de un polímero de coordinación	24
Figura I.9	Proyección a lo largo del eje c de la red tridimensional del compuesto $\text{Ag}(\text{pypd})_2\text{-(ClO}_4\text{).CH}_2\text{Cl}_2$	25
Figura I.10	Enlaces de hidrógeno bifurcados	26
Figura I.11	Grupo carboxilo y sus ángulos de enlace	27
Figura I.12	Anión carboxilato estabilizado por resonancia	28
Figura I.13	Orientaciones del grupo -OH en los ácidos carboxílicos	28
Figura I.14	Dímero cíclico (a) y dímero tipo catámero (b) de un ácido carboxílico	29
Figura I.15	Diferentes arreglos del confórmero synplanar	29
Figura I.16	Confórmeros antiplanar para el arreglo tipo catámero de enlaces de hidrógeno en ácidos carboxílicos	30
Figura I.17	Algunas formas de coordinación del grupo carboxilato	31
Figura I.18	Diagrama molecular de amida	32

Figura I.19	Síntesis de amidas a partir de un ácido carboxílico y una amina	33
Figura I.20	(a) Ácido Maleámico y (b) Ácido Fumarámico	34
Figura I.21	Estructura del ácido fumarámico	35
Figura II.1	Fusiómetro Engineering LTD (modelo Electrothermal 9100)	38
Figura II.2	Espectrofotómetro IR, modelo 1600 (software IRDM	39
Figura II.3	Espectrofotómetro RMN (Bruker Avance DRX-400)	40
Figura II.4	Espectrofotómetro UV (Perkin Elmer Landa 2)	40
Figura II.5	Analizador térmico (TA Instruments modelo SDT Q600 (1500 °C))	41
Figura II.6	Difractómetro Siemens D5005	43
Figura II.7	Difractograma de polvo (<i>maleato de amonio</i>)	44
Figura II.8	Difractómetro automatizado Nicolet P3/F con detector puntual de centelleo	46
Figura III.1	Espectro Electromagnético	48
Figura III.2	Reflexión de los rayos-X para dos planos en el cristal separados por una distancia d.	50
Figura III.3	Red Cristalina del NaCl	52
Figura III.4	Las catorce redes de Bravais	53
Figura III.5	Eje de rotación de orden 2, 3 y 4	54
Figura III.6	Centro de inversión	54
Figura III.7	Plano de reflexión	55
Figura III.8	Grupos puntuales	55
Figura IV.1	Diagrama de reacción o formación del ácido maleámico	58
Figura IV.2	Espectro infrarrojo del ácido maleámico	59

Figura IV.3	Espectro de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) del ácido maleámico	60
Figura IV.4	Espectro de ^{13}C -RMN del ácido maleámico	61
Figura IV.5	(a) Termograma del ácido maleámico y (b) DSC del ácido maleámico	62
Figura IV.6	Unidad asimétrica y asignación de átomos para el AMA	66
Figura IV.7	Enlaces de hidrógeno en el AMA	69
Figura IV.8	Enlaces no convencionales de hidrógeno del AMA	71
Figura IV.9	Vista a lo largo del eje <i>a</i> del AMA	71
Figura IV.10	Proyección del AMA vista a lo largo del eje <i>b</i>	72
Figura IV.11	Celda unidad del AMA	73
Figura V.1	Espectros FTIR de: a) color negro: Ácido Maleámico, b) color azul: AMCoI y color rojo: AMCoR	76
Figura V.2	Diagrama molecular del compuesto ciclado AMCoI	76
Figura V.3	Diagrama molecular del compuesto AMCoR	77
Figura V.4	Bandas de absorción en la región de 400-1200 cm^{-1} para AMCoI	78
Figura V.5	Bandas de absorción en la región de 400-1200 cm^{-1} para AMCoR	78
Figura V.6	Espectro de ^1H -RMN del AMCoI	80
Figura V.7	Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto AMCoI	81
Figura V.8	Unidad asimétrica y asignación de átomos para el AMCoR	84
Figura V.9	Esfera de coordinación alrededor del átomo metálico en el AMCoR	89
Figura V.10	Poliedro de coordinación del átomo metálico en AMCoR	90
Figura V.11	Enlaces de hidrógeno en el AMCoR	91
Figura V.12	Vista a lo largo del eje <i>a</i> de la estructura del AMCoR	92

Figura V.13	Proyección a lo largo del eje a mostrando los poliedros de coordinación en el AMCoR	93
Figura V.14	Vista a lo largo del eje b de los poliedros de coordinación	94
Figura V.15	Celda unidad del AMCoR	95

www.bdigital.ula.ve

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III.1	Los siete sistemas cristalinos	52
Tabla IV.1	Bandas en el infrarrojo del ácido maleámico	59
Tabla IV.2	Desplazamientos químicos protónicos del ácido maleámico	60
Tabla IV.3	Desplazamientos químicos del carbono del ácido maleámico	61
Tabla IV.4	Porcentajes de pérdida de peso para cada transición	63
Tabla IV.5	Tipos de transición asociada a la pérdida de masa observada en el TGA	63
Tabla IV.6	Datos cristalográficos y condiciones para el estudio difractométrico del AMA	65
Tabla IV.7	Factores de confiabilidad obtenidos para el refinamiento del AMA	66
Tabla IV.8	Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico para los átomos diferentes al hidrógeno del AMA	67
Tabla IV.9	Parámetros de desplazamiento isotrópico para el AMA	67
Tabla IV.10	Parámetros de desplazamiento isotrópico y posición de los átomos de hidrógeno para el AMA	68
Tabla IV.11	Distancias (Angstrom) de los enlaces para el AMA	68
Tabla IV.12	Ángulos de enlaces para el AMA	69
Tabla IV.13	Geometría de las posibles interacciones de hidrógeno en el AMA	70
Tabla V.1	Desplazamientos químicos protónicos del AMCoI	80
Tabla V.2	Desplazamientos químicos de los carbonos en el AMCoI	81
Tabla V.4	Datos cristalográficos y condiciones para el estudio difractométrico del AMCoR	83

Tabla V.5	Datos obtenidos en el refinamiento de la estructura del AMCoR	84
Tabla V.6	Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico para los átomos diferentes al hidrógeno del AMCoR	85
Tabla V.7	Parámetros de desplazamiento anisotrópicos para el AMCoR	86
Tabla V.8	Parámetros de desplazamientos isotrópicos y posición de los átomos de hidrógeno para el AMCoR	86
Tabla V.9	Distancias de los enlaces (Angstrom) para el AMCoR	87
Tabla V.10	Ángulos de enlaces para el AMCoR	88
Tabla V.11	Geometría de las interacciones de hidrógeno del derivado de cobalto del AMCoR	89

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

www.bdigital.ula.ve

I.1.- INTRODUCCIÓN

Después de muchos años los químicos centraron su atención casi de forma exclusiva en el estudio de las interacciones entre átomos, con la idea de obtener nuevas moléculas, hace relativamente poco tiempo comenzó a adquirir interés el estudio de las interacciones moleculares no covalentes y con ello apareció un nuevo campo denominado Química Supramolecular.

La Química Supramolecular es una rama interdisciplinaria de la ciencia que abarca las características químicas, físicas y biológicas de especies químicas de mayor complejidad que las de las propias moléculas que se mantienen unidas entre sí y que están organizadas por medio de interacciones de unión no covalentes [Desiraju, G. 1995]. Esta área de la ciencia, relativamente joven se ha definido, conceptualizado y estructurado dentro de un sistema coherente en lo referente al diseño, síntesis y estudio estructural de moléculas conectadas por uniones no covalentes. Sus raíces se encuentran en la Química Orgánica, en los procedimientos sintéticos de construcción molecular, en la Química de Coordinación, en la Química Física, en la Bioquímica y procesos biológicos y en los estudios teóricos experimentales haciendo énfasis en la utilización de fuerzas moleculares “débiles”. Su origen puede datar en los trabajos pioneros de Jean-Marie Lehn, quien sobre el año 1969 inició sus investigaciones en compuestos de inclusión y criptandos sobre la base de la idea del “reconocimiento molecular” [Lehn J. M. 1995].

A lo largo de los últimos años, el uso de iones metálicos y determinados ligandos orgánicos han mostrado ser muy útiles en el diseño de nuevas moléculas de determinadas formas regulares y de tamaños que alcanzan con facilidad la escala nanoscópica. En este caso, los cationes metálicos pueden actuar coordinándose a diferentes tipos de ligandos para generar una variedad de arquitecturas finitas e infinitas, de distinta dimensionalidad: mono, bi y tridimensionales, dependiendo de la geometría e índice de coordinación del metal (Figura I.1.). Para lograr preparar tales especies necesitamos disponer de dos tipos de “bloques de construcción”:

- Substratos: iones metálicos o compuestos de coordinación con posiciones lábiles y geometrías bien definidas.
- Receptores: ligandos diseñados con geometría y número de posiciones de enlace adecuados, capaces de coordinar al sustrato.

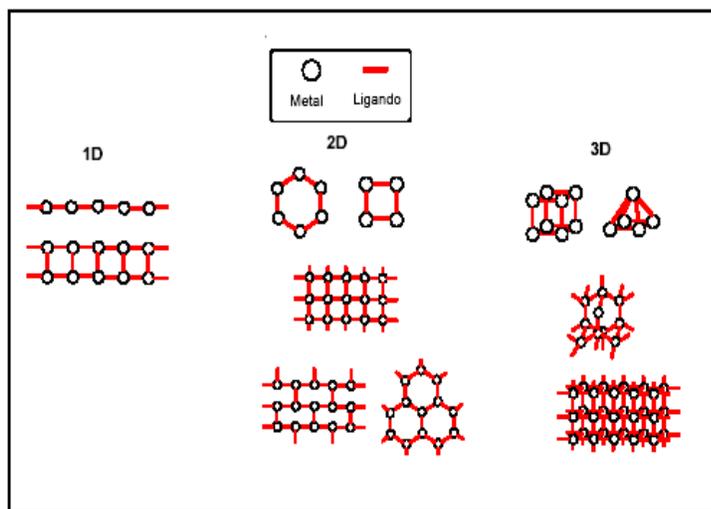


Figura I.1. Bloques de construcción mostrando diferentes geometrías

Por lo tanto, sobre la base de consideraciones químicas y geométricas del receptor y del sustrato, la unión de estos originaría supramoléculas de determinadas características con potenciales aplicaciones, permitiendo de esta forma obtener un objetivo dirigido [Haiduc I. et al. 1999]. Dado que estas moléculas pueden actuar tanto en disolución como en estado sólido, la síntesis artificial de supramoléculas mediante autoensamblaje presenta grandes ventajas respecto a las síntesis tradicionales: i) es un método altamente convergente que reduce el número de pasos de síntesis respecto a los métodos tradicionales; ii) es rápido y de fácil formación del producto final dado que las interacciones no covalentes se establecen rápidamente; y iii) el equilibrio entre producto y reactivos hace que el producto final no contenga defectos y suele originar altos rendimientos. La Figura I.2 muestra un esquema sencillo de las posibles redes supramoleculares infinitas que se podrían obtener en función de la conectividad del sustrato. A continuación veremos algunos ejemplos representativos de las topologías más sencillas que presentan este tipo de supramoléculas:

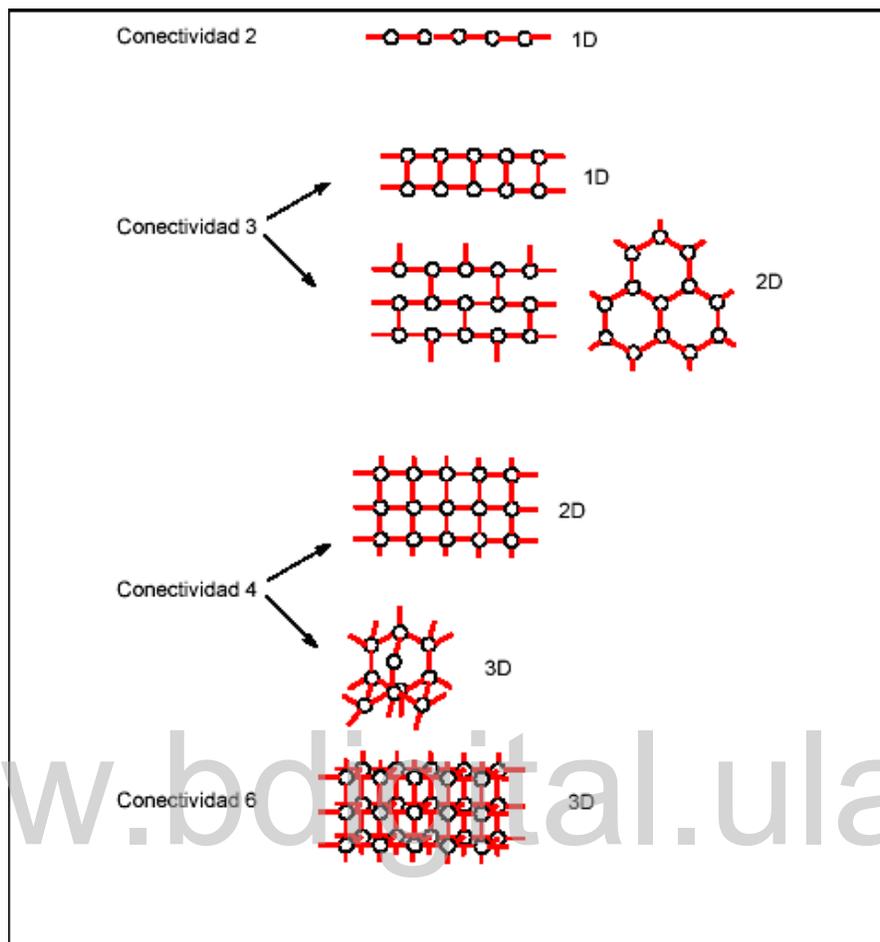


Figura I.2. Probabilidades geométricas a partir de la conectividad substrato-receptor

Moléculas monodimensionales

Este tipo de moléculas se consigue ensamblando dos subunidades lineales. El autoreconocimiento del catión Ag^+ y el receptor piracina conduce a la formación de una cadena polimérica monodimensional (Figura I.3.) [Zaworotko M. et al.1998.]

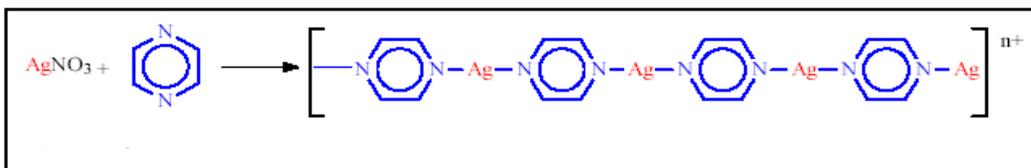


Figura I.3. Estructura monodimensional formando un polímero de coordinación

Moléculas bidimensionales

Un ejemplo lo constituye el producto obtenido por reacción entre $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y la 4,4'-bpy (bipiridina) representada como una línea de color azul en la Figura I.4.

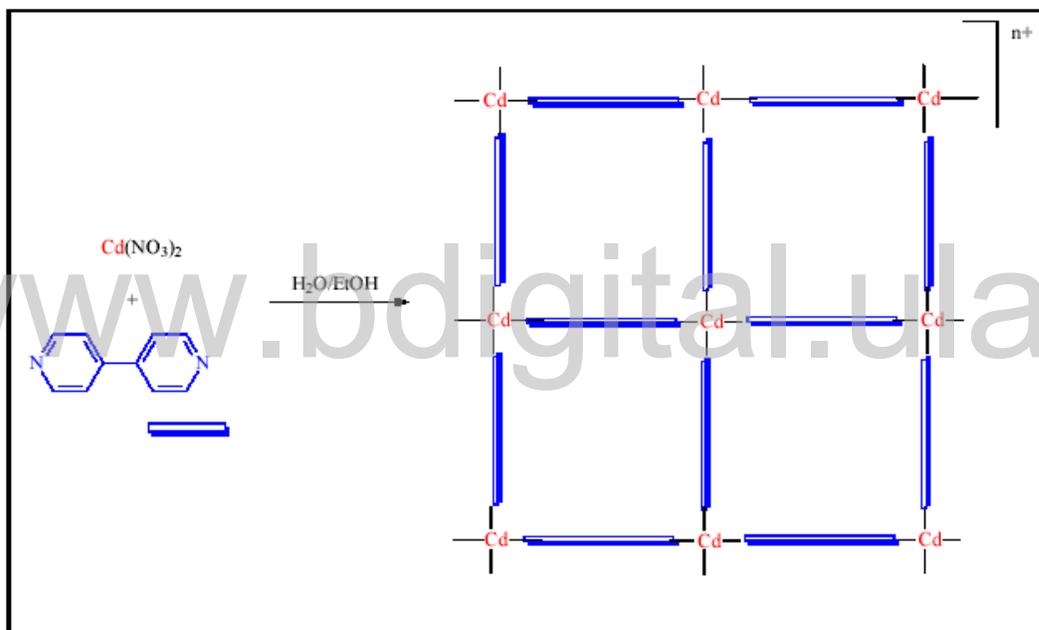


Figura I.4. Modelo bidimensional del compuesto $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}$

La estructura del compuesto obtenido consiste en láminas que presentan huecos cuadrados y que se encuentran apiladas entre sí con una separación de 6.30 \AA , de forma semejante a como se disponen las láminas en el grafito. La red que se obtiene se puede definir como de “bloques de cubos” y es capaz de encapsular compuestos aromáticos tales como el orto-dibromobenceno, orto-diclorobenceno y los dos monohaluros derivados de estos con alta selectividad. Parece que las moléculas huéspedes (el sustrato) presentan interacción π con

las moléculas de bipyridina que son los anfitriones (ligando) que forman la red (Figura I.5.). Por otra parte, la existencia de la cavidad indicada hace posible que el compuesto actúe como catalizador de la cianosililación de aldehídos [Fujita M. et al. 1994]

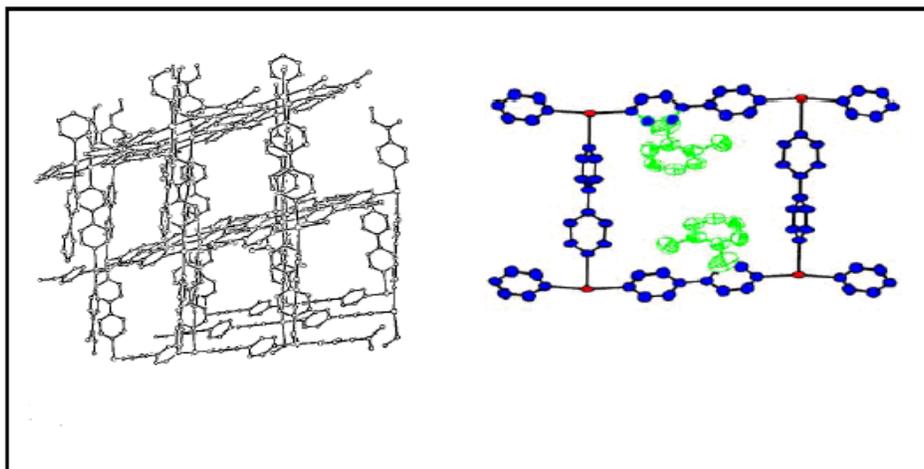


Figura I.5. Estructura del compuesto $\{[Cd(4,4'\text{-bpy})_2](NO_3)_2\}$

Otro ejemplo es cuando se usan ligandos trigonales rígidos coordinados a iones metálicos de geometría trigonal, originando la formación de una red bidimensional hexagonal. Así, ensamblando el receptor tritópico 1,3,5-tricianobenceno (TCB) con $Ag(CF_3SO_3)$ se forma un compuesto con una red trigonal tipo “panal” (Figura I.6.) donde cada $Ag(I)$ se encuentra enlazado a tres receptores a través del grupo ciano y a un anión triflato (trifluorometanosulfonato, $CF_3SO_3^-$) débilmente coordinado. Cada lámina está separada 3.55 \AA en una secuencia de apilamiento ABCABC... La red muestra una cavidad de unos 10 \AA . El ión triflato se encuentra ocupando los huecos entre láminas adyacentes. Por lo tanto la red no presenta canales abiertos. Sin embargo, una reacción análoga pero donde se utiliza como receptor tris (4-etinilbenzonitrilo) benceno (TEB) conduce a la formación de una red semejante y homeotípica con la de $LaPtSi$ (un compuesto de idénticas características geométricas donde se reemplaza al ión de Ag por Pt) [Klupp, K. et al, 1982] y en el cual se generan muchos espacios libres que se rellenan por mutua interpenetración de seis redes planas. La interpenetración entre redes es un hecho común en

este tipo de compuestos y condiciona la aparición de huecos y canales en las estructuras, y por lo tanto la porosidad del material. Las láminas que se forman en LaPtSi se encuentran apiladas con una distancia interplanar de 3.3 Å, existiendo un apilamiento de los anillos aromáticos.

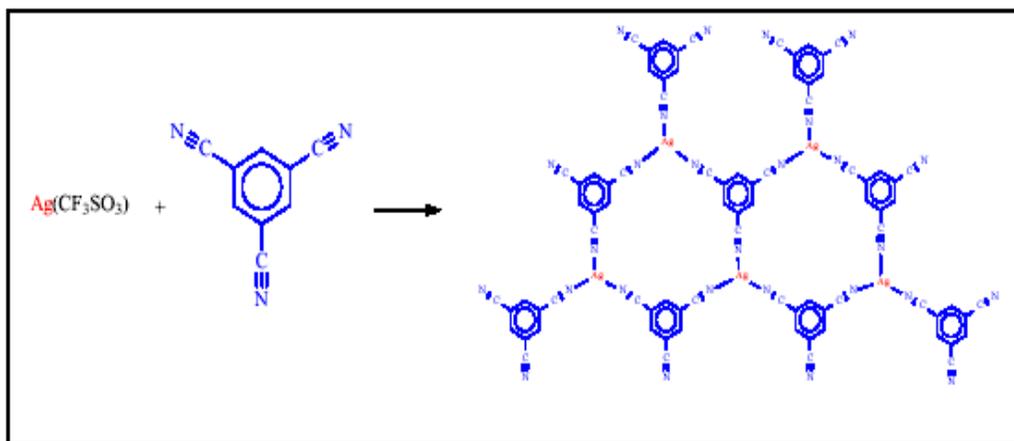


Figura I.6. Estructura del compuesto [Ag(TCB) (CF₃SO₃)]

No obstante, en el compuesto generado con el uso de TEB y Ag⁺ se genera un canal de 15 Å de diámetro donde se localizan moléculas de disolvente (benceno) originando así una estructura porosa (Figura I.7.). La porosidad del material queda de manifiesto al intercambiar el benceno por benceno deuterado sin disolución del compuesto y sin deformación de la red. Este tipo de materiales que genera canales o huecos internos como los de las zeolitas se han denominado “zeolitas artificiales” [Gardner G. et al, 1995].

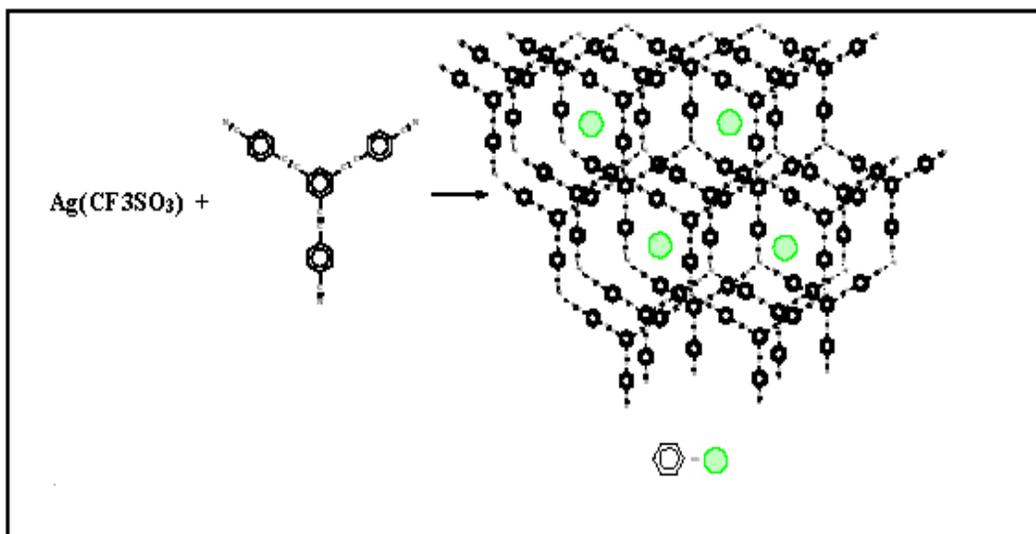


Figura I.7. Proyección de la red bidimensional del compuesto $[\text{Ag}(\text{TEB})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$

Moléculas tridimensionales

Dos de las estructuras tipo más frecuentes son: adamantano y NaCl. Las redes tridimensionales supramoleculares tipo adamantano se generan, por ejemplo, con cationes de conectividad 4 que presentan coordinación tetraédrica como Cu (I), Cd(II), Zn(II), etc, y receptores lineales del tipo 4,4'-bpy.

Un compuesto que presenta una red tipo NaCl se obtiene por reacción de $\text{Zn}(\text{SiF}_6)_2$ y 4,4'-bipiridina. En una primera etapa se genera el compuesto $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SiF}_6)]$ de estructura laminar semejante al representado en la Figura I.8, el cual por deshidratación genera el compuesto $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{SiF}_6)]$ que presenta una red tipo NaCl no interpenetrada, donde los grupos SiF_6 actúan de puente entre las láminas.

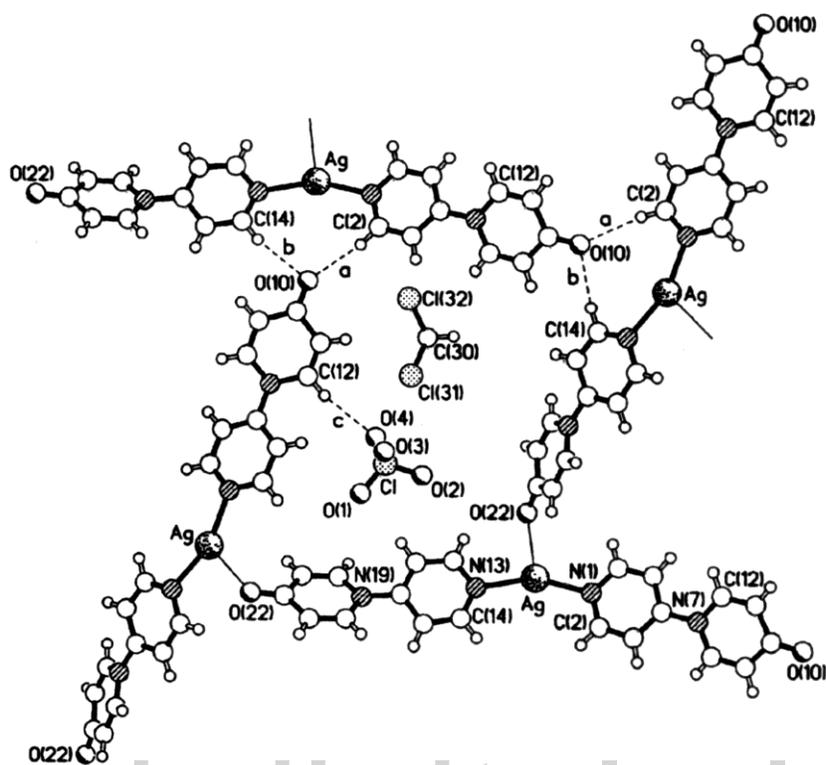


Figura I.8. Arreglo de la estructura del compuesto $\text{Ag}(\text{pypd})_2-(\text{ClO}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, mostrando la formación de un polímero de coordinación

Resulta también posible generar polímeros tridimensionales haciendo uso de otro tipo de fuerzas, tales como interacciones π - π , entre otras, que permitan unir por ejemplo láminas bidimensionales. Este hecho queda bien representado por el producto de reacción entre el receptor 1-(4'-piridil) piridin-4-ona (pypd) y el substrato perclorato de plata [Goodgame D. M. L., et al. 2002]. El compuesto generado por autoensamblaje (Figura I.9.) presenta al catión $\text{Ag}(\text{I})$ enlazado a dos átomos de N del pypd, así como a un átomo de nitrógeno del mismo receptor, por lo tanto en una geometría no lineal. El pypd se encuentra de dos formas distintas en el cristal, en parte de estos ligandos el oxígeno de la piridona se encuentra coordinando al átomo de plata, y en otros actuando como aceptor de dos enlaces de hidrógeno $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Por otra parte, las láminas se encuentran apiladas de manera que las

distancias entre los átomos de plata de láminas adyacentes varía entre 11.9 y 14.1 Å. La red tridimensional porosa (Figura I.9.) se forma gracias a: (i) la existencia de interacciones π - π debidas al apilamiento de los ligandos pypd; (ii) enlaces largos Ag-O (2.99 Å); (iii) interacciones π entre Ag(I) y los anillos piridilo del pypd de láminas adyacentes.

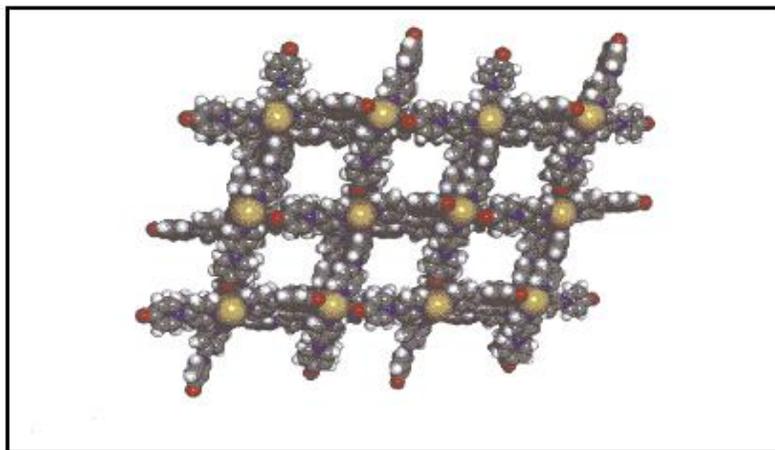


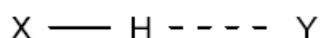
Figura I.9. Proyección a lo largo del eje c de la red tridimensional del compuesto $\text{Ag}(\text{pypd})_2 \cdot (\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Otra de las fuerzas atractivas débiles, usadas predominantemente en el diseño de materiales cristalinos es el enlace de hidrógeno, debido principalmente a que es altamente direccional y de abundancia en compuestos orgánicos.

I.2. El enlace de Hidrógeno

A mediados de 1949 Pauling postuló a partir del estudio de la molécula de hielo que el enlace de hidrógeno tiene un carácter iónico parcial de 39%, tomando en cuenta la diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el hidrógeno [Pauling, L., 1948]. El enlace de hidrógeno generalmente se establece entre el hidrógeno y dos átomos más electronegativos que él, por ejemplo, C, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br y I; siendo esta su definición clásica. Adicionalmente En 1960, Pimentel y McClellan [Pimentel, G.C,

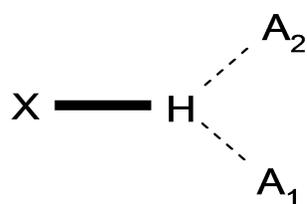
McClellan, A.L., 1960] proveen una definición más amplia del enlace de hidrógeno, que dice: “Un enlace de hidrógeno existe entre un grupo funcional X-H y un átomo o grupo de átomos Y que se encuentren en la misma molécula o en moléculas diferentes cuando: a) se tenga la evidencia de la formación del enlace de hidrógeno (asociación o coordinación) y b) este nuevo enlace acopla específicamente al grupo X-H y al Y involucrando al átomo de hidrógeno enlazado directamente a X. En otras palabras, este enlace existe sí un átomo de hidrógeno está enlazado a dos o más átomos”. Esta definición es la situación que surge cuando un grupo entero de tres o más átomos adoptan la siguiente configuración:



Los enlaces de hidrógeno han sido clasificados de acuerdo a su topología como intramolecular, intermolecular o bifurcado y en base a su energía de enlace, como débiles a muy fuertes [Gilli, et al. 1992].

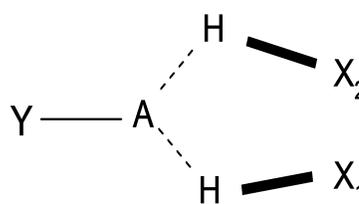
Según su topología:

- Intramolecular: Entre los átomos de una misma molécula
- Intermolecular: Entre los átomos de moléculas diferentes.
- Bifurcados: Los enlaces de hidrógeno bifurcado se forman al haber dos grupos aceptores A_1 y A_2 que pueden interactuar con el H de un grupo X-H, éste hidrógeno puede enlazarse a la vez a más de un grupo aceptor A; y se le llama donador bifurcado (Figura I.10. (a)). Cuando los H de dos grupos X-H se enlazan al átomo A de de otro grupo Y-A se denomina aceptor bifurcado (Figura I.10.(b))



(a)

Donador bifurcado



(b)

Aceptor bifurcado

Figura I.10. Enlaces de hidrógeno bifurcados

La presencia de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares se presentan en una gran variedad de compuestos moleculares, entre ellos los ácidos carboxílicos y sus derivados, presentándose en diferentes conformaciones en las estructuras de esos materiales, lo que hace de los ácidos carboxílicos un llamativo bloque de construcción en síntesis de compuestos supramoleculares.

I.3. Ácidos Carboxílicos.

El interés que se ha venido mostrando durante años sobre el comportamiento que presentan los ácidos carboxílicos (RCOOH) conlleva a que los mismos sean ampliamente utilizados en procesos industriales y en síntesis de una gran variedad de reacciones, esto debido a las propiedades que presentan estos ácidos orgánicos, originándose principalmente de la estructura del grupo carboxilo. Un grupo carboxilo tiene un doble enlace con el oxígeno, el carbonilo, (-C=O), y un grupo oxidrilo (-OH), unido directamente al átomo de carbono. Estos grupos y el grupo R se distribuyen simétricamente en un plano alrededor del átomo de carbono central (Figura I.1.).

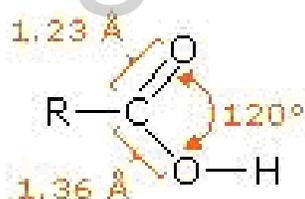


Figura I.11. Grupo carboxilo y sus ángulos de enlace

Puesto que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el átomo de carbono, cada enlace carbono-oxígeno en el grupo carboxilo es polar. Cada átomo de oxígeno tiene una carga parcialmente negativa y el átomo de carbono tiene una carga parcialmente positiva. Cuando el ácido carboxílico dona un ión hidrógeno, produce un anión estabilizado por resonancia, el cual se denomina anión carboxilato; la estabilidad del anión se manifiesta en la acidez de los ácidos orgánicos. En solventes polares tales como el agua, los ácidos carboxílicos se disocian en un protón y en un anión carboxilato; aunque el efecto inductivo

del grupo carbonilo estimula la pérdida de un protón del grupo -OH , el factor más decisivo que produce la acidez de los ácidos carboxílicos es la deslocalización de la carga en el anión carboxilato. La disposición del orbital π del anión carboxilato es mucho más estable que el anión alilo porque su carga está distribuida sobre dos átomos electronegativos (-O^-) [Rojas L. 2002], a esta distribución de cargas la llamamos resonancia y se produce cuando se deslocalizan los electrones de una molécula. Si una molécula presenta resonancia, el enlace real dentro de dicha molécula se representa mejor por el promedio de todas las estructuras de resonancia. Para el anión carboxilato, la mejor representación es la siguiente (Figura I.12.):

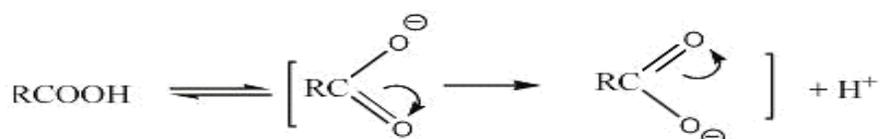


Figura I.12. Anión carboxilato estabilizado por resonancia

El grupo -OH en un ácido carboxílico puede adoptar dos orientaciones *synplanar* y *antiplanar* (Figura I.13.) [Leiserowitz, 1976].

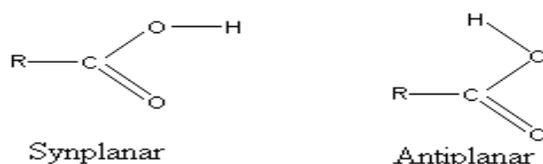


Figura I.13. Orientaciones del grupo -OH en los ácidos carboxílicos

Las moléculas de los ácidos carboxílicos pueden arreglarse para formar enlaces de hidrógeno (Figura I.14.) formando dímeros cíclicos y de estructura abierta (catámero), el cual se encuentra con menor frecuencia. En el arreglo catámero cada grupo carboxilo está enlazado a dos de sus vecinos vía enlace $\text{O-H}\cdots\text{O}$ (carbonilo) y las moléculas de ácidos carboxílicos se relacionan con las otras, en el cristal, por simetría espacial.

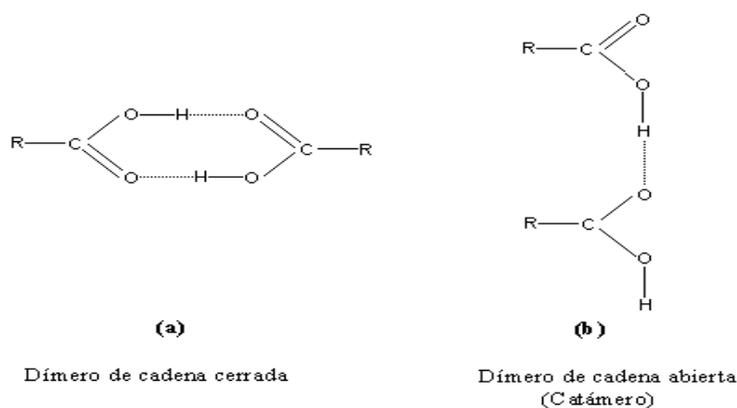


Figura I.14. Dímero cíclico (a) y dímero tipo catámero (b) de un ácido carboxílico

El arreglo catámero se puede construir mediante el empleo de los dos conformeros $O=C-O-H$ syn y antiplanar. Asumiendo la conformación synplanar, se puede formular tres modos de empaquetamiento a través de enlaces de hidrógeno como se muestra en la (Figura I.15.).

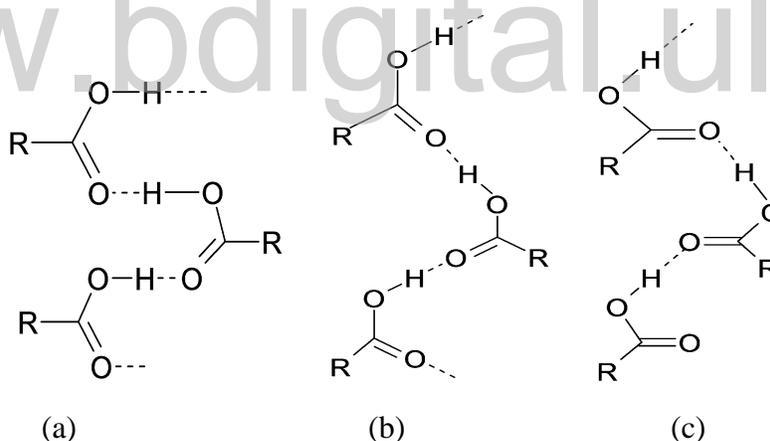


Figura I.15. Diferentes arreglos del conformero synplanar

Mientras que si se usa la conformación antiplanar se sugieren dos arreglos, como se muestra en la Figura I.16 (a) el enlace $O-H \cdots O=C$ es colineal con los siguientes motivos mientras que en la Figura I.16 (b), el ángulo $C=O \cdots O$ es variable. Sin embargo estos motivos no han sido encontrados en reportes de estructuras de ácidos carboxílicos debido presumiblemente al arreglo desfavorecido del conformero antiplanar.

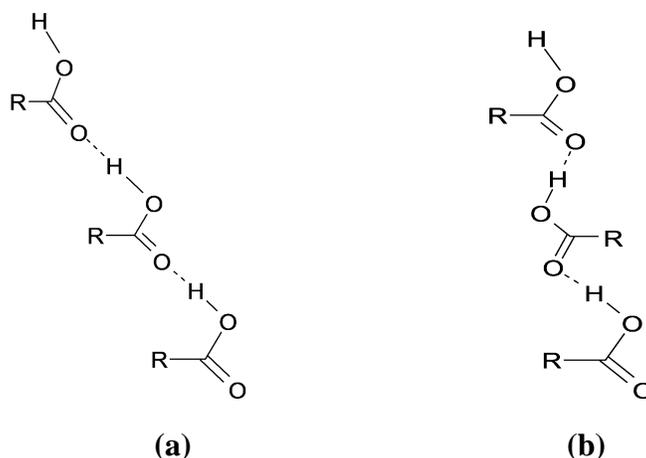


Figura I.16. Confórmeros antiplanar para el arreglo tipo catámero de enlaces de hidrógeno en ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos reaccionan con facilidad, para formar derivados metálicos,

I.4. Carboxilatos Metálicos

Existen varios métodos para preparar derivados metálicos [Mehrotra y Bohra, 1983], algunos de ellos se nombran a continuación:

1

- El método de **precipitación**, que utiliza sales metálicas poco solubles en agua que se mezclan en proporciones estequiométricas con el ácido, para producir el carboxilato metálico.
- El método de **reacciones en medios no acuosos** utilizados para sintetizar carboxilatos metálicos poco electropositivos, debido a que estas sales son capaces de hidrolizarse en medio acuoso.
- El método de **fusión** donde un óxido, carbonato ó hidróxido metálico se funde o se somete a reflujo con el ácido carboxílico en proporciones molares apropiadas, obteniéndose así el carboxilato metálico.

Los derivados metálicos de los ácidos carboxílicos, también conocidos como carboxilatos metálicos, no escapan del interés para los químicos, debido a que son utilizados en muchas aplicaciones en la industria farmacéutica, de jabones, para preparar cemento, entre otras. A pesar de que estos compuestos han sido utilizados por muchos años siguen despertando interés debido a que los derivados metálicos de los ácidos carboxílicos se pueden preparar fácilmente, son precursores en síntesis de compuestos organometálicos, metalorgánicos y generalmente presentan interesantes patrones de reactividad y modos de coordinación del anión carboxilato (RCOO^-) a centros metálicos dependiendo de las características del ión metálico. Los carboxilatos metálicos pueden clasificarse, de acuerdo al tipo de interacción en forma iónica, como ligando unidentado, en forma de quelato simétrico y asimétrico, así como también pueden presentar diversas formas de coordinación como ligando puente (Figura I.17.) [Mehrota, et al.1983].

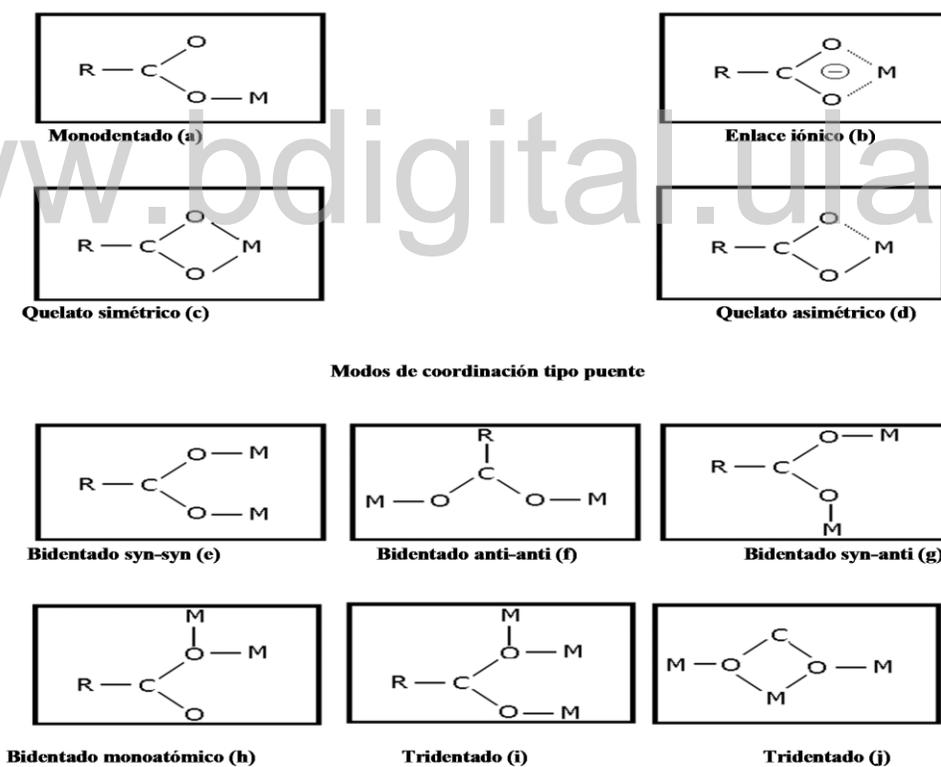


Figura I.17. Algunas formas de coordinación del grupo carboxilato

La versatilidad del ligando carboxilato es bien conocida [Baughman, 1974]. Algunos ejemplos típicos de cada uno de estos grupos han sido establecidos y estudiados por métodos de difracción de rayos-X, espectroscopia FT-IR y medidas magnéticas, encontrándose algunas tendencias o diferencias a nivel estructural para cada tipo de carboxilato.

Por otra parte se conoce que otro de los derivados de los ácidos carboxílicos son las amidas, las cuáles al igual que el grupo carboxilato puede ser usada como un grupo de construcción en el diseño de materiales supramoleculares con características deseadas. En un grupo amido, el nitrógeno (N) presenta un par de electrones libres capaz de formar enlaces y reaccionar con centros metálicos, lo cual hace de una amida otro motivo interesante en la ingeniería de cristales.

I.5. Las Amidas

Una amida es un compuesto orgánico cuyo grupo funcional es del tipo $RCONR'R''$ (Figura I.18.)

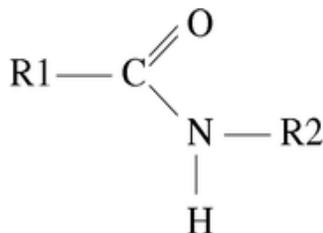


Figura I.18. Diagrama molecular de amida

Puede ser formada por la sustitución del grupo $-\text{OH}$ del ácido carboxílico, por un grupo $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ó $-\text{NRR}'$ (llamado grupo amino) (Figura I.19.): [Morrison R. and Boyd, 1966].



Figura I.19. Síntesis de amidas a partir de un ácido carboxílico y una amina

También pueden obtenerse como derivados del amoníaco, al hacerlo reaccionar con ésteres, con una amina primaria o con una amina secundaria por sustitución de un hidrógeno por un radical ácido, dando lugar a una amida primaria, secundaria o terciaria, respectivamente.

Todas las amidas primarias, excepto la primera de la serie, son sólidas a temperatura ambiente y sus puntos de ebullición son elevados, más altos que los de los ácidos correspondientes; Los puntos de fusión y de ebullición de las amidas secundarias son bastante menores, debido principalmente al impedimento estérico del radical unido al nitrógeno. Mientras que, las amidas terciarias (sin enlaces **N-H**) no pueden asociarse, por lo que son líquidos normales, con puntos de fusión y de ebullición de acuerdo con su peso molecular. Las amidas líquidas, en especial la N,N-dimetilformamida y la N-metilpirrolidinona [<http://es.wikipedia.org/wiki/N,N-Dimetilformamida>] presentan excelentes propiedades disolventes debido a la facultad del átomo de oxígeno de la función amida de formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas y por su fuerte polaridad.

Debido a su cristalinidad y a sus puntos de fusión característicos, las amidas se utilizan en la identificación de los ácidos carboxílicos, previa conversión del ácido en su amida. Se cree que el grupo amido -CONH- es un híbrido de resonancia, esta resonancia provocada por la electronegatividad del grupo acilo (RCO-), explica el hecho de que las amidas no sean básicas (el amoníaco y las aminas lo son), al quedar el átomo de nitrógeno incapacitado para coordinar protones. Por otra parte las amidas secundarias son ligeramente ácidas. La función amida se encuentra muy difundida en la naturaleza, como en el caso de las moléculas de las proteínas y en las poliamidas cuyas propiedades vienen determinadas en parte por la característica polar del grupo amido.

Un compuesto químico que contiene la función amida así como la función ácida es el ácido maleámico (Z)-4-Amino-4-oxo-2-butenóico (C₄H₅NO₃) (AMA). Esto sugiere la

posibilidad de preparar gran variedad de materiales químicos de tipo supramolecular debido a la presencia de éstos dos bloques de construcción. También es posible preparar derivados metálicos del AMA y/o cocristales.

I.6. El Ácido Maleámico

EL ácido maleámico (AMA) es un sólido orgánico, soluble en agua, con actividad óptica y un comportamiento anfótero. Este puede encontrarse como dos confórmeros: *cis* y *trans* con respecto a los grupos carbonilos, denominados ácido maleámico y ácido fumarámico respectivamente (Figura I.20.).



Figura I.20. (a). Ácido Maleámico y (b). Ácido Fumarámico.

La presencia de tres grupos funcionales (amida, carboxilato y olefina) en la estructura del ácido maleámico le confiere características especiales y varias posibilidades de formación de complejos metálicos y/o polímeros de coordinación con diferentes morfologías. Las interacciones intermoleculares e intramoleculares entre las funciones ácidas y básicas, jugarían un papel importante en las propiedades físicas y químicas de estos nuevos materiales.

Una revisión detallada en la base de datos de monocristal Cambridge Structural Database (CSD) y de muestras policristalinas CDD Powder Diffraction File indican que no existen reportes de la estructura del ácido maleámico ni de sus derivados metálicos. Sólo se reporta la estructura del confórmero *trans* (el ácido fumarámico) y gran cantidad de derivados orgánicos del AMA.

La estructura del ácido fumarámico ya reportada [V. Benghiat et al 1972], muestra que este cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1$ con parámetros de red $a = 7.367(1) \text{ \AA}$, $b = 9.041(1) \text{ \AA}$, $c = 3.742(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.39(1)^\circ$, ver Figura I.21.

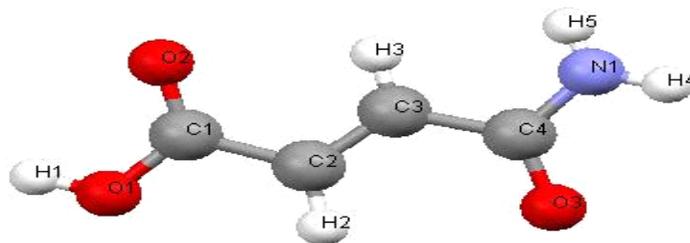


Figura I.21. Estructura del ácido fumarámico

I.7. JUSTIFICACIÓN

Debido a la presencia en el ácido maleámico de tres grupos funcionales altamente reactivos; el grupo carboxilato, un enlace tipo π y el grupo amido, éste posee alta probabilidad de generar empaquetamientos cristalográficos con diversos motivos de interacciones, intra e intermoleculares. Por otra parte, la ausencia de la estructura cristalina del ácido maleámico y de sus derivados metálicos, hace interesante estudiar estructuralmente el AMA y preparar el derivado metálico de cobalto, con el fin de hacer el estudio estructural del mismo.

I.8. OBJETIVOS

I.8.1. Objetivo General:

Caracterizar por técnicas espectroscópicas, análisis térmicos y por difracción de rayos-X el ácido maleámico (AMA) y su derivado de cobalto.

I.8.2. Objetivos Específicos:

- Cristalizar el ácido maleámico y determinar su estructura por espectroscopía FTIR, RMN y por Difracción de Rayos X.
- Sintetizar el complejo de cobalto del AMA partiendo del ácido maleámico y el carbonato de cobalto.

- Caracterizar los compuestos de partida y los obtenidos a través de espectroscopía FT-IR, UV, RMN (^1H y ^{13}C) y análisis térmico (TGA y DSC).
- Determinar, la estructura cristalina del complejo de cobalto mediante difracción de rayos-X de monocristal.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

www.bdigital.ula.ve

II.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.1.1. Punto de Fusión

El punto de fusión de los compuestos sólidos se tomaron utilizando el fusiómetro Engineering LTD, modelo Electrothermal 9100 (Figura II.1.), ubicado en el laboratorio de docencia de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.



Figura II.1. Fusiómetro Engineering LTD (modelo Electrothermal 9100)

II.1.2. Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal uso ha sido la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presenta espectros complejos en el infrarrojo medio con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones. En efecto, en muchos casos, el espectro infrarrojo medio de un compuesto orgánico, proporciona una huella única con unas características que se distinguen fácilmente de los modelos de absorción del resto de compuestos; sólo los isómeros ópticos absorben exactamente de la misma forma [Skoog A. et al, 2001].

En un espectro IR se muestran absorciones específicas y características de grupos funcionales, ya que se miden los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética, y estos movimientos vibratorios dependen de la masa de los átomos que forman un enlace dado y de la

naturaleza del enlace entre sí.

La caracterización de cada material se comenzará con un espectro infrarrojo, tomado en la zona del infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) y en pastillas de KBr comprimidas a presión no mayor de 1000 Kg/cm^2 . Para este experimento se utilizará el espectrofotómetro FT-IR PERKIN ELMER modelo 1600 (software IRDM) del Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Figura II.2).



Figura II.2. Espectrofotómetro IR, modelo 1600 (software IRDM)

II.1.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz . En este proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de electrones exteriores. Se debe colocar el analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción.

Se tomarán los espectros de RMN de los materiales con el fin de observar los picos de absorción en la muestra, los cuales nos indica la presencia de cada uno de los protones o de los carbonos unidos a los átomos de la estructura del compuesto.

Los espectros de RMN (^1H y ^{13}C) se tomarán en un equipo Bruker Avance DRX-400, del Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Figura II.3).



Figura II.3. Espectrofotómetro RMN (Bruker Avance DRX-400)

II.1.4. Espectroscopia UV

En espectroscopia de absorción molecular ultravioleta y visible se observan absorptividades molares (ϵ) que van desde cero hasta un máximo de orden de 10^5 . Para un pico particular, la magnitud de ϵ depende de la sección transversal de captura de las especies y de la probabilidad de que tenga lugar una transición al absorber energía.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio. La espectroscopia de absorción molecular es, por tanto, válida para identificar grupos funcionales en una molécula. Utilizaremos espectros UV para corroborar que existe una relación entre la energía y el tipo de ligando o ligandos que se encuentran coordinando al centro metálico en el producto. Los espectros de UV se tomarán en un equipo Perkin Elmer Landa 2, del laboratorio de análisis orgánico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Figura II.4).



Figura II.4. Espectrofotómetro UV (Perkin Elmer Landa 2)

II.1.5. Análisis Térmicos

II.1.5.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

II.1.5.2. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Con esta técnica se observarán si es preciso, endotermas y exotermas de descomposición de los materiales.

Los análisis se llevarán a cabo en un analizador térmico Marca TA Instruments modelo SDT Q600 (Figura II.5), ubicado en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.



Figura II.5. Analizador térmico (TA Instruments modelo SDT Q600 (1500 °C))

II.1.6. Difracción de Rayos-X

En el análisis estructural, las técnicas de difracción de rayos-X se clasifican dependiendo del tipo de muestra a analizar, ya sean monocristales (cristal único) o agregados policristalinos.

II.1.6.1. Técnica de Muestras Policristalinas

La difracción de rayos-X en muestras policristalinas se fundamenta en dos condiciones básicas: hacer incidir un haz monocromático de rayos-X sobre una muestra constituida por un polvo o agregado de monocristales orientados al azar. En el registro de patrones de difracción son usados dos tipos de sistemas de detección: el fotográfico, llamado comúnmente *cámara de polvo* o simplemente *cámara*; y el electrónico, llamado *difractómetro de polvo* o *difractómetro de muestras policristalinas*. Esta técnica está limitada a una dimensión, aunque complementa la difracción de monocristal, así como también es útil cuando no es posible obtener un cristal único. La aplicación más común de esta técnica es la identificación de los componentes de cierto agregado policristalino, tanto de forma cualitativa como cuantitativa.

En el análisis de muestras policristalinas se utiliza el difractómetro automatizado Siemens D5005 (Figura II.6), con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), ubicado en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes y los programas correspondientes DicVol 06 y NBS*AIDS.



Figura II.6. Difractómetro Siemens D5005

En general, la información obtenida de un patrón de difracción, ver Figura II.7, se extrae a partir de la posición de los máximos, de la intensidad de los mismos y de la forma de los máximos de difracción.

- La posición de los máximos de difracción están relacionados con los parámetros de la celda unidad (a , b , c , α , β y γ), tipo de red y sistema cristalino al cual pertenece el material.
- La intensidad de los picos (que depende de la densidad electrónica,) depende de cada átomo en particular.
- La forma de los máximos de difracción se relaciona con la estructura microcristalina del material.

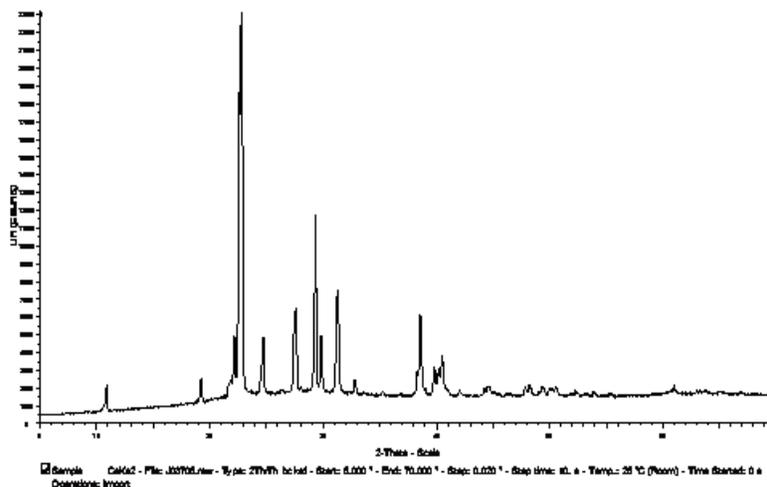


Figura II.7. Difractograma de polvo (*maleato de amonio*)

II.1.6.2. Técnica de Muestras Monocristalinas

Para el estudio de difracción de rayos-X por la técnica de monocristal normalmente se realiza un examen óptico previo, para seleccionar un cristal que presente tamaño adecuado, buena calidad, sin fisuras, conglomerados ó incrustaciones de materiales extraños entre otros, debido a que los datos a obtener dependerán de la calidad del cristal.

Los cristales a utilizar luego de la síntesis se aíslan y se dejan secar a temperatura ambiente. Luego se seleccionan cuidadosamente con un microscopio óptico con luz polarizada NIKON, tomando en cuenta que los cristales no tengan ningún defecto y que extingan la luz sistemáticamente, al ser rotados, cada 90°. El cristal seleccionado se adhiere, por medio de una mezcla de pegamento epoxí (SOLDIMIX) a una fibra de vidrio PyrexTM de unos 10mm de largo, soportado en una cabeza goniométrica. La toma de datos cristalográficos determinará en forma definitiva la calidad del cristal mediante el patrón de difracción del cristal. Se emplea un difractómetro de cuatro círculos RIGAKU AFC7S del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), con radiación de Mo K_α ($\lambda = 0,71073\text{Å}$), monocromatizada por un cristal de grafito y equipado con un detector de área Mercury-CCD Saturn. Este tipo de detector permite el registro simultáneo de varias reflexiones y adicionalmente posee mayor sensibilidad que el detector convencional (ver Figura II.8).

En el proceso de determinación y refinamiento estructural del material se calculan los parámetros de celda, simetría y coordenadas atómicas a través de programas como, Shelx-S, Shelx-L contenidos en el paquete cristalográfico SHELX-2002. Con esta información y utilizando el programa PLATON-03 [Spek, 2007], se determinan distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, planos moleculares, entre otros. Finalmente la representación gráfica de la estructura de los compuestos se realiza mediante el programa DIAMOND 2.0 [Brandenburg, 2007].

Una forma de corroborar que la estructura determinada está en concordancia con la estructura real del cristal se logra utilizando los índices de confiabilidad R_1 , wR^2 y S los cuales deben tener valores bajos. R_1 está definido como:

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum F_o}$$

donde F_o es el factor de estructura observado y F_c el valor de estructura calculado. Dichos valores dependerán de la calidad del cristal. Los valores de R_1 5 % indican una alta concordancia entre el método estructural propuesto y la estructura real. El factor wR^2 basado en F^2 , se encuentra relacionado con el refinamiento y el cuadrado del factor de la estructura definido por la ecuación:

$$wR^2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum |F_o|} \right\}^{1/2}$$

Otro parámetro que evalúa la calidad del ajuste obtenido es el llamado “ajuste de bondad”, el cual se puede calcular por medio de la expresión:

$$GooF = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{n - p} \right\}^{1/2}$$

Donde n es el número de reflexiones independientes y p es igual al número de parámetros definidos.



Figura II.8. Difractómetro automatizado Nicolet P3/F con detector puntual de centelleo

La estructura se considera determinada de manera adecuada cuando el valor de R está por debajo de 0,05 el de wR^2 tres veces el valor de $R1$, y el parámetro S tiene un valor igual o cercano a la unidad.

Los datos de intensidad de cada muestra se tomarán en el difractómetro automatizado Nicolet P3/F con detector puntual de centelleo del laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes. El análisis de estos datos de intensidad se hará empleando paquetes cristalográficos, particularmente el SHELX-2000 [Sheldrick, G.]. Con el programa SHELXS se generará el modelo inicial y con la aplicación del programa SHELXL se realizará el refinamiento de dicho modelo. De esta manera se obtendrá la estructura cristalina de los materiales sintetizados. Para la representación gráfica de las estructuras cristalinas y moleculares se utilizará el programa DIAMOND 2.0. [Brandenburg, K., 2001].

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

III.1. LOS RAYOS-X

Los rayos-X fueron descubiertos por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen de forma accidental en 1895, quien posteriormente recibió el premio Nobel en física en 1901. Los resultados de sus experimentos sentaron las bases en tres áreas fundamentales basadas en el uso de los rayos-X: la radiología, la cristalografía y la fluorescencia de rayos-X. El descubrimiento de los rayos-X revolucionó el antiguo campo de la cristalografía, que hasta entonces había estudiado la morfología de los minerales. [<http://www.astromia.com/glosario/rayosx.htm>, 2008].

Los rayos-X son radiaciones electrónicas de longitud de onda corta, en el rango de 1 a 100 Å, como se muestra en la Figura III.1, producidas por la desaceleración de electrones de alta energía que pueden ser difractados por cristales ya que su longitud de onda son del mismo orden de magnitud que las dimensiones del espaciamiento de su enrejado cristalino.

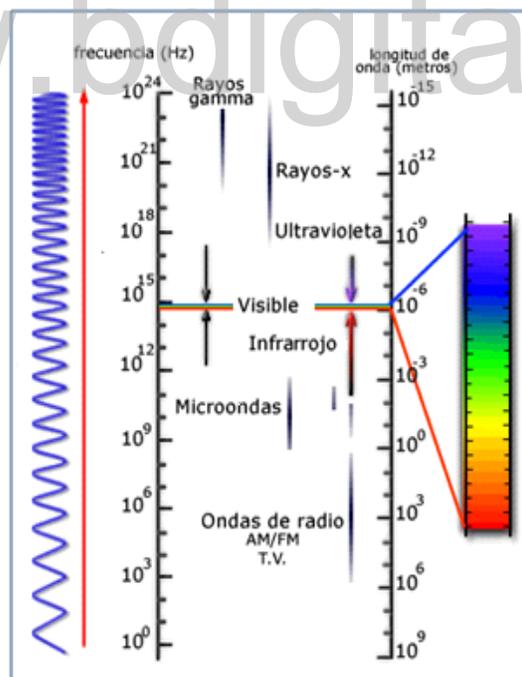


Figura III.1. Espectro Electromagnético

La emisión de rayos-X se lleva a cabo con una frecuencia que corresponde exactamente al

salto de energía concreto que necesita un electrón excitado para volver a su estado inicial conocida como radiación característica. Las radiaciones características más importantes en Cristalografía de rayos-X son las llamadas líneas K-alpha (K), donde los electrones descienden a la capa más interior del átomo. [<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia>, 2008].

III.1.1. Ley de Bragg

Para el análisis del espectro de rayos-X se utilizan normalmente cristales como medio dispersivo de las radiaciones con distintas longitudes de onda. Estos cristales están tallados paralelamente a una familia de planos cristalográficos, sobre los que incide la radiación y cuyo espaciado es exactamente conocido. En estas condiciones las radiaciones con distintas longitudes de onda se difractan en el cristal para valores únicos del ángulo de incidencia de acuerdo a la Ley de Bragg. El cristal actúa como un monocromador seleccionando las radiaciones de un haz complejo incidente, según el ángulo de incidencia que se establezca experimentalmente. Los cristales reciben el nombre de analizadores o monocromadores, siendo por su función, los componentes más importantes del espectrómetro de rayos X. [Polonio, J. B. 1981].

La difracción de rayos X por los cristales es, esencialmente, un proceso de dispersión coherente en virtud del cual los rayos dispersos por cada átomo se refuerzan mutuamente en determinadas direcciones del espacio las cuales son precisamente, aquellas en las que los rayos dispersos están en fase y producen interferencias constructivas de ondas. Esto ocurre cuando la diferencia entre los caminos recorridos por cada una de ellas es un múltiplo entero de la longitud de onda. En un cristal, dada la ordenación regular de sus átomos en el espacio, las ondas dispersas por los mismos presentan relaciones de fase definidas, posibilitando que en determinadas direcciones se refuercen mutuamente y que se anulen en otras por encontrarse en oposición de fases [Polonio, J. B. 1981].

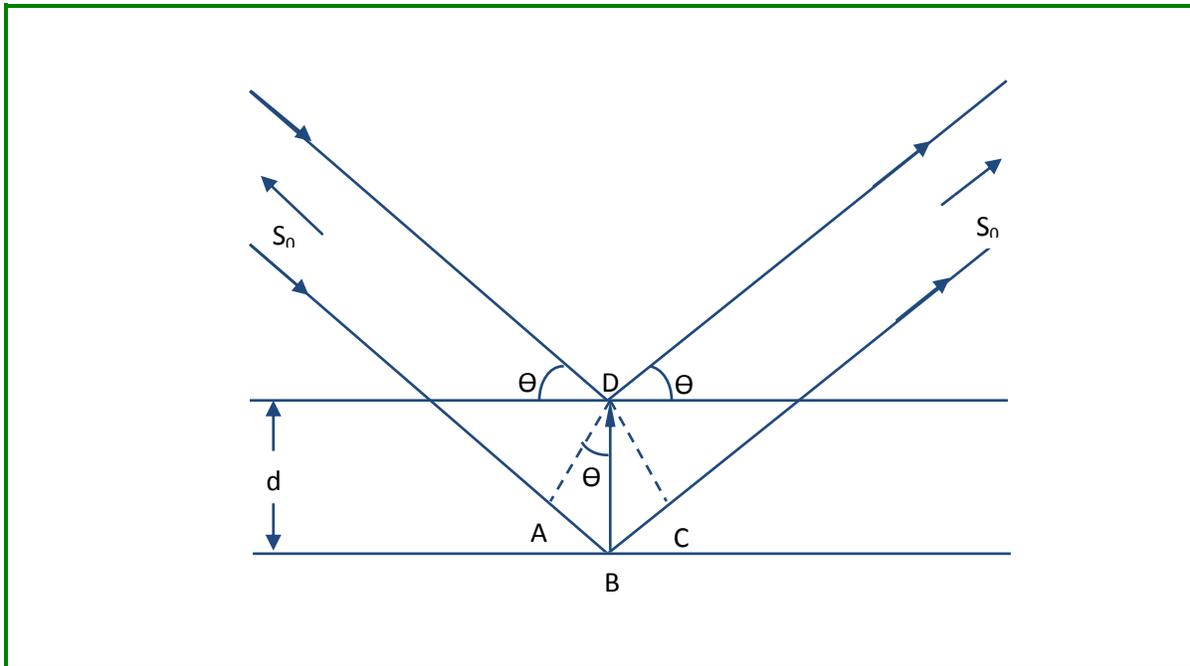


Figura III.2. Reflexión de los rayos-X para dos planos en el cristal separados por una distancia d .

La ecuación conocida como la Ley de Bragg [Giacovazzo, H. L. et al 1992], expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producirse el fenómeno de la difracción en los planos paralelos sucesivos de un cristal. En la Figura III.2, la Ley de Bragg puede verificarse en una familia de planos, cuyos átomos se encuentran ordenados en forma bidimensional y separados por una distancia interplanar d , sobre los que incide una radiación de ondas monocromáticas, S_0 , constituidas por rayos paralelos de longitud de onda λ , con un ángulo de incidencia y reflexión representado por θ , los cuales se encuentran completamente en fase, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde n debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda, lo que implica que ocurre una interferencia constructiva entre los rayos dispersos entre los distintos planos paralelos.

III.2. FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA

III.2.1. Estado Cristalino

Los materiales en el estado cristalino son sólidos de estructura reticular presentando formas geométricas características. Si carece de forma geométrica natural y de estructura interna regular, el cuerpo es un sólido amorfo. Ambos sólidos comparten algunas propiedades como: la forma fija, el volumen definido y la rigidez.

El sólido cristalino, se caracteriza por un ordenamiento periódico tridimensional de átomos, iones o moléculas que están unidos por enlaces atómicos. Dicho ordenamiento depende de varios factores como la naturaleza de los enlaces que unen a los átomos, iones o moléculas, la densidad y el tamaño, las condiciones de cristalización, la existencia o no de interacciones magnéticas y la presencia de átomos extraños. Los materiales cristalinos presentan muchas propiedades tanto físicas como químicas cuyos valores dependen de la dirección específica en que se realizan, estos son llamados materiales anisótropos. Por ejemplo, las magnitudes que caracterizan la dureza, conductividad térmica y eléctrica, elasticidad, difracción de rayos X, velocidad de crecimiento, entre otros y varían según la dirección en que se observen.

III.2.2. Red, Simetría y Elementos de Simetría

Al especificar el arreglo de las unidades básicas que forman un cristal se introduce un concepto meramente imaginario pero útil al ser considerado como un sistema de coordenadas, el concepto de red. La red, Figura III.3, es una ordenación infinita de puntos o nudos, en una, dos o tres direcciones del espacio; matemáticamente se define como el conjunto de puntos al final de los vectores $ua + vb + wc$ donde u , v y w son enteros positivos, negativos o cero y a , b y c son tres vectores no coplanares.

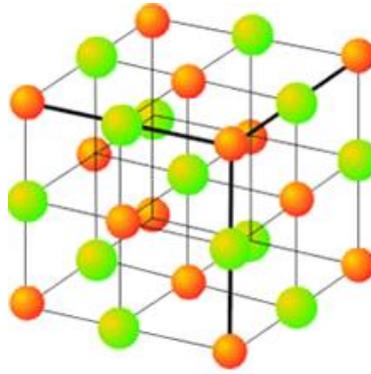


Figura III.3. Red Cristalina del NaCl

Las redes tridimensionales pueden definirse conociendo la magnitud de los tres vectores no coplanares a , b y c y los ángulos que forman entre ellos α , β y γ (denominados parámetros de celda) que definen el tamaño y la forma de la celda unidad.

Una clasificación frecuente del estado sólido se ha establecido usando únicamente los ejes de rotación en la celda unidad, conduciendo a los 7 sistemas cristalinos básicos; Triclínico, Monoclínico, Ortorrómbico, Tetragonal, Hexagonal, Trigonal y Cúbico, en la Tabla III.1 se observan dichos sistemas y las relaciones entre sus parámetros.

Tabla III.1. Los siete sistemas cristalinos

<i>SISTEMA</i>	<i>RELACIONES ENTRE LOS PARÁMETROS</i>	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A mediados del siglo XIX Auguste Bravais demostró que todas las redes tridimensionales posibles pueden clasificarse en base a su simetría, en 14 tipos de redes, llamadas

posteriormente redes de Bravais como se muestran en la Figura III.4., entre las cuales se distinguen cinco tipos de redes posibles, P, C, I, F, y R.

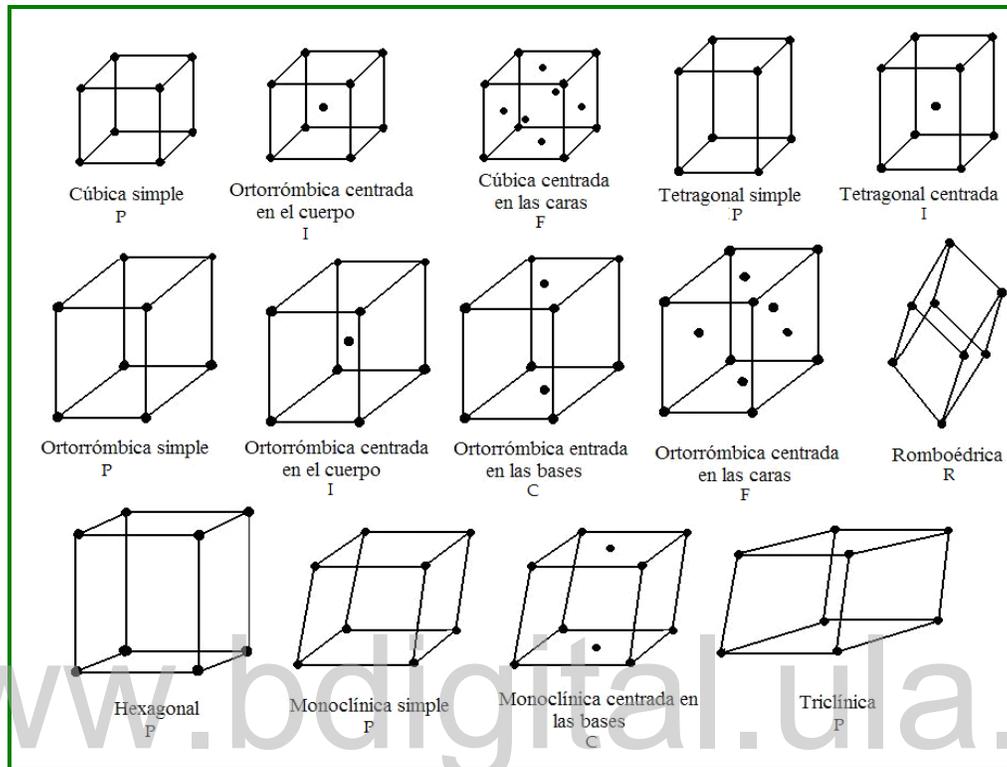


Figura III.4. Las catorce redes de Bravais

Se conoce como simetría a la regularidad que se observa en la disposición de los objetos o de sus partes en el plano o en el espacio [Flint. E., 1966].

Existe un conjunto de movimientos geométricos denominados operaciones de simetría donde dos figuras idénticas entre sí pueden hacerse coincidir una con la otra. En la figura simétrica, se pueden hacer coincidir sus partes. La forma geométrica que caracteriza una operación de simetría se denomina elemento de simetría. Toda operación de simetría está localizada en el objeto en un punto, en una línea o en un plano y cuando un conjunto de elementos de simetría interactúan en un cuerpo finito es denominado elementos de simetría puntual.

Los elementos de simetría puntual son:

- **Eje de rotación (R):**

Este elemento deja al objeto coincidiendo consigo mismo luego de una rotación de $360/R$ grados en el sentido contrario de las agujas del reloj (con $R = 1, 2, 3, 4$ ó 6), alrededor del punto o eje de rotación. (Ver Figura III.5)

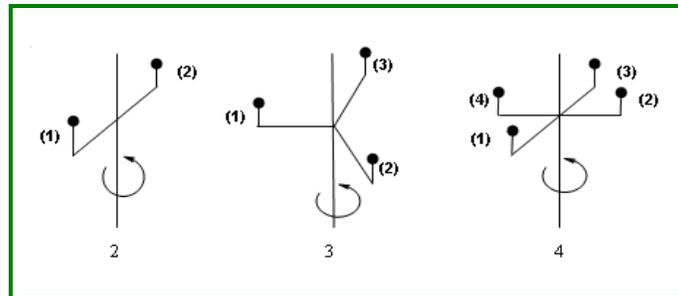


Figura III.5. Eje de rotación de orden 2, 3 y 4

- **Ejes de rotación inversión \bar{R} :**

Este elemento equivale a una rotación de $360^\circ/R$ en el sentido contrario a las agujas del reloj, seguido de una inversión a través del origen. (Ver Figura III.6)

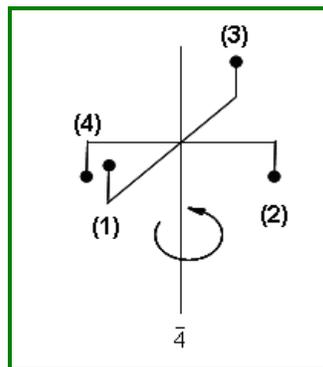


Figura III.6. Centro de inversión

- **Plano de reflexión (m) :**

Este elemento corresponde a una reflexión a través de un plano. Este elemento es

equivalente a un eje de rotación inversión de orden 2. (Ver Figura III.7.)

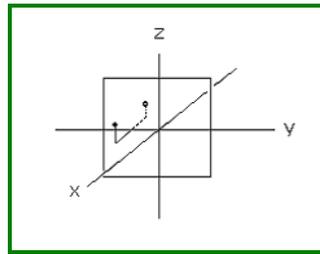


Figura III.7. Plano de reflexión

III.2.3. Grupos Puntuales

Existe un conjunto de elementos de simetría que poseen los cristales, los cuales describen la simetría de un cristal. Este conjunto de elementos es llamado grupo puntual. Al grupo de elementos de simetría que operan alrededor de un punto del objeto que permanece inmóvil se le denomina Grupo Puntual. Al combinar los elementos de simetría puntuales: ejes de rotación propia e impropia, plano de reflexión y centros de inversión, se producen los 32 grupos puntuales o clases cristalinas, ver Figura III.8.

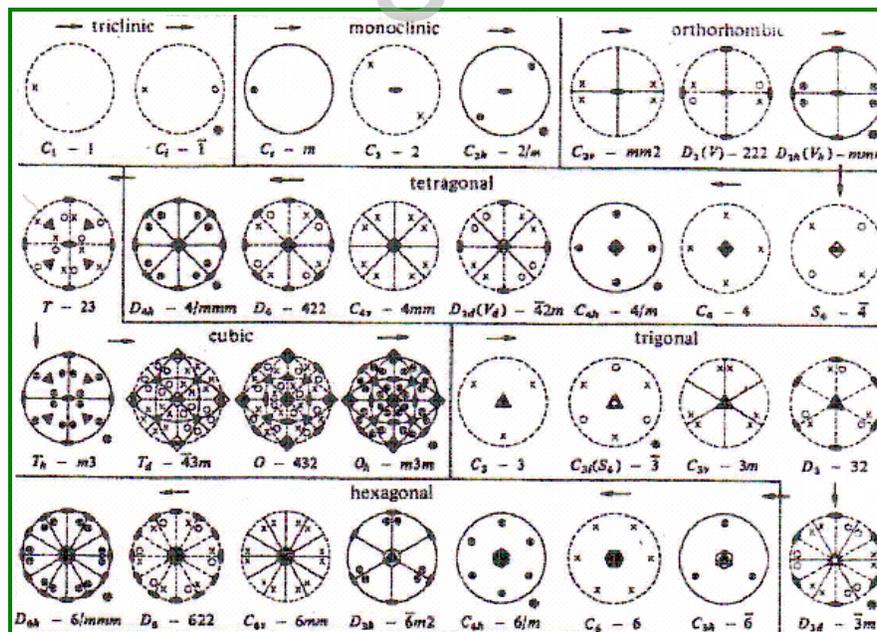


Figura III.8. Grupos puntuales

De estas 32 clases sólo 11 poseen centro de inversión, es decir, son centrosimétricos y son denominados Grupo de Laue.

Al existir ejes de rotación de orden 1, 2, 3,4 y 6 en una celda unitaria, dichos ejes asignan ciertas restricciones a la geometría de tal manera que pertenecen a la misma clase de simetría cristalina y se describen por el mismo tipo de celda. Cualquier cristal debe crecer en alguno de estos 32 grupos puntuales.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO IV

EL ÁCIDO MALEÁMICO

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA, ANÁLISIS
TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL ÁCIDO
MALEÁMICO.**

IV.1. ÁCIDO MALEAMICO

IV.1.1. Síntesis del ácido maleámico.

La preparación [The Merck Index 5529] del ácido maleámico (AMA) se realizó en el Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias. La reacción se realizó bajo una campana. En un matraz se colocó anhídrido maléico (1 mol, 2 g) en 50 mL de dioxano. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación continua, y burbujeo de amoníaco por un periodo de ½ hora; observándose la aparición de un sólido blanco en el mismo instante que se da inicio a la reacción; al finalizar, la misma se filtró por gravedad. La Figura IV.1 muestra el diagrama de la reacción.

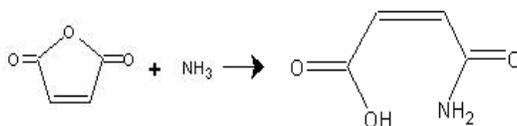


Figura IV.1. Diagrama de reacción o formación del ácido maleámico

Luego de obtenido el material, se disolvió en acetato de etilo caliente, se filtró y se dejó a evaporación lenta del solvente, hasta la obtención de cristales de óptima calidad para ser estudiado por difracción de rayos-X.

IV.1.2. Caracterización espectroscópica y estructural del ácido maleámico [Keyla Yopez , 2014]

IV.1.2.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja del ácido maleámico.

El espectro se tomó en pastillas de KBr. La Figura IV.2 muestra el espectro infrarrojo del ácido maleámico.

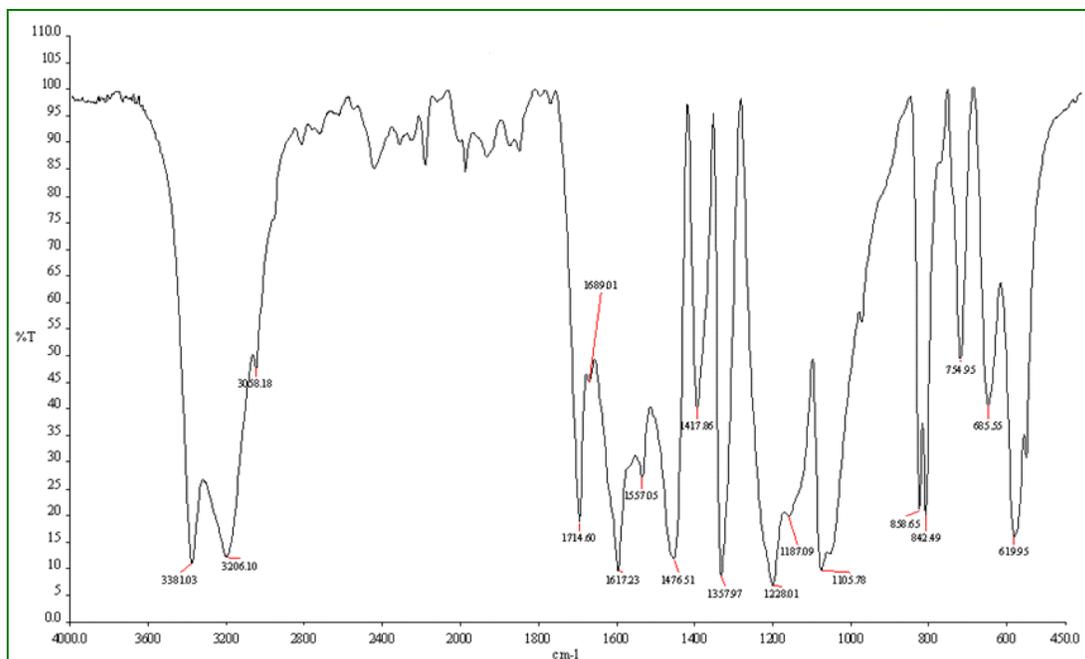


Figura IV.2. Espectro infrarrojo del ácido maleámico

La Tabla IV.1 muestra la descripción de las bandas en el infrarrojo del ácido maleámico.

Tabla IV.1. Bandas en el infrarrojo del ácido maleámico.

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
3500-3300	Banda ancha Est. OH de ácido (Solapada)
3381,03	Est. N-H asimétrico de amida
3206,10	Est. N-H simétrico de amida
3058,10	Est. C-H sp ² (cis)
1714,60	Est. C=O de ácido
1689,01	Est. C=O de amida
1600-1640	Flexión C-N-H de amida
1600	C=C (solapado)
1397,57	Flexión C-O-H de ácido
1228,01	Est. C-O
858,65	Flexión C-H sp ² (cis)

La comparación con el espectro reportado muestra que efectivamente se trata del ácido maleámico, por lo que se procede a su determinación estructural.

IV.1.2.2. Caracterización por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear del ácido maleámico.

^1H -RMN y ^{13}C -RMN

Para la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear ^1H -RMN (Figura IV.3) y ^{13}C -RMN (Figura IV.4) del ácido maleámico los espectros se realizaron usando dimetilsulfóxido (DMS) como solvente. En las Tablas IV.2 y IV.3 se presentan los desplazamientos químicos observados en los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

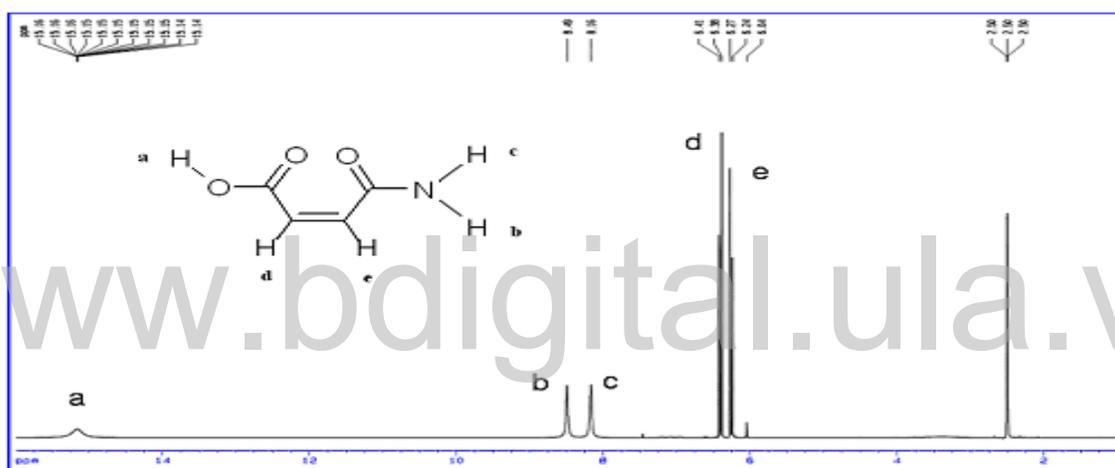


Figura IV.3. Espectro de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) del ácido maleámico

Tabla IV.2. Desplazamientos químicos protónicos del ácido maleámico.

Bandas	a	b (c)	c (b)	D	e
Desplazamiento químico (ppm)	15,20	8,49	8,16	6,42	6,30
Asignación	O-H, del grupo ácido	N-H, más alejado del C=O	N-H, más cerca C=O	=C-H, más cercano al COOH	=C-H, más alejado al COOH

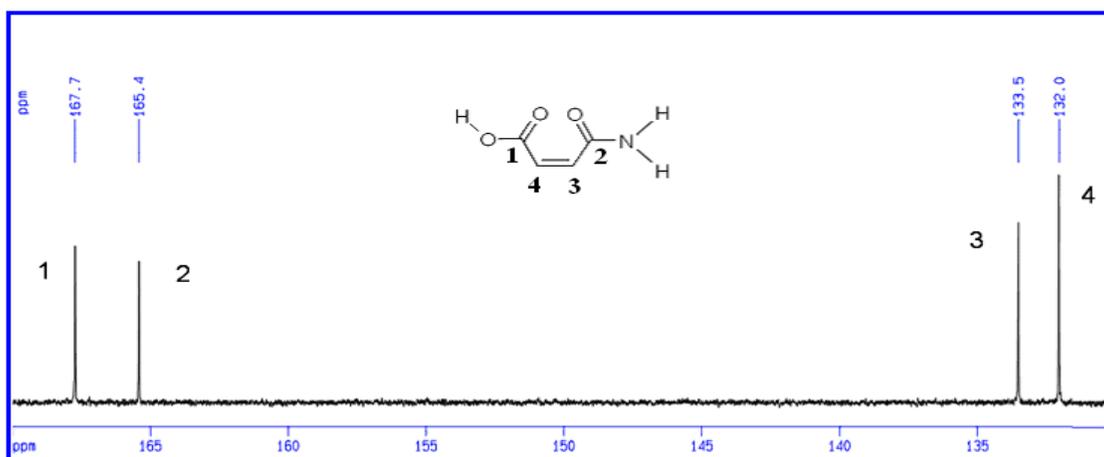


FIGURA IV.4. Espectro de ¹³C-RMN del ácido maleámico

Tabla IV.3. Desplazamientos químicos del carbono del ácido maleámico.

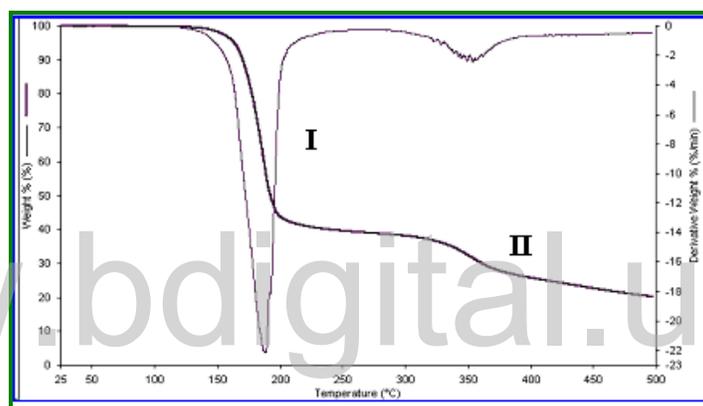
Bandas	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
1	167,7	C=O, del grupo ácido
2	165,4	C=O, del grupo amido
3	133,5	C, vecino del grupo amido
4	132,0	C, más cercano al COOH

El espectro protónico muestra una banda (singlete) a 15,20 ppm que corresponde al protón del ácido, el cual se desplaza a campo más bajo debido a la interacción con los oxígenos vecinos, formando un posible puente de hidrógeno. Las dos señales a 8,46 (b) y 8,16 (c) ppm se asocian a los protones del grupo amino, sin embargo estos se intercambian de tal forma que en algún momento la señal asociada al protón b, puede deberse al protón c y viceversa. Los dos dobletes en 6,40 (d) y 6,30 (e) ppm se deben a los acoplamiento de los protones del grupo C=C. Por su parte, el espectro de ¹³C-RMN muestra cuatro señales

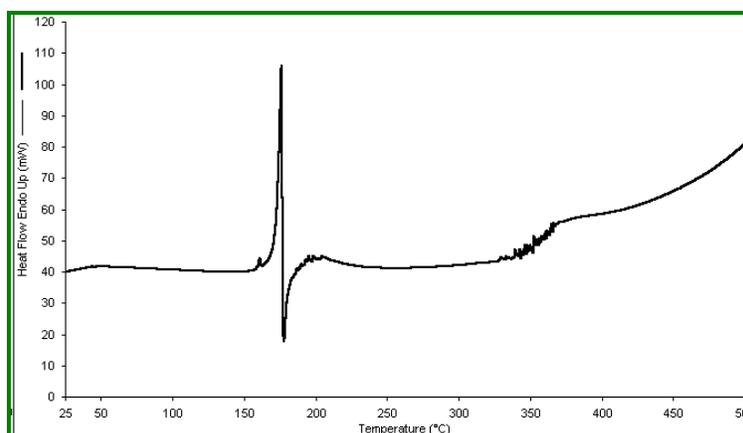
debido a cuatro átomos de carbono no equivalentes. Las señales en 167,7 y 165,4 ppm corresponden a los carbonos de los grupos ácido (1) y amido (2) respectivamente. Las señales en 133,5 (3) y 132.0 (4) corresponden a los carbonos vecinos al grupo amido y ácido respectivamente.

IV.1.2.3. Análisis térmico (TGA y DSC) del ácido maleámico.

Los termogramas (Figura IV.5 (a) TGA, y (b) DSC del ácido maleámico se midieron bajo las siguientes condiciones: una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, desde 25 °C hasta 500°C para el TGA y el DSC. Ambos se realizaron bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL por minuto.



(a)



(b)

Figura IV.5 (a) Termograma del ácido maleámico y (b) DSC del ácido maleámico

La Tabla IV.4 muestra los porcentajes de pérdida de masa asociada a cada etapa. Por otra parte la Tabla IV.5 muestra los tipos de transición que ocurren durante el calentamiento de la muestra.

Tabla IV.4. Porcentajes de pérdida de peso para cada transición

TRANSICIÓN	I	II
Temperatura donde ocurre la transición (°C)	187	355
% de pérdida de peso observada	61	17

Tabla IV.5. Tipos de transición asociada a la pérdida de masa observada en el TGA

TRANSICIÓN	I	II	III
Temperatura donde ocurre la transición (°C)	175	177	355
Tipo de transición	Endotérmica	Exotérmica	Exotérmica

El análisis termogravimétrico (TGA) presenta dos transiciones como se observa en la Figura IV.5 (a) la primera presenta una pérdida de masa de 61 % con respecto a la masa total. La segunda transición muestra una pérdida de masa de 17 % del peso total de la muestra. El termograma sólo permite observar el porcentaje de pérdida de masa pero no puede discriminar que tipo de proceso puede estar ocurriendo en el material. Para esto se recurre al análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC). El análisis de DSC muestra que en la primera pérdida de masa revelada por el TGA pueden estar ocurriendo dos procesos, esto es debido a que se observan tanto cambios endotérmicos como exotérmicos (ver Figura IV.5. (b)) normalmente las transiciones endotérmicas se presentan en procesos de sublimación, fusión entre otros y transiciones exotérmicas se pueden relacionar con

descomposición del material, de tal manera que para el ácido maleámico se observa una endoterma seguida de una exoterma, lo cual se corresponde con el punto de fusión seguido de una descomposición inmediata del material.

IV.1.2.4. Análisis estructural del ácido maleámico.

La síntesis del AMA dio cristales de buen tamaño, los cuales se examinaron bajo un microscopio óptico NIKON provisto de un accesorio de luz polarizada, de donde se escogió un cristal que poseía las características adecuadas para ser estudiado por difracción de rayos-X en monocristal.

La toma de datos de intensidad se realizó en el difractómetro Rigaku AFC7S del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

En la Tabla IV.6 se resume las condiciones de la toma de datos, así como los parámetros de la celda unidad.

www.bdigital.ula.ve

IV.1.2.4.1. Análisis por difracción de rayos X de monocristal del ácido maleámico.

Tabla IV.6. Datos cristalográficos y condiciones para el estudio difractométrico del AMA

Fórmula Química	C₄H₅NO₃
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/m (No 11)
<i>a</i> (Å)	5.622(5)
<i>b</i> (Å)	6.313(5)
<i>c</i> (Å)	7.341(7)
α	90
β	107.12(2)
Γ	90
V (Å³)	249.0(4)
Peso Fórmula / uma	115.09
Coefficiente de absorción, μ/mm^{-1}	0.134
<i>F</i> (000)	120
<i>Z</i>	2
Densidad calculada (g.cm-3)	1.535
Difractómetro	Rigaku AFC7S
Radiación	MoKα
Longitud de onda	0.71070 Å
Rango 2 Θ	2.9 \leq 2Θ \leq 28.1
Min. Y Máx. Índices (h, k, l)	-6 \leq h \leq 5, -7 \leq k \leq 7, -9 \leq l \leq 9
Nº de reflexiones recolectadas	2712
Nº de reflexiones únicas	542 (R_{int.}= 0.062)

Tabla IV.7. Factores de confiabilidad obtenidos para el refinamiento del AMA

Determinación	SHELXS-02. Métodos Directos
Refinamiento	SHELXL-02. Mínimos Cuadrados
Nº Datos/ Nº Parámetros	542, 53
R_1	0.0596
wR_2	0.2139
S	1.18
Densidad electrónica residual máxima, $\Delta\rho_{Max} / e\text{\AA}^{-3}$	0.32
Densidad electrónica residual mínima, $\Delta\rho_{Min} / e\text{\AA}^{-3}$	-0.26

En la Figura IV.6 se muestra la unidad asimétrica y la asignación de los átomos para el AMA

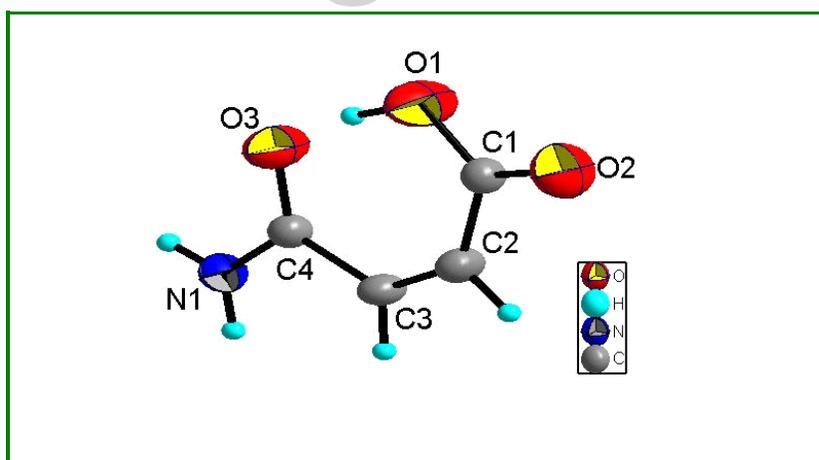


Figura IV.6. Unidad asimétrica y asignación de átomos para el AMA

La Figura IV.6 muestra la unidad asimétrica del AMA, en la cual han sido etiquetados los átomos no hidrógenos. Los átomos de carbono se representan como esferas de color gris, el

átomo de nitrógeno en color azul y los átomos de oxígeno como color rojo. En las tablas dadas a continuación se mostrará toda la información geométrica referente al AMA.

Tabla IV.8. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico para los átomos diferentes al hidrógeno del AMA

Átomo	x[Å]	y[Å]	z[Å]	U(eq) [Å] ²
O1	0.1508(5)	1/4	0.3859(4)	0.0648(13)
O2	0.5272(6)	1/4	0.5877(4)	0.0604(11)
O3	-0.0375(4)	1/4	0.0406(4)	0.0546(10)
N1	0.0853(6)	1/4	-0.2229(4)	0.0558(11)
C1	0.3908(6)	1/4	0.4219(5)	0.0466(11)
C2	0.5045(7)	1/4	0.2632(6)	0.0533(11)
C3	0.4042(6)	1/4	0.0752(5)	0.0488(11)
C4	0.1349(6)	1/4	-0.0355(5)	0.0446(12)

Tabla IV.9. Parámetros de desplazamiento isotrópico para el AMA

Átomo	U _{1,1} [Å] ²	U _{2,2} [Å] ²	U _{3,3} [Å] ²	U _{2,3} [Å] ²	U _{1,3} [Å] ²	U _{1,2} [Å] ²
O1	0.0498(18)	0.111(3)	0.0335(17)	0	0.0121(12)	0
O2	0.0603(18)	0.078(2)	0.0355(17)	0	0.0025(12)	0
O3	0.0383(16)	0.088(2)	0.0365(17)	0	0.0094(11)	0
N1	0.0556(19)	0.074(2)	0.0344(18)	0	0.0081(14)	0
C1	0.0446(18)	0.055(2)	0.037(2)	0	0.0072(14)	0
C2	0.0397(18)	0.073(2)	0.045(2)	0	0.0092(14)	0
C3	0.0407(18)	0.067(2)	0.041(2)	0	0.0157(14)	0
C4	0.042(2)	0.053(2)	0.038(2)	0	0.0104(13)	0

Tabla IV.10. Parámetros de desplazamiento isotrópico y posición de los átomos de hidrógeno para el AMA

Átomo	x[Å]	y[Å]	z[Å]	U(eq) [Å] ²
H1	0.048(8)	1/4	0.234(7)	0.069(14)
H1A	0.06670	1/4	0.29400	0.0670
H1B	0.20480	1/4	-0.27380	0.0670
H2	0.67760	1/4	0.30260	0.0640
H3	0.51580	1/4	0.00350	0.0580

Tabla IV.11. Distancias (Angstrom) de los enlaces para el AMA

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
O1-C1	1.296(5)	C1-C2	1.485(6)
O2-C1	1.233(5)	N1-H1B	0.8600
O3-C4	1.253(4)	C2-C3	1.328(6)
N1-C4	1.321(5)	C3-C4	1.493(5)
O1-H1	1.10(5)	C2-H2	0.9300
O3-H1	1.36(5)	C3-H3	0.9300
N1-H1A	0.8600		

Tabla IV.12. Ángulos de enlaces para el AMA

Átomos	Ángulos (°)	Átomos	Ángulos (°)
C1-O1-H1	114(3)	C2-C3-C4	128.2(3)
C4-O3-H1	113(2)	O3-C4-C3	123.4(3)
O1-C1-O2	120.6(3)	N1-C4-C3	115.9(3)
C4-N1-H1A	120.00	O3-C4-N1	120.7(3)
C4-N1-H1B	120.00	C1-C2-H2	114.00
H1A-N1-H1B	120.00	C3-C2-H2	114.00
O2-C1-C2	119.2(3)	C2-C3-H3	116.00
O1-C1-C2	120.2(3)	C4-C3-H3	116.00
C1-C2-C3	131.8(4)		

En la Figura IV.7 se muestra los enlaces de hidrógeno en el AMA y en la Tabla IV.13 se presenta la geometría de dichos enlaces.

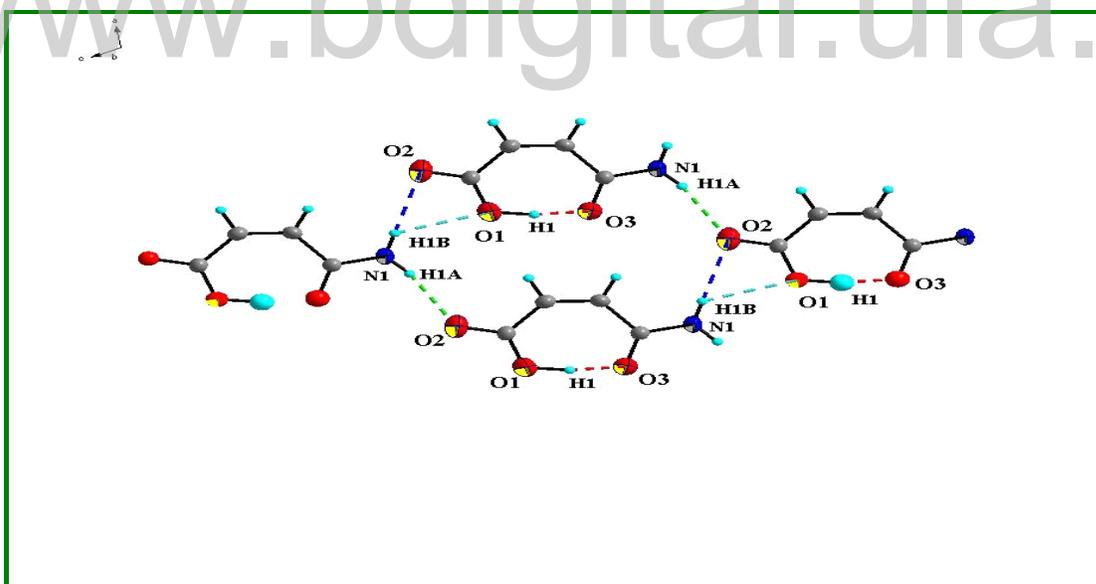


Figura IV.7 Enlaces de hidrógeno en el AMA

Tabla IV.13. Geometría de las posibles interacciones de hidrógeno en el AMA

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D ...A(Å)	D-H...A(°)	Color	Simetría
O1--H1...O3	1.10(5)	1.36(5)	2.443(5)	170(4)	Rojo	
N1--H1A...O2	0.8600	2.1900	3.035(6)	167.00	Verde	1.454
N1--H1B...O1	0.8600	2.4300	3.001(5)	125.00	Turquesa	1.554
N1--H1B...O2	0.8600	2.3200	3.184(6)	180.00	Azul	1.554
C2--H2...O1	0.9300	2.5500	3.477(6)	176.00	Naranja	1.655
C3--H3...O3	0.9300	2.4500	3.223(5)	141.00	Fucsia	1.655

En la Figura IV.7 se observa que el átomo hidrógeno H1B del nitrógeno forma un enlace de hidrógeno bifurcado con el oxígeno O1 y O2 de una molécula vecina representados en color turquesa y azul marino. El átomo de hidrógeno, H1A se une con el oxígeno O2 de otra molécula vecina, representado en color verde. Por otra parte en color rojo se muestra el enlace intramolecular que se da en la molécula de AMA, involucrando los átomos O1-H1...O3.

En la figura IV.8 se puede observar otra vista donde se muestra con mayor detalle los enlaces no convencionales dados por las interacciones de los hidrógenos H2 y H3, pertenecientes a los átomos de carbono C2 y C3 respectivamente, con los átomos de oxígeno O1 y O3 de otra molécula vecina, estos enlaces están representados en color fucsia y naranja.

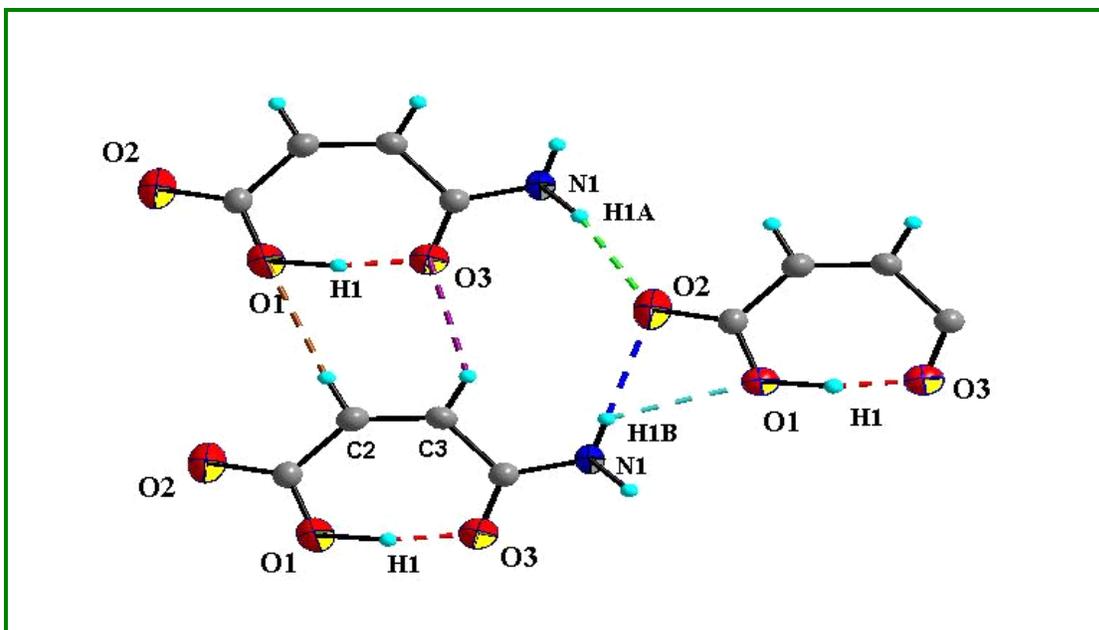


Figura IV.8. Enlaces no convencionales de hidrógeno del AMA

La Figura IV.9 muestra la proyección: a) a lo largo del eje *a* para el cristal AMA, b) movimiento ligero del eje *a*

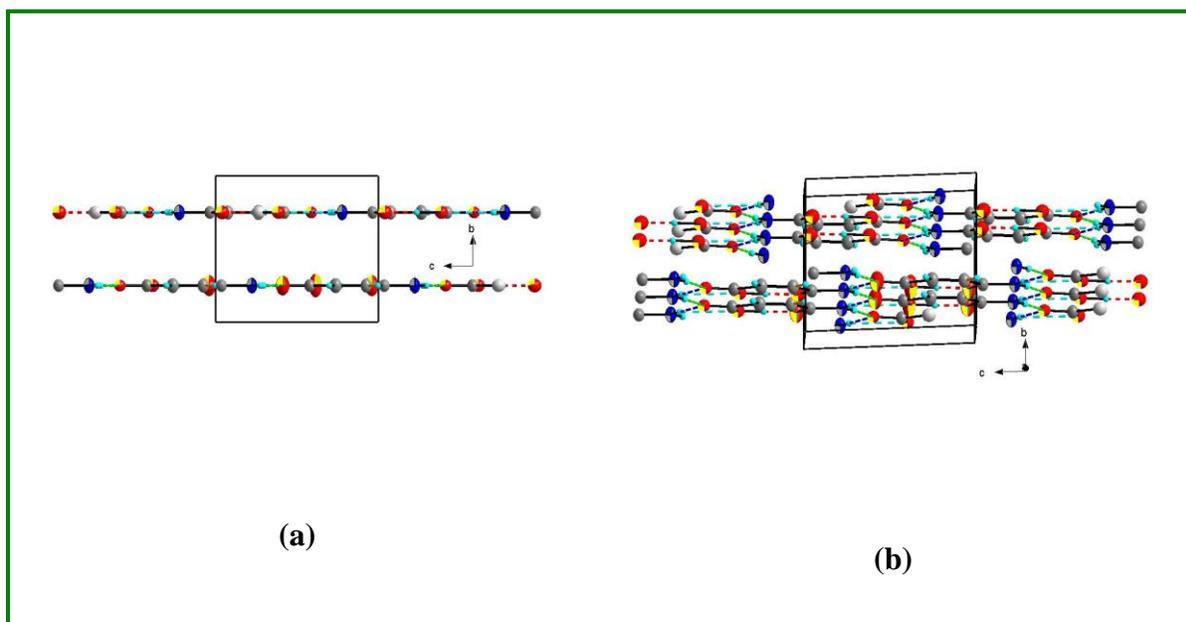


Figura IV.9. Vista a lo largo del eje *a* del AMA

En la figura anterior se muestra la proyección del AMA vista a lo largo del eje a , en la que se nota que el material crece a lo largo de este eje en forma de capas. Estas capas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van Der Waals. La misma situación se presenta a lo largo del eje c .

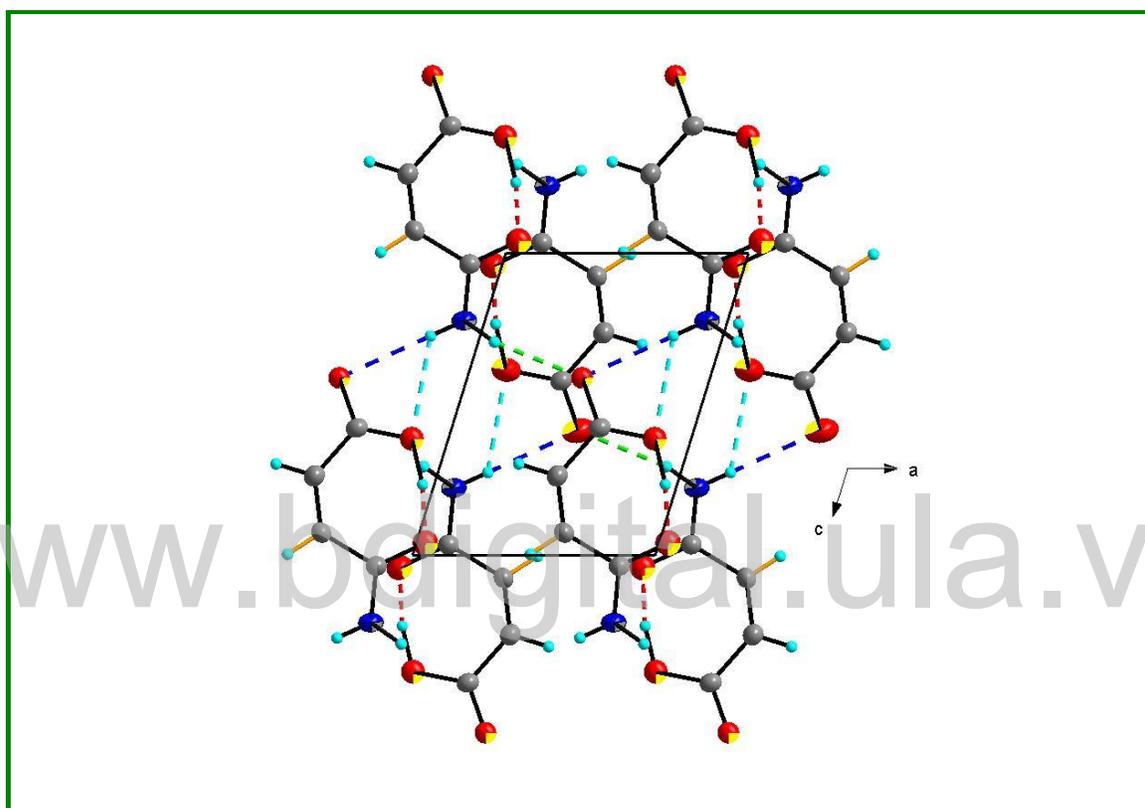


Figura IV.10. Proyección del AMA vista a lo largo del eje b

En la Figura IV.10 se observa que la estructura cristalina del AMA a lo largo del eje b crece como un enrejado tridimensional que se une a través de los enlaces de hidrógeno. En la Figura IV.11 se muestra la celda unidad del AMA con 2 moléculas por celda unidad.

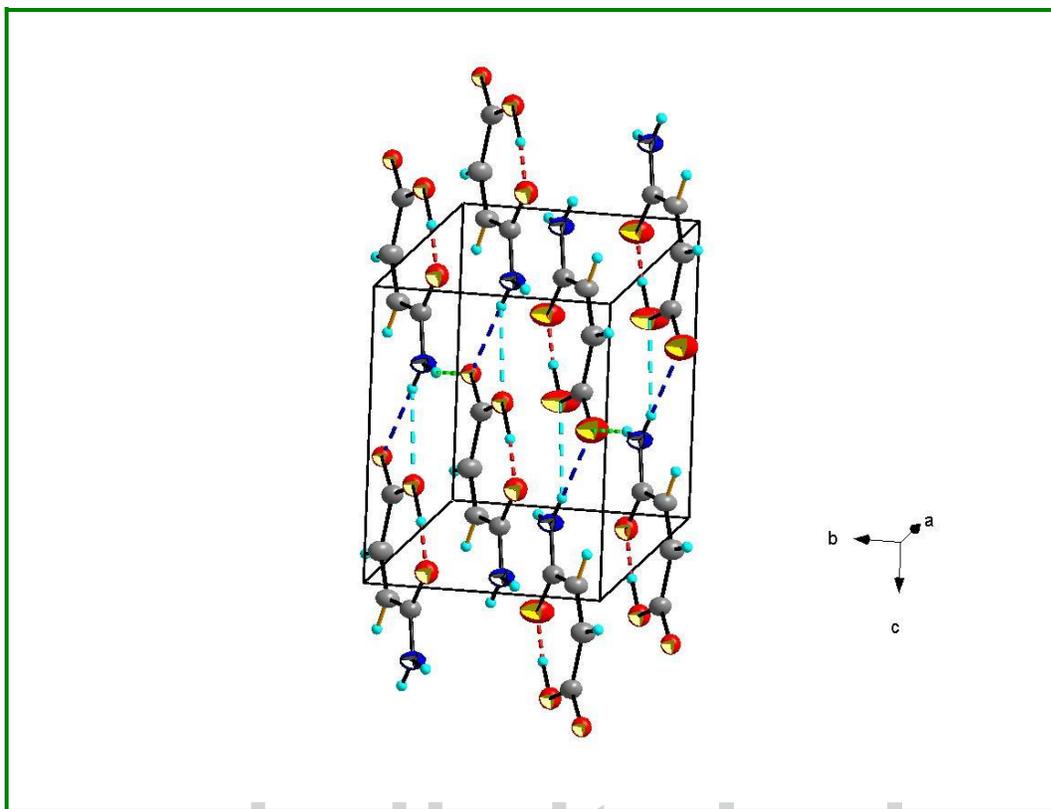


Figura IV.11. Celda unidad del AMA

CAPÍTULO V

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y POR
DIRACCIÓN DE RAYOS X DEL DERIVADO DE COBALTO DEL
ÁCIDO MALEÁMICO**

V.1. Síntesis del derivado de cobalto del ácido maleámico.

Para la síntesis del complejo de cobalto del AMA se utilizó el ácido maleámico grado reactivo, el cual había sido previamente cristalizado. En medio acuoso se mezclaron cantidades estequiométricas 1:1 del AMA ($C_4H_5NO_3$) y carbonato de Cobalto ($CoCO_3$). Se calentó a temperatura de 35 °C con agitación continua por un período de 24 horas, posteriormente se filtró para separar los compuestos insolubles de la solución madre. Esta solución se dejó a temperatura ambiente para que ocurriera la evaporación lenta del solvente y así obtener la formación de los cristales del nuevo material organometálico. La evaporación lenta del solvente dio como resultado dos sólidos cristalinos, uno de color rojo y el otro incoloro. El análisis químico elemental mostró para los dos materiales la presencia del ión cobalto, y en el compuesto rojo, la ausencia del nitrógeno. Ambos compuestos presentan la misma morfología en forma de placa y fueron etiquetados **AMCoI** (derivado de cobalto incoloro) y **AMCoR** (color rojo brillante).

V.2. Caracterización espectroscópica, y estructural de los derivados de Cobalto del AMA (AMCoI y AMCoR).

V.2.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

Estos materiales se caracterizaron por espectroscopia FTIR, los espectros se tomaron en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro marca Perkin Elmer serie 1600. La Figura V.1 muestra los tres espectros infrarrojos, el del ácido maleámico (color negro), en color azul el AMCoI y el FTIR color rojo del AMCoR, esto con la finalidad de observar fácilmente los cambios en las señales, mostrando la diferencia entre los tres materiales.

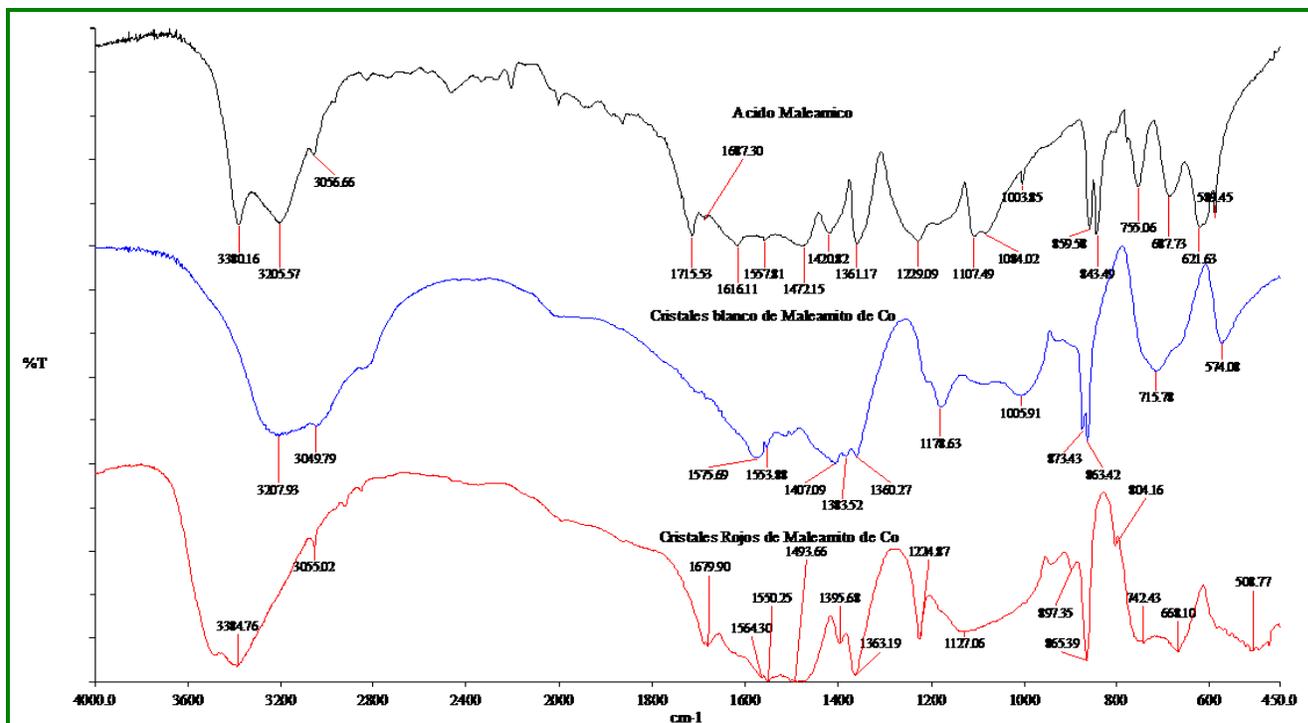


Figura V.1. Espectros FTIR de: a) color negro: Ácido Maleámico
b) color azul: AMCoI y color rojo: AMCoR

AMCoI:

El espectro FTIR muestra la señal de tensión C=C sp^2 a 3049 cm^{-1} , tensión C=O de imida a 1575 cm^{-1} , tensión C-N de imida a 1553 cm^{-1} , flexión fuera del plano de H-C=C (cis)m a 863 cm^{-1} ; también se observan bandas anchas asignadas a presencia de agua. Las bandas en este espectro junto con información adicional (mostrada posteriormente) coinciden con las esperadas para el compuesto ciclado.

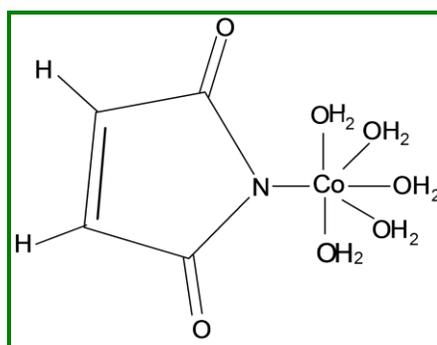


Figura V.2. Diagrama molecular del compuesto ciclado AMCoI

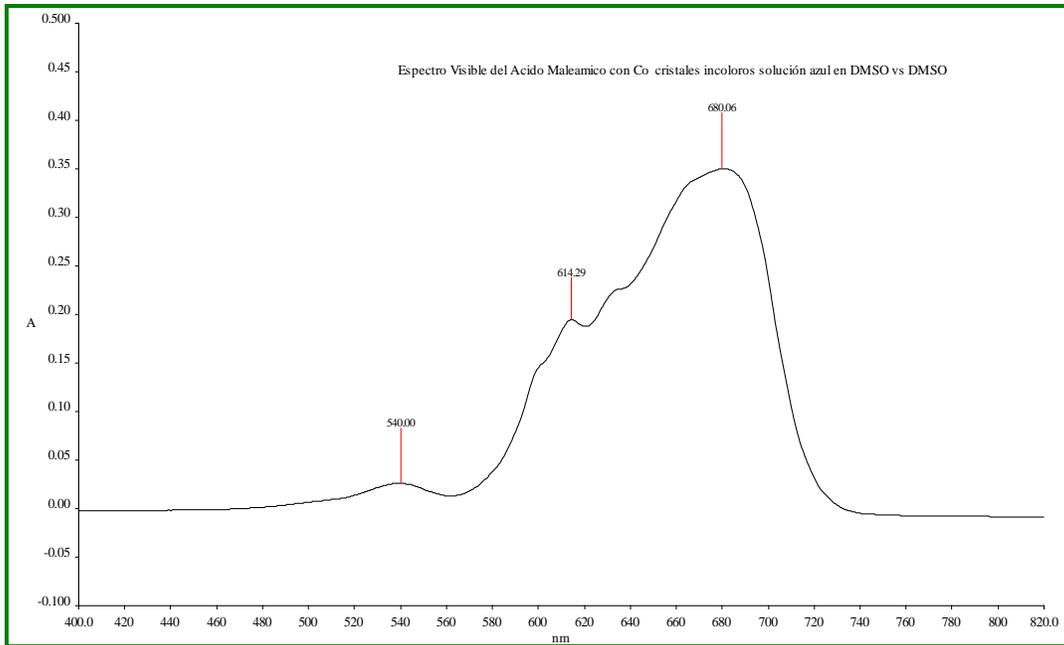


Figura V.4. Bandas de absorción en la región de $400-1200\text{ cm}^{-1}$ para AMCoI

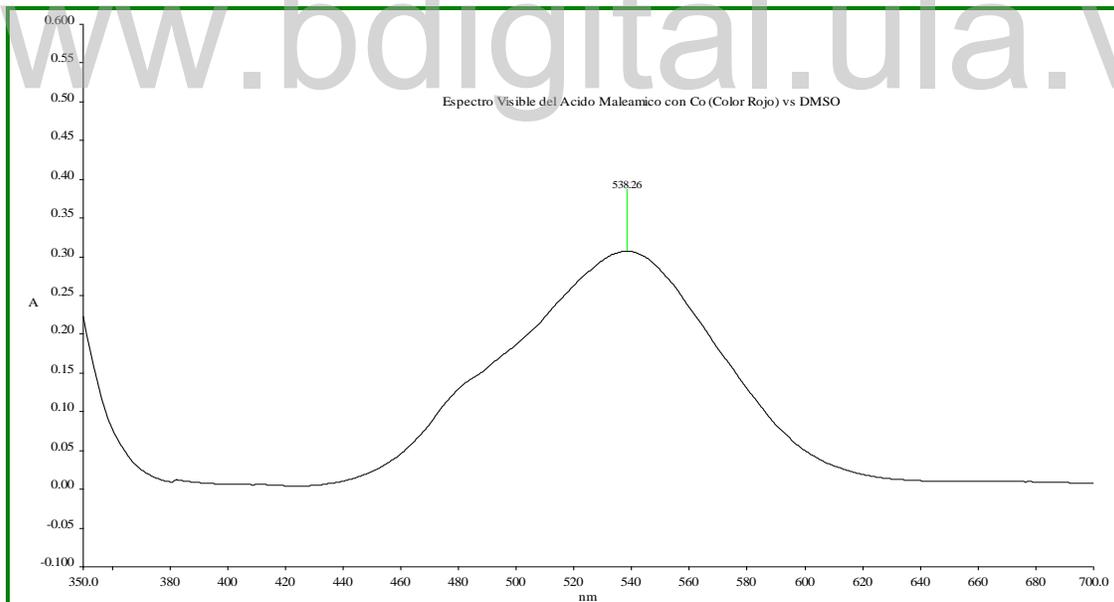


Figura V.5. Bandas de absorción en la región de $400-1200\text{ cm}^{-1}$ para AMCoR

El análisis de los espectros de absorbancia en la región visible mostró para AMCoI tres transiciones como se observa en la Figura V.4. La longitud de onda del máximo de

absorción es de 680,06 nm que corresponde a una frecuencia (y una energía de desdoblamiento del campo cristalino) de $14.704,58 \text{ cm}^{-1}$ mientras que para AMCoR el máximo de absorción se encuentra a 538,26 nm correspondiente a una frecuencia de $18.578,38 \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados concuerdan con la serie espectroquímica para estos ligandos (metal – N y metal – carboxilato).

$\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}^{3-} < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{py}$ (piridina) $< \text{NH}_3 < \text{en}$ (etilendiamina) $< \text{bipy}$ (2,2'-bipiridina) $< \text{phen}$ (1,10-fenantrolina) $< \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- \approx \text{CO}$).

La similitud de las bandas en los espectros UV-visible (una en 540 nm para el espectro del compuesto AMCoI y otra en 538,26 nm para el compuesto AMCoR) nos permite deducir que en el compuesto incoloro se encuentra, en pequeña cantidad, la presencia del compuesto AMCoR.

V.2.3. Caracterización por espectroscopia de resonancia magnética nuclear del compuesto AMCoI.

El compuesto AMCoR no pudo ser caracterizado mediante esta técnica debido a que dicho material es paramagnético.

Para la toma de los espectros de ^1H -RMN se usó un espectrómetro marca Bruker Avance-DRX 400 utilizando como solvente DMS. A continuación se observa en la Figura V.6 el espectro de ^1H -RMN y en la Figura V.7 el espectro ^{13}C -RMN para el compuesto AMCoI.

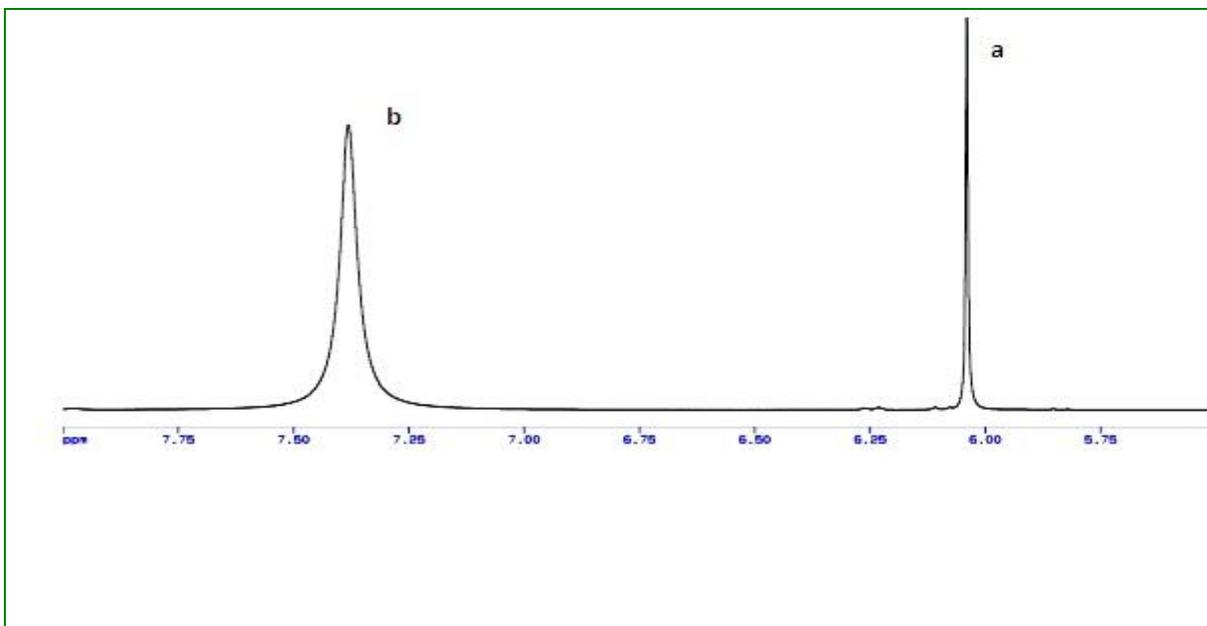


Figura V.6. Espectro de ^1H -RMN del AMCoI

Tabla V.1. Desplazamientos químicos protónicos del AMCoI

Bandas	a	b
Desplazamiento químico (ppm)	6.04	7.38
Asignación	H unidos a C=C	H de H ₂ O

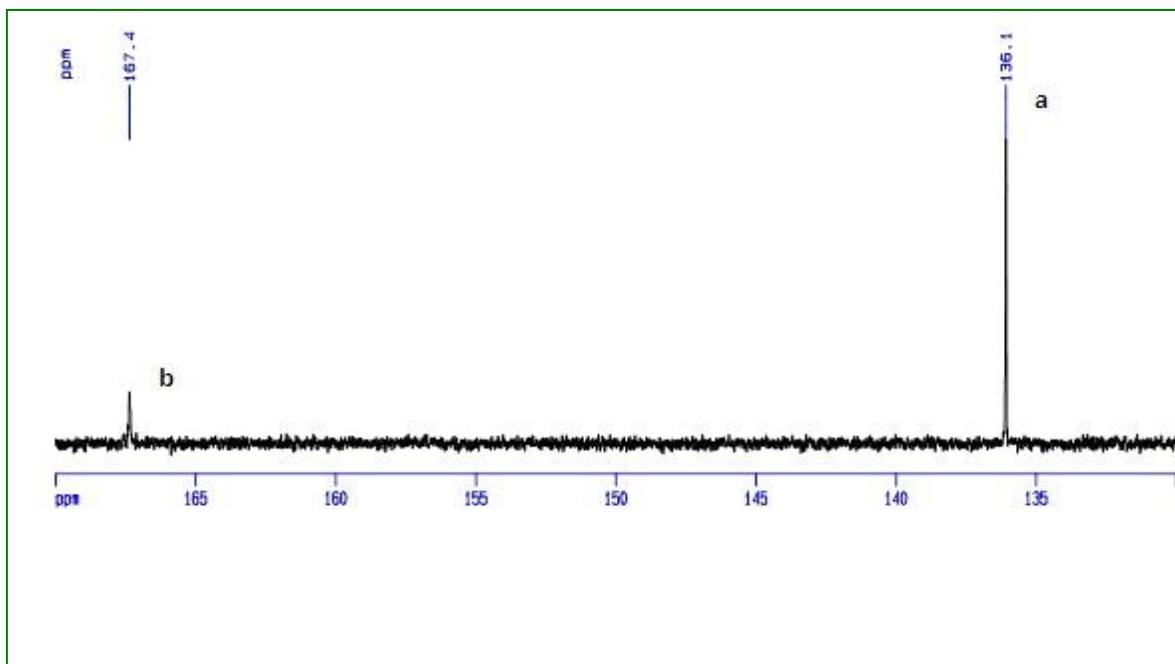


Figura V.7. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto AMCoI

Tabla V.2. Desplazamientos químicos de los carbonos en el AMCoI

Bandas	a	b
Desplazamiento químico (ppm)	136.0	167.4
Asignación	carbonos C=C	carbonos C=O

El espectro de ^1H -RMN del AMCoI muestra un desplazamiento químico para los H unidos a los C sp^2 a 6.04 ppm y H de agua a 7.38 ppm. La integral da una relación 5:1 agua a imida; lo que indica que el compuesto es octaédrico. El espectro ^{13}C -RMN muestra los C=C a 136.1 ppm y los C=O a 167.4 ppm. Tal como se observa en la Figura V.2.

Resumiendo, el espectro ^1H -RMN y el espectro UV-visible predicen que el átomo metálico en el compuesto AMCoI está coordinado al nitrógeno del ligando ciclado.

V.2.4. Análisis estructural del derivado cristalino color rojo (AMCoR) del Ácido Maleámico

La determinación estructural solo pudo ser realizada para el AMCoR, ya que la imida (AMCoI) no dio cristales adecuados para ser estudiados a través de la técnica de Difracción en muestras monocristalinas.

El estudio estructural se determinó por difracción de rayos-X en monocristal con datos de intensidad tomados en el difractor Rigaku AFC7S del IVIC. El modelo preliminar de la estructura se realizó por métodos directos utilizando el programa SHELXS-02 y su refinamiento se llevó a cabo empleando el método de mínimos cuadrados, usando el programa SHELXL-02.

El análisis estructural por DRX indica que el material rojo cristaliza en el sistema triclínico P1 con parámetros de celda: $a = 5.227(3) \text{ \AA}$, $b = 7.340(5) \text{ \AA}$, $c = 9.241(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.16(2)^\circ$, $\beta = 104.36(1)^\circ$ y $\gamma = 93,24(2)^\circ$. El refinamiento estructural convergió a $R(F) = 3.93 \%$ y $S = 1.111$.

En la Tabla V.4 se muestra la toma de datos, las condiciones para el estudio difractométrico del AMCoR, así como los parámetros de la celda unidad y en la Tabla V.5 se registran los resultados obtenidos en el refinamiento de la estructura del AMCoR

Tabla V.4. Datos cristalográficos y condiciones para el estudio difractométrico del AMCoR

Fórmula Química	C₈ H₁₄ Co O₁₂
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P1 (N° 2)
<i>a</i> (Å)	5.227(3)
<i>b</i> (Å)	7.340(5)
<i>c</i> (Å)	9.241(6)
<i>α</i>	109.16(2)
<i>β</i>	104.36(7)
<i>γ</i>	93.24(2)
V (Å³)	320.7(4)
Peso Fórmula / uma	361.12
Coefficiente de absorción (μ/mm⁻¹)	1.41
F (000)	185
z	1
Densidad calculada (g.cm⁻³)	1.870
Radiación	MoKα
Longitud de onda	0.71070 Å
Rango 2 Θ	2.9 ≤ 2Θ ≤ 55.62
Min. Y Máx. Índices (h, k, l)	-6 ≤ h ≤ 6 -8 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 10
N° de reflexiones recolectadas	3605
N° de reflexiones únicas	1198 (R(int) = 0.0201)

Tabla V.5. Datos obtenidos en el refinamiento de la estructura del AMCoR

Determinación	SHELXS-02. Métodos Directos
Refinamiento	SHELXL-02. Mínimos Cuadrados
Nº Datos/ Nº Parámetros	1198/121
R ₁	0.0383
wR ₂	0.1295
S	1.143
Densidad electrónica residual máxima, $\Delta\rho_{\text{Max}} / e\text{\AA}^{-3}$	0.65
Densidad electrónica residual mínima, $\Delta\rho_{\text{Min}} / e\text{\AA}^{-3}$	-0.53

La determinación estructural del compuesto AMCoR mostró la pérdida del átomo de nitrógeno en este ligando, y la unión del átomo metálico a uno de los grupos carboxilatos de ese ligando orgánico, formándose el maleato y no el maleamato de Cobalto como se esperaba. Ver Figura V.8.

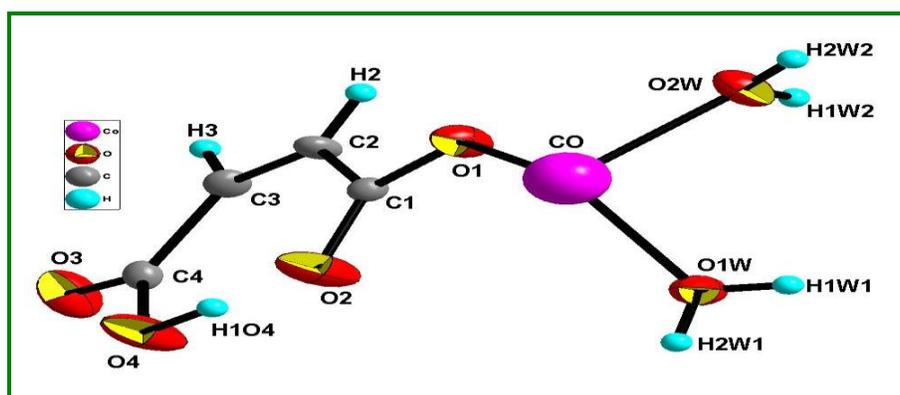


Figura V.8. Unidad asimétrica y asignación de átomos para el AMCoR

La Figura V.8 presenta la unidad asimétrica del AMCoR y la asignación de todos los átomos. Los átomos de carbono se representan como esferas de color gris, el átomo de cobalto en color fucsia, los átomos de oxígeno en color rojo y amarillo y los átomos de hidrógeno en color azul.

En las tablas dadas a continuación se mostrará toda la información geométrica referente al AMCoR.

En la Tabla V.6 se muestran las posiciones (en coordenadas fraccionarias) de los átomos no-hidrógenos del AMCoR dentro de la celda unidad, y sus factores de temperatura isotrópicos. Los factores anisotrópicos para los átomos no-hidrógenos se muestran en la Tabla V.7.

Tabla V.6. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico para los átomos diferentes al hidrógeno del AMCoR

Átomo	x[Å]	y[Å]	z[Å]	U(eq) [Å] ²
Co	0	0	0	0.0186
O1	-0.14101	0.06038	0.20513	0.0238
O1W	0.31722	-0.13229	0.09929	0.0238
O2	0.20370	0.27172	0.38296	0.0348
O2W	-0.24658	-0.25957	-0.07677	0.0263
O3	0.19889	0.47498	0.87538	0.0340
O4	0.34344	0.45671	0.66805	0.0384
C1	-0.02268	0.17154	0.34548	0.0200
C2	-0.16333	0.17918	0.46877	0.0247
C3	-0.08332	0.27445	0.62641	0.0253
C4	0.16699	0.40859	0.73053	0.0227

Tabla V.7. Parámetros de desplazamiento anisotrópicos para el AMCoR

Átomo	U _{1,1} /[Å] ²	U _{2,2} /[Å] ²	U _{3,3} /[Å] ²	U _{2,3} /[Å] ²	U _{1,3} /[Å] ²	U _{1,2} /[Å] ²
Co	0.0175	0.0220	0.0159	0.0059	0.0059	0
O1	0.0217	0.0306	0.0157	0.0038	0.0067	-0.0011
O1W	0.0187	0.0266	0.0239	0.0063	0.0058	0.0015
O2	0.0264	0.0511	0.0189	0.0033	0.0091	-0.0130
O2W	0.0303	0.0251	0.0186	0.0061	0.0030	-0.0060
O3	0.0507	0.0306	0.0161	0.0047	0.0085	-0.0027
O4	0.0315	0.0538	0.0165	0.0002	0.0053	-0.0163
C1	0.0206	0.0225	0.0170	0.0067	0.0058	0.0049
C2	0.0191	0.0290	0.0228	0.0049	0.0077	-0.0024
C3	0.0265	0.0297	0.0224	0.0082	0.0136	0.0030
C4	0.0299	0.0206	0.0180	0.0074	0.0066	0.0047

En la Tabla V.8 se muestran las posiciones (en coordenadas fraccionarias) de los átomos de hidrógeno del AMCoR dentro de la celda unidad y sus factores de temperatura isotrópicos.

Tabla V.8. Parámetros de desplazamientos isotrópicos y posición de los átomos de hidrógeno para el AMCoR

Átomo	x[Å]	y[Å]	z[Å]	U(eq) [Å] ²
H1W1	0.31051	-0.23869	0.03473	0.0513
H2	-0.32159	0.10283	0.42880	0.0378
H2W1	0.46139	-0.08072	0.12493	0.0336
H3	-0.19777	0.26181	0.68541	0.0260
H1W2	-0.21830	-0.33303	-0.02614	0.0496
H4	0.29722	0.39643	0.57147	0.0575
H2W2	-0.32099	-0.31865	-0.16731	0.0578

En las Tablas V.9 y V.10 se muestran las distancias y ángulos de enlaces respectivamente del AMCoR, asociados a la posición de cada átomo para determinar la naturaleza de los enlaces químicos con los que se conecta a sus átomos vecinos. La geometría molecular puede describirse por las posiciones de estos átomos en el espacio, mencionando la longitud de enlace de dos átomos unidos y el ángulo de enlace formado por tres átomos conectados entre sí. La Tabla V.11 muestra la interacción de los enlaces de hidrógeno en el AMCoR mostrándose tanto los enlaces tipo intermoleculares como el intramolecular.

Tabla V.9. Distancias de los enlaces (Angstrom) para el AMCoR

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
Co-O1	2.120(1)	O1W-H1W1	0.800
Co-O1W	2.132(2)	O1W-H2W1	0.770
Co-O2W	2.043 (1)	O2W-H1W2	0.820
Co-O1_a	2.124(1)	O2W-H2W2	0.790
Co-O1W_a	2.132(2)	O4-H4	0.820
Co-O2W_a	2.044(1)	C1-C2	1.489(1)
O1-C1	1.257(9)	C2-C3	1.336(9)
O2-C1	1.262(9)	C3-C4	1.488(1)
O3-C4	1.229(8)	C2-H2	0.890
O4-C4	1.292(9)	C3-H3	0.920

Tabla V.10. Ángulos de enlaces para el AMCoR

Átomos	Ángulos (°)	Átomos	Ángulos (°)
O1-Co-O1W	91.72(1)	Co-O1W-H2W1	119.00
O1-Co-O2W	83.68(1)	H1W2-O2W-H2W2	111.00
O1-Co-O1_a	180.00	Co-O2W-H1W2	119.00
O1-Co-O1W_a	88.28(1)	Co-O2W-H2W2	123.00
O1-Co-O2W_a	96.33(1)	C4-O4-H4	109.00
O1W-Co-O2W	88.65(1)	O1-C1-O2	122.88(1)
O1_a-Co-O1W	88.28(1)	O1-C1-C2	116.42(1)
O1W-Co-O1W_a	180.00	O2-C1-C2	120.70(1)
O1W-Co-O2W_a	91.35(1)	C1-C2-C3	130.00(1)
O1_a-Co-O2W	96.33(1)	C2-C3-C4	130.80(1)
O1W_a-Co-O2W	91.35(1)	O3-C4-O4	121.14(1)
O2W-Co-O2W_a	180.00	O3-C4-C3	118.78(1)
O1_a-Co-O1W_a	91.72(1)	O4-C4-C3	120.07(1)
O1_a-Co-O2W_a	83.68(1)	C1-C2-H2	113.00
O1W_a-Co-O2W_a	88.65(1)	C3-C2-H2	117.00
Co-O1-C1	127.69(1)	C2-C3-H3	118.00
H1W1-O1W-H2W1	107.00	C4-C3-H3	111.00
Co-O1W-H1W1	108.00		

Tabla V.11. Geometría de las interacciones de hidrógeno del derivado de cobalto del AMCoR

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	COLOR
O1W--H1W1...O3	0.8000	2.0800	2.867(2)	166.00	Azul
O1W--H2W1...O1	0.7700	2.1000	2.871(2)	178.00	Amarillo
O2W--H1W2...O3	0.8200	1.9800	2.7877(19)	167.00	Verde
O4--H4...O2	0.8200	1.6100	2.4297(17)	178.00	Rojo
O2W--H2W2...O4	0.7900	2.1900	2.873(2)	145.00	Morado
O2W--H2W2...O2	0.7900	2.3400	2.866(2)	125.00	Lila

En la Figura V.9 se muestra la esfera de coordinación alrededor del átomo de cobalto, la cual la forman cuatro átomos de oxígeno de cuatro moléculas de agua (O1W y O2W) y dos oxígenos (O1) pertenecientes a dos ligandos orgánicos de los grupos carboxilatos.

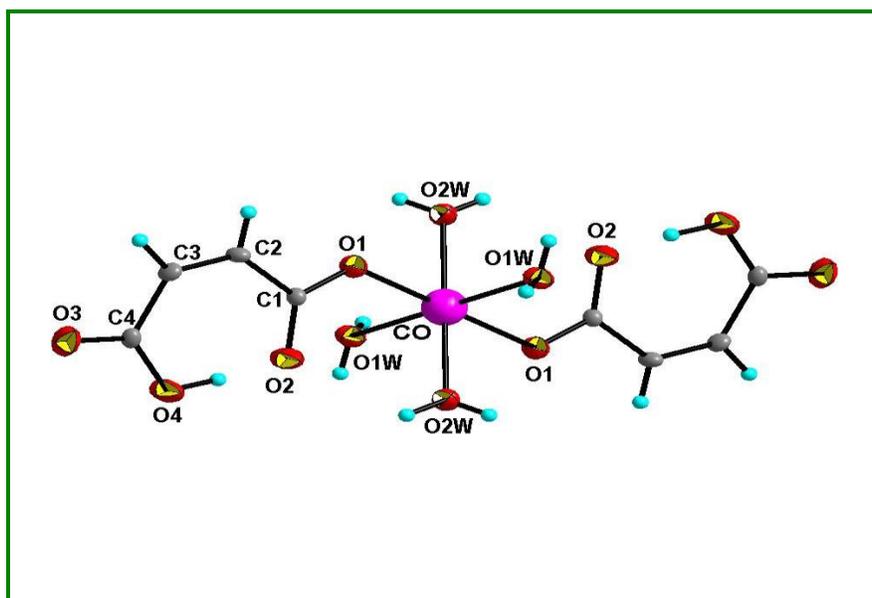


Figura V.9. Esfera de coordinación alrededor del átomo metálico en el AMCoR

La Figura V.10. muestra el poliedro de coordinación alrededor del átomo de Co en el AMCoR, el cual tiene forma de un octaedro ligeramente distorsionado.

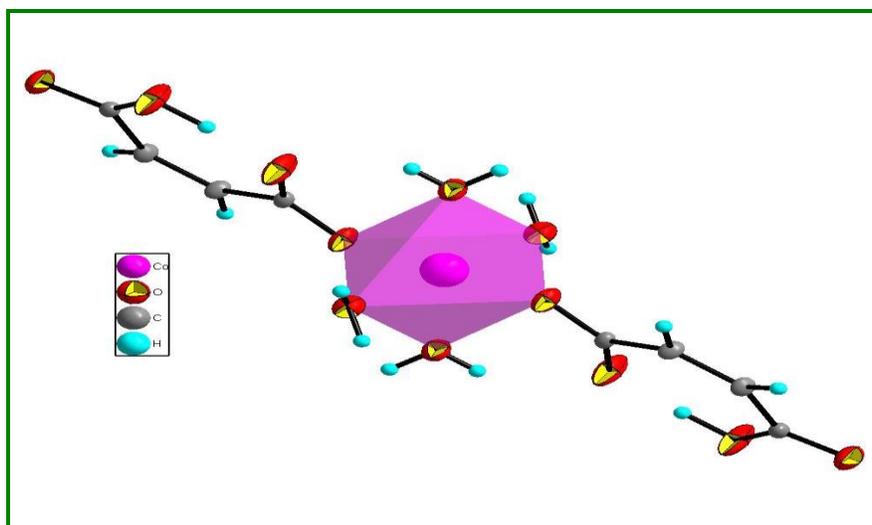


Figura V.10. Poliedro de coordinación del átomo metálico en AMCoR

En la Figura V.11 se observa las interacciones tipo enlace de hidrógeno que estabilizan la molécula en el estado sólido.

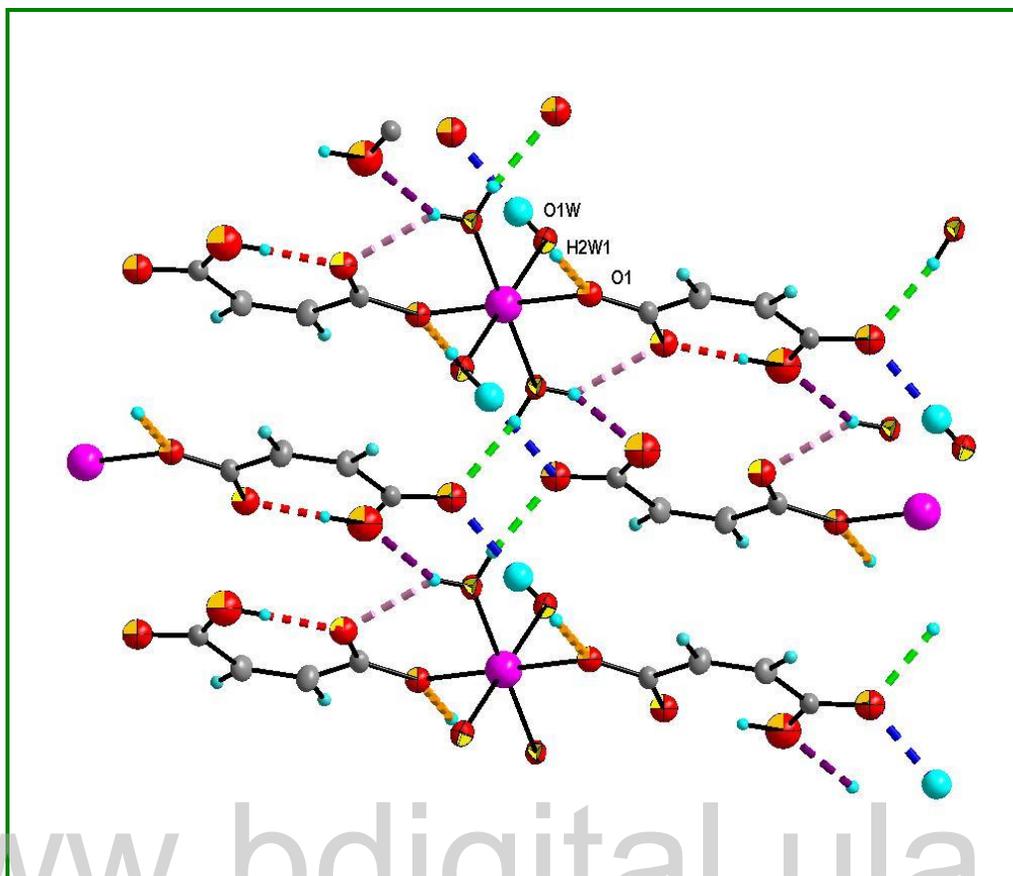


Figura V.11. Enlaces de hidrógeno en el AMCoR

Se observa en la Figura V.11 la formación de un enlace intramolecular en el ligando orgánico, este se representa en color rojo y se forma por el enlace entre el H unido al O4 y el O2 de la misma molécula. También se observa la presencia de un enlace bifurcado que involucra al dador O2W y su hidrógeno H2W2 interactuando con dos oxígenos O2 y O4 de dos moléculas orgánicas vecinas; el enlace color morado y el enlace de color lila. En color azul visualizamos el enlace formado entre el dador O1W y su hidrógeno H1W1 (de una molécula de agua coordinada al ión cobalto) y el O3 de una molécula orgánica. En color verde se ve el enlace que se forma entre O2W-H1W2...O3 (aceptor) de otra molécula. El enlace de color amarillo es formado por O1W--H2W1...O1.

En la Figura V.12 se muestra a lo largo del eje a , la manera como crece el material y se observa que la estructura se mantiene unida entre sí, en todas las direcciones, por enlaces de hidrógeno. En esta estructura las moléculas de agua juegan un papel muy importante en la estabilización de la misma.

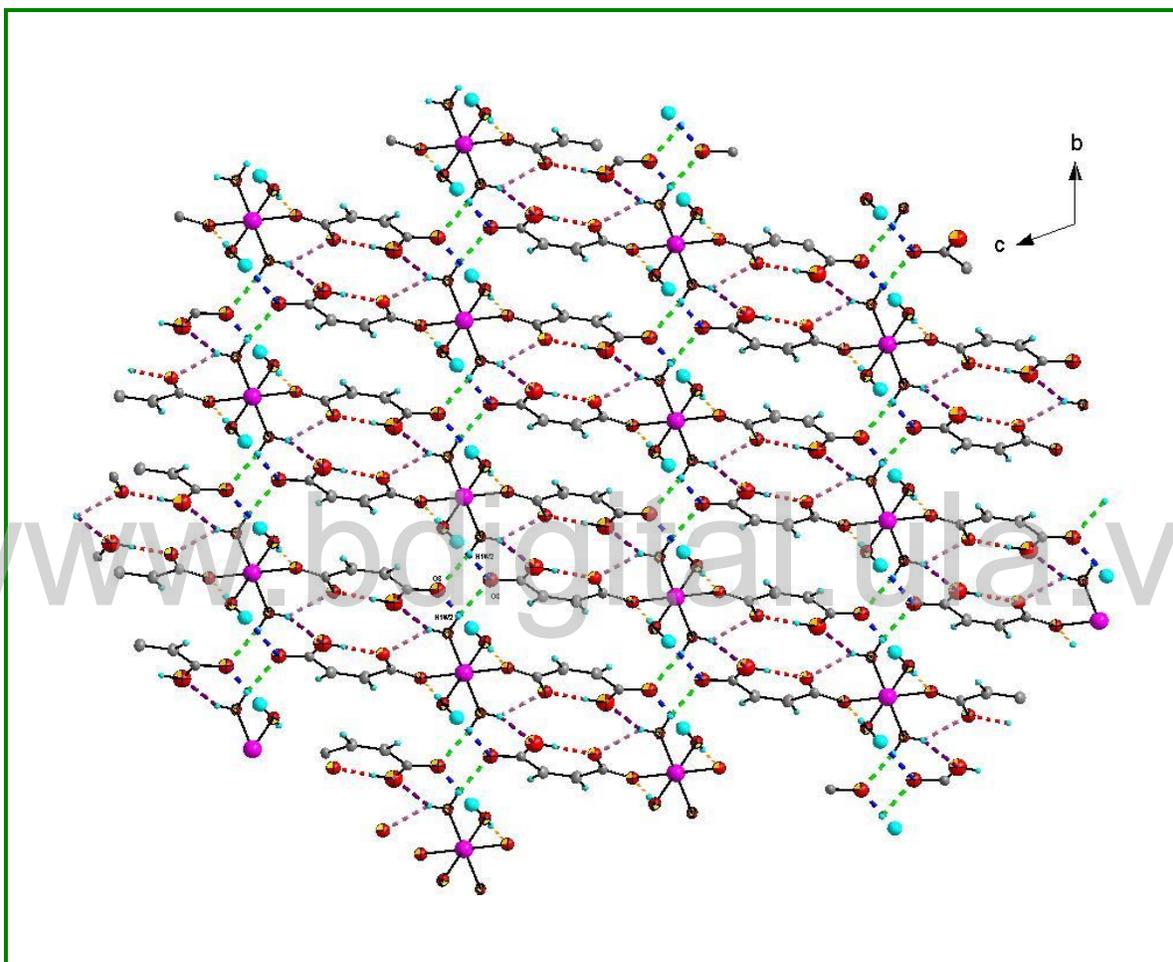
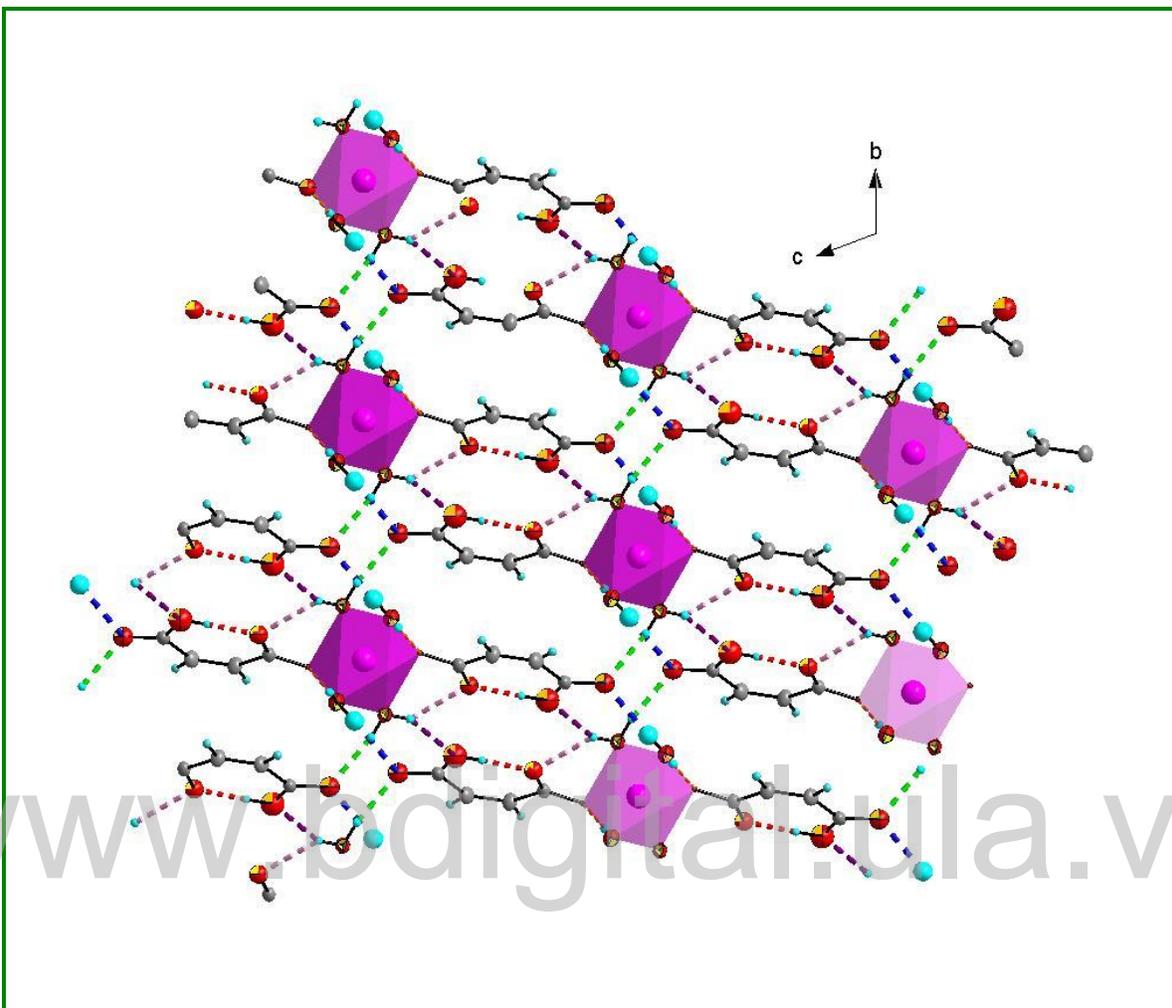


Figura V.12. Vista a lo largo del eje a de la estructura del AMCoR

La Figura V.13 muestra la misma proyección pero involucrando los poliedros de coordinación, donde se observa claramente que los poliedros se arreglan a lo largo del eje b , mientras que los ligandos orgánicos se orientan en pares, ubicando los grupos carboxilatos uno frente a otro a lo largo del mismo eje.



FiguraV.13. Proyección a lo largo del eje *a* mostrando los poliedros de coordinación en el AMCoR

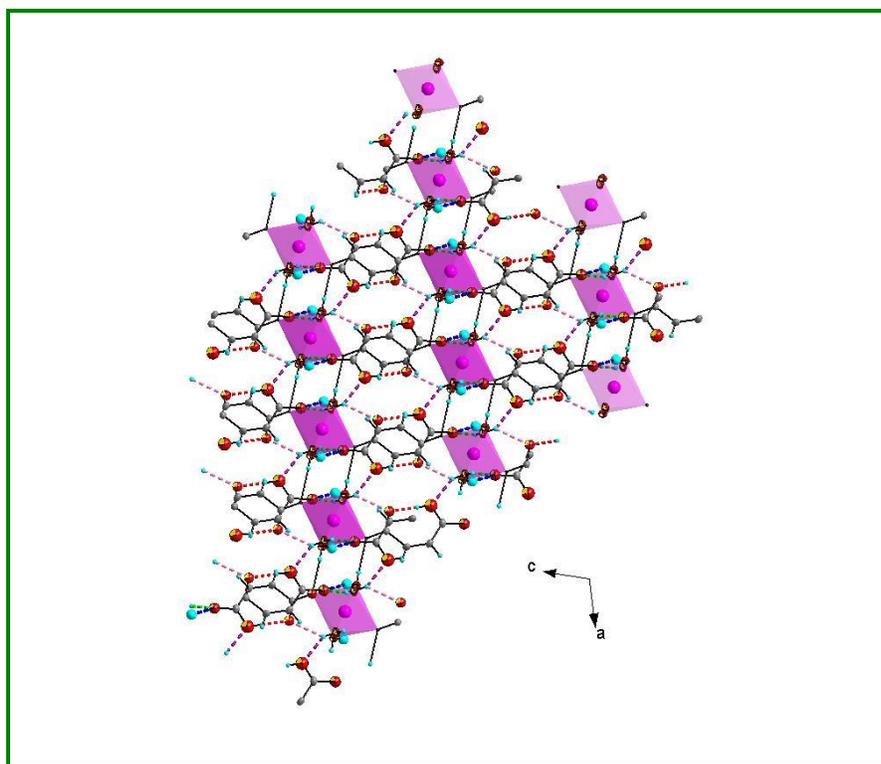


Figura V.14. Vista a lo largo del eje *b* de los poliedros de coordinación

En la Figura V.14 se observa que el material crece a lo largo del eje *b* en forma de cadenas infinitas formadas por columnas de poliedros y otra de ligandos orgánicos coordinados al ión metálico, una al lado de la otra y entrelazadas en forma de zigzag.

En la Figura V.15 se muestra de manera tridimensional, el empaquetamiento cristalino de la estructura del AMCoR.

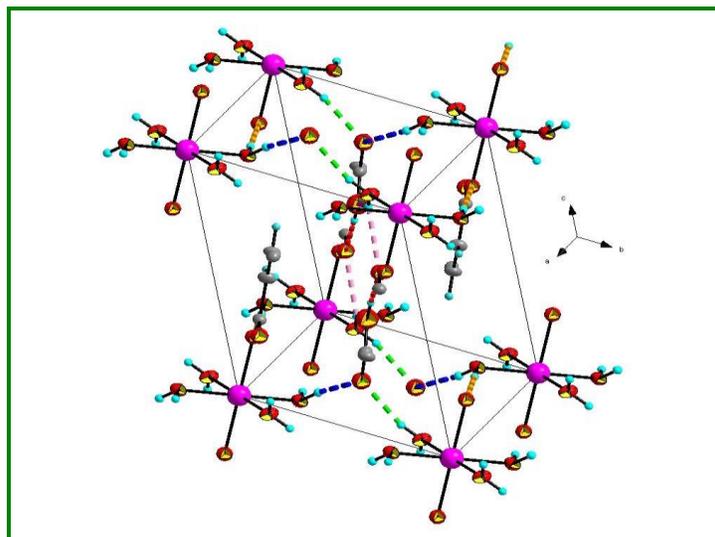


Figura V.15. Celda unidad del AMCoR

www.bdigital.ula.ve

CONCLUSIONES

www.bdigital.ula.ve

_ Se sintetizó el ácido maleámico: (Z)-4-Amino-4-oxo-2-butenóico ($C_4H_5NO_3$) (AMA), a partir de la reacción entre anhídrido maléico y dioxano, con burbujeo continuo de amoníaco y se recristalizó en acetato de etilo, obteniéndose un excelente material cristalino para el estudio por difracción de rayos X de monocristal.

El análisis por espectroscopia FT-IR, 1H -RMN y ^{13}C -RMN confirmó que se el compuesto obtenido es el ácido maleámico.

_ El análisis térmico TGA y DSC del AMA se llevó a cabo en un rango de temperatura desde 25 °C hasta 500 °C, donde se presentaron dos transiciones, una endotérmica seguida de una exotérmica, las cuales son atribuidas al punto de fusión del material y a su posterior descomposición.

_ El estudio por difracción de rayos X de monocristal permitió determinar la geometría molecular del AMA, el cual cristaliza en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/m$ (No 11) y parámetros de celda: $a = 5.622(5)$ Å, $b = 6.313(5)$ Å, $c = 7.341(7)$ Å y $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107.12(2)$ con $z = 2$. La unidad asimétrica consta de un átomo de nitrógeno, tres átomos de oxígeno, cuatro átomos de carbono y cinco átomos de hidrógeno, todos en posiciones especiales ($x, \frac{1}{4}, z$).

_ En el compuesto AMA se forma un enlace de hidrógeno bifurcado entre el átomo hidrógeno H1B del nitrógeno con los oxígenos O1 y O2 de una molécula vecina. Existe un enlace de hidrógeno entre el átomo H1A de una molécula de AMA con el O2 de otra molécula vecina.

_ Un enlace intramolecular se forma en el AMA, entre los átomos O1-H1...O3, siendo el átomo donador el O1 y el aceptor el O3.

_ Podemos observar la formación de enlaces no convencionales en el AMA; estos se forman por las interacciones de los hidrógenos H2 y H3 de los carbonos C2 y C3 respectivamente, con los átomos de oxígeno O1 y O3 de otra molécula vecina.

_ A partir de la reacción entre el AMA y el CoCO_3 se obtuvieron dos materiales cristalinos con morfología en forma de placa; uno color rojo (AMCoR) y otro incoloro (AMCoI). Ambos con la presencia del ion cobalto, y el material incoloro con ausencia de nitrógeno.

_ En el análisis por espectroscopia FTIR de los materiales AMA, AMCoI y AMCoR, se observan diferencias entre los tres materiales. Para el compuesto AMCoI se observaron bandas correspondientes a una imida, lo que describe un compuesto ciclado; mientras que para el AMCoR se observa la banda característica del grupo carboxilato.

_ El análisis por espectroscopia UV-visible mostró en el compuesto AMCoI una longitud de onda de 680,06 nm para el máximo de absorción y en AMCoR de 538,26 nm. Para AMCoI la frecuencia calculada es de $14.704,58 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una energía de desdoblamiento del campo cristalino; para AMCoR la frecuencia es $18.578,38 \text{ cm}^{-1}$ resultando en una mayor energía. Estos resultados concuerdan con la serie espectroquímica para los ligandos metal – N y metal – carboxilato.

_ El análisis por espectroscopia de ^1H -RMN para el compuesto AMCoI mostró una señal a 6.04 ppm, correspondiente a los H de carbono Sp^2 y H de agua a 7.38 ppm (la integral dio una relación 5:1 agua a imida; indicativo de un compuesto octaédrico). El espectro de ^{13}C -RMN dio una señal a 136.1 ppm de $\text{C}=\text{C}$ y en 167.4 ppm otra señal para los $\text{C}=\text{O}$.

_ Los espectros ^1H -RMN y UV-visible sustentan que el átomo metálico en el compuesto AMCoI está coordinado al nitrógeno del ligando ciclado.

_ Mediante el estudio por difracción de rayos X de monocristal se pudo determinar la geometría molecular del compuesto AMCoR.

_ El material AMCoR cristaliza en un sistema triclinico P1 (N° 2) con parámetros de celda: $a = 5.227(3) \text{ \AA}$, $b = 7.340(5) \text{ \AA}$, $c = 9.241(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.16(2)^\circ$, $\beta = 104.36(1)^\circ$ y $\gamma = 93,24(2)^\circ$. El refinamiento estructural convergió a $R(F) = 3.93 \%$ y $S = 1.111$.

_ La determinación estructural del AMCoR mostró la pérdida del átomo de nitrógeno en el AMA. El átomo de cobalto se encuentra unido a uno de los dos grupos carboxilato del ligando orgánico, formándose de esta manera el maleato de cobalto.

_ La unidad asimétrica del AMCoR está representada por un átomo de cobalto, seis átomos de oxígeno, cuatro átomos de carbono y siete átomos de hidrogeno con $Z = 1$. Todos los átomos están en posiciones generales a excepción del átomo de cobalto que se encuentra en posición especial $x, y, z (0, 0, 0)$.

_ La esfera de coordinación alrededor del átomo de cobalto está formada por cuatro átomos de oxígeno de cuatro moléculas de agua (O1W y O2W) y dos oxígenos (O1) pertenecientes a dos ligandos orgánicos de los grupos carboxilato.

_ Alrededor del átomo de cobalto en el compuesto AMCoR, se forma un poliedro de coordinación, el cual tiene forma de octaedro ligeramente distorsionado.

_ La molécula AMCoR en el estado sólido, está estabilizada por interacciones tipo enlaces de hidrógeno. Se observó un enlace intramolecular en el ligando orgánico, formado por el enlace entre el H unido al O2 y el O4 de la misma molécula; también existe la presencia de un enlace bifurcado involucrando al dador O2W y su hidrógeno H2W2 que interactúa con los oxígenos O2 y O4 de dos moléculas orgánicas vecinas. Otro enlace intermolecular se forma entre el dador O1W y su hidrógeno H1W1, de una molécula de agua de coordinación y el O3 de una molécula orgánica. Otros dos enlaces se forman entre O2W-H1W2... O3 (aceptor) de otra molécula y por O1W--H2W1...O1.

BIBLIOGRAFÍA

1. Base de datos de monocristal [Cambridge Structural Database (CSD)] y de muestras policristalinas [CDD Powder Diffraction File]
2. Baughman, R.H.J. *Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.* 1974, 12,1511
3. Benghiat, V.; Kaufman, H.W.; Leiserowitz, L. And Schmidt, G.M.J. *J.C.S. Perkin II.* 1972, 1758
4. Brandenburg, K. DIAMON: Visual Crystal Structure Information System. Versión 2.1e. Crystal Impac GbR. Univ. of California, USA. 2001
5. Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311-2327
6. D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, D. J. Williams. *Dalton*, 2002, 2259
7. G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, 1995, 374, 792
8. Gilli, G.; Giacovazzo. C. En *Fundamentals of Crystallography.*; Oxford University Press: Estados Unidos, 1992; Cap 1, 3, 4, 5, 7.
9. Haiduc I., F. T. Edelman. "Supramolecular Organometallic Chemistry". Wiley VCH. Weinheim. 1999
10. J. M. Lenh. "Supramolecular Chemistry". VCH. Weinheim 1995
11. Leiserowitz, L. *Acta Cryst.* 1976, B32, 775-802
12. Mehrota, R. C.; Bohra, R. *Metal Carboxylates.* Academic Press, New Cork. 1983
13. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1151
14. Pauling, L. Resonance and the Chemical Bond. En *The Nature of the Chemical Bond*, segunda edición; Cornell University Press, New York, 1948; 1-27

15. Pimentel, G.C.; McClellan, A.L. . "The Hidrogen Bond". ., W.N.Freeman &Comp, San Francisco, E.U.A. 1960
16. Rojas, L. Tesis de licenciatura, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, 2002
17. Skoog D., Holler F., Nieman T. "Principios de Análisis Instrumental". Mc Graw Hill. 5ta Edición. España, 2001
18. Zaworotko M. In Crystal Engineering: The design and Application of Functional Solids; Sedd, K.R., Zaworotko, M. (Eds.); NATO ASI Series C, Vol. 539; Kluwer. Dordrecht. 1998
19. Jenny P. Glusker whit Michell Lewis, Mirian Rossi. "Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists". United Estates Of America. 178-183. 1994
20. George H. Stout, Lyle H. Jensen. "X-Ray Structure Determination A practical Guide". Second Edition. Canada, 355-360. 1989
21. Morrison Robert T. and Boyd Neilson Robert. "Química Orgánica". Tercera Edición. 628, 1128-1139, (1970).
22. Polonio, J.M. "Métodos de Difracción de rayos-X. Principios y Aplicaciones". Ediciones Pirámides S.A. Madrid, (1981).
23. Díaz de Delgado, G.; Delgado, J. M. "Caracterización de Materiales Cristalinos mediante Técnicas de Difracción de Rayos-X". Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cristalografía. Mérida/Venezuela, (2000).
24. Rubinson, Kenneth A. y Rubinson Judith F., Análisis Instrumental, PEARSON EDUCACIÓN, S.A., Madrid, capítulo 11, pag.484, (2001).
25. Sheldrick G. M., "Shelx-97 Manual", Program for the Solution and Refinement of the Crystal Structures from Diffractometric Data. University of Göttingen, Alemania, (1997).

26. Hammond, C. "Introduction to Crystallography". Royal Microscopical Society
Microscopy Handbooks 19. Oxford Science Publications. Oxford, (1990).

”

www.bdigital.ula.ve