

Tesis de Posgrado

Estructura de complejos del Ión Sulfito

Baggio, Sergio

1966

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Baggio, Sergio. (1966). Estructura de complejos del Ión Sulfito. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1312_Baggio.pdf

Cita tipo Chicago:

Baggio, Sergio. "Estructura de complejos del Ión Sulfito". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1312_Baggio.pdf

Nº. 1312
Universidad Nacional de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estructura de Complejos del Ión Sulfito

Sergio Baggio

Resumen de la tesis presentada
para optar al grado de Doctor de
la Universidad de Buenos Aires

1966

1312
R
q.2

Es de interés obtener información estructural sobre el tipo de unión sulfite-metal en compuestos que contienen el grupo sulfite como ligando, así como sobre el grupo sulfite mismo.

Para ello se estudiaron por métodos cristalográficos y espectroscópicos dos complejos: el $(Co(en)_2 \cdot SO_3 \cdot SON) \cdot 2H_2O$ y el $(Co(en)_2 \cdot SO_3 \cdot Cl) \cdot H_2O$.

La información química sobre estos compuestos ya era conocida.

Se registraron los espectros infrarrojos de alta resolución a fin de poder ubicar la frecuencia a la cual aparecen el estiramiento simétrico y asimétrico. Con estos datos se pudo sacar información sobre distancias de unión y ángulos usando los gráficos de Gillespie. Por otro lado el hecho que esas frecuencias se corren a número de onda mayores respecto del sulfite libre hicieron pensar en coordinación a través del azufre. Además en el primer compuesto (Coens) el espectro IR indicó tiocianato N-coordinado.

Datos cristalográficos:

Coens: $a = 9,06 \pm 0,03$ Å
 $b = 6,59 \pm 0,03$ Å
 $c = 22,84 \pm 0,09$ Å
 $B = 95^\circ 25' \pm 0,5^\circ$

Estos valores fueron obtenidos de fotografías de precesión.

La densidad fue determinada por el método de flotación, obteniéndose

$$d(\text{obs}) = 1,71 \text{ g/cm}^3$$

$$d(\text{cal}) = 1,73 \text{ "}$$

$$Z = 4 \text{ moléculas por celda}$$

Aparecen las siguientes restricciones a las reflexiones posibles:

HCL sólo con $L=2n$

OKo sólo con $K=2n$

lo que permite asignar unívocamente el grupo espacial como $P2_1/c$. En el compuesto Seco no se pudo determinar grupo espacial, ya que las extinciones que aparecen en los diagramas no corresponde a ningún grupo de los conocidos. Por ello se concluyó que los cristales eran maclas.

Para determinar la técnica a seguir en la medición de intensidades trabajando a temperatura ambiente se hizo una estimación de desviaciones standard probables en base a la fórmula de Cruickshank,

Para el registro de las intensidades se tomaron fotografías de Weissenberg a lo largo de b , usando $M\alpha/Zr$ y desde $b=0$ a 7 siguiendo la técnica de equi-inclinación. Además se tomaron niveles cruzados a fin de poder correlacionar los niveles obtenidos en Weissenberg.

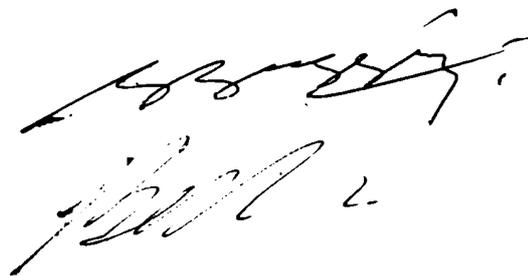
Las intensidades fueron medidas con un microdensitómetro y en algunos casos por estimación visual.

Fueron hechas síntesis de Patterson para $v=\frac{1}{2}$, una línea Harker y una síntesis tridimensional. De esta manera se ubicaron la mayoría de los átomos de interés.

Para mejorar la ubicación de los átomos ya localizados y tratar de ubicar algunos átomos livianos que no se ven en la Patterson se hizo una síntesis de Fourier.

Como era de esperar el complejo Coens es octaédrico y el grupo sulfito se halla unido al Co a través del azufre, con una distancia de $2,22 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Los valores medios para las uniones S-O y Co-N son $1,48 \text{ \AA}$ y $1,97 \text{ \AA}$ con desviaciones standard elevadas ya que no se hizo refinamiento, salvo algunos ciclos para probar la validez del modelo.

En base a estos resultados puede concluirse que la evidencia de unión pi es escasa. Por otro lado el tiocianato resulta ser N-coordinado con una unión Co-N de $2,06 \pm 0,09 \text{ \AA}$ que es relativamente larga, lo cual podría indicar debilitamiento de la unión ubicada en trans respecto del sulfito.

Handwritten signature and initials in cursive script, located in the lower right quadrant of the page.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estructura de Complejos del Ión Sulfito

Sergio Baggio

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

1966

ej. 3.

Agradecimientos

al Dr. Leopoldo N. Becka, director de este trabajo;

al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, ya que este trabajo se realizó bajo la vigencia de sus becas;

al Instituto de Cálculo, por la colaboración de su personal y el tiempo de computadora concedido

A mis padres

I N T R O D U C C I O N

El objeto principal de este trabajo fue el estudio del grupo sulfito como ligante en compuestos de coordinación. Es de particular interés conocer el tipo de unión en compuestos de sulfito con Co(III) como átomo central, que es un metal que ocupa una posición intermedia entre las categorías (a) y (b) en la clasificación de Ahrland, Chatt y Davies (20).

Además, en los últimos tiempos han tomado gran auge los estudios de oxianiones que tienen sistemas de dobles ligaduras no localizadas, de los cuales el sulfito es un ejemplo; por lo tanto es de interés conocer como afecta la unión oxianión-metal a esos sistemas de dobles ligaduras.

Gillespie y Robinson (36) coleccionaron una gran cantidad de información sobre frecuencias de vibración de la unión S-O, ángulos y distancias interatómicas, lo cual les permitió obtener una serie de relaciones empíricas entre estos y otros parámetros. Así, por ejemplo, las relaciones entre longitud de unión y frecuencias de estiramiento les permitió predecir algunas longitudes de unión y algunos ángulos O-S-O que no habían sido medidos y además pudieron refutar longitudes que estaban aparentemente mal calculadas. (Caso sulfito de sodio (4)).

Por otra parte los autores obtuvieron relaciones lineales entre orden de unión y constante de fuerza y una relación no lineal entre longitud de unión y orden de unión.

De todo esto surge que obtener medidas de la longitud de las uniones en un sulfito de cobalto, permitirá, además de discutir la probable presencia de unión pi entre Co y S si la unión se realiza a través de estos elementos, ver de que manera

se afectan los parámetros de las uniones S-O por la presencia de un catión metálico. Además, se completará el estudio obteniendo los espectros infrarrojos de los compuestos y de esa manera poder correlacionar usando los gráficos de Gillespie frecuencias de estiramiento con longitud y orden de unión obtenidos a partir de los resultados de rayos X.

Es interesante hacer un breve resumen de la información que se tiene del grupo sulfito, como ión libre y como ligante en compuestos de coordinación.

El sulfito, que forma complejos con un gran número de metales ha sido estudiado preferentemente a través de sus compuestos desde el punto de vista espectroscópico y químico. En cambio los compuestos estudiados por rayos X son escasos y no pasan de 4; el último de los cuales, el $\text{PdSO}_3(\text{NH}_3)_3$ ha sido estudiado en este laboratorio por Spinnler-Becka (3).

Anteriormente fueron resueltas las estructuras del $\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4(\text{NH}_4)_5$ y $(\text{NH}_4)_4(\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por Porai-Coshits, Ionov y Nivozheniuk (1) y la del $\text{SO}_3\text{Cu}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por Kierkegaard.

Además por difracción se estudiaron los siguientes sulfitos iónicos simples:

- a) SO_3Na_2 Zachariassen y Buckley (4)
- b) $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Weiss, Grand-Jean y Kern (5,6)
- c) $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Battelle y Trueblood

Los datos de las distancias S-O, que son muy necesarios para comprobar las teorías que se mencionan al principio de este trabajo, toman valores muy dispares en los compuestos estudiados hasta ahora. Zachariassen reporta, por ej., una distancia para la unión S-O de 1,39 Å estando en S 0,51 Å por encima del plano

de los 3 oxígenos y formando así una pirámide de base triangular. Esta distancia resulta ser corta aparentemente ya que es 0,10 Å más chica que en el sulfato(38). Por otro lado en la serie isoelectrónica de los oxianiones de cloro la distancia Cl-O en el clorato es(39) aproximadamente 0,04 Å más larga que en el perclorato(40)

Este trabajo fue realizado con pocas reflexiones y además con cristales que eran probables maclas, de ahí que los resultados no sean de confiar. En el sulfato de níquel las distancias son de $1,45 \pm 0,03$ Å y $1,62 \pm 0,02$ Å. Esta estructura se resolvió en base a 63 reflexiones y por lo tanto las desviaciones standard deben considerarse considerablemente mayores a las informadas. El tercer trabajo es el más confiable y da valores de 1,53 Å para distancias y 105° para ángulos.

Si bien las distancias son muy variadas, lo que si se puede asegurar es que el sulfito tiene una estructura de pirámide de base triangular ocupando el S uno de los vértices. Por lo tanto cuando no se halla coordinado el sulfito pertenece al grupo C_{3v} de simetría.

Ya que los métodos de espectroscopía infrarrojo son de gran utilidad en el estudio de la estereoquímica de complejos es conveniente dar una idea del tipo de información que puede obtenerse por este método. Haciendo el análisis vibracional por teoría de grupos, y teniendo el grupo sulfito 4 átomos habrá $3 \times 4 - 6$ modos normales de vibración, dos de los cuales pertenecen a la representación A_1 y dos a la representación E (doblemente degenerada). Ya que las representaciones son activas en I.R y Raman caben esperar 4 picos. En efecto el espectro Raman del sulfito de sodio anhidro fue obtenido por Simon y Waldman(8) apareciendo 4 bandas que fueron asignadas así:

Representación	banda	asignación	frecuencia(cm^{-1})
A_1	ν_1	estiramiento simétrico	525
E	ν_3	estiramiento asimétrico	966
A_1	ν_2	doblamiento simétrico	632
E	ν_4	doblamiento asimétrico	494

Por su parte Potreanu, Pinchas y Samuel (9) obtuvieron el espectro infrarrojo del mismo compuesto asignando las bandas de la siguiente manera: $\nu_1=1115$, $\nu_2=630$, $\nu_3=1146$, $\nu_4=494$ Además los mismos autores obtuvieron el espectro del sulfito marcado $SO_2^{16}O_2^{16}$ el cual tiene menos simetría que el sulfito simple, por lo tanto se rompe la degeneración de ν_3 y ν_4 , obteniéndose 6 frecuencias 4 de las cuales son: $\nu_3'=1115$, $\nu_3''=1190$, $\nu_4'=471$, $\nu_4''=494$.

La marcada discrepancia en la asignación de ν_3 , hace pensar que en el segundo trabajo el autor probablemente haya usado sulfito que contenía sulfato como impureza, ya que sino la teoría de corrimiento de frecuencias de estiramiento cuando hay coordinación a través del S, como se verá más adelante no tendrían validez.

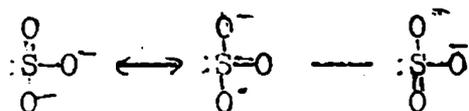
Simon y Kriesgman (10) han mostrado que el valor de la constante de fuerza f para la unión S-O en varios compuestos puede ser calculada adecuadamente por el modelo simple de dos masas puntuales, es decir $f=4\pi^2c^2\nu^2u$ siendo $\nu=\frac{1}{2}(\nu_1+\nu_3)$, y que la fórmula de Badger (11) da valores bastante buenos para la distancia S-O;

$$f=1,86 \cdot 10^5 / (r_{S-O}-0,88)^3$$

Esto se hizo para varios sulfitos simples obteniéndose valores entre 1,56 y 1,58 A (Babaeva y Kharitonov (12)).

Por su parte Robinson(37) usando el método descrito en (36) obtiene un valor de $K_{S_2O} = 5,7 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$, (donde $v_{S-O} = \frac{1}{2}(v_s + v_{as})$ y $K_{S-O} = 0,6262 \cdot v_{S-O}^2$).

En base a la relación lineal entre la constante de fuerza y el orden de unión ($n = 1,1 \cdot 10^{-6} \cdot k_{S-O} + 0,7$) (36), $k = 5,7 \cdot 10^{-5}$ corresponde a un orden de unión de 1,33 consistente con las estructuras



para las cuales la longitud de unión es de 1,54. Esto confirma que las distancias reportadas por Zachariassen son cortas y que los resultados obtenidos en el estudio del sulfito de amonio hidrato parecen ser los mejores sobre SO_3^- iónico hasta el presente.

En lo que respecta a estudios teóricos Porai-Koshits Ionov hicieron un cálculo de orbitales moleculares para el ión sulfito según el método de Roothman llegando a la conclusión que la carga formal sobre el átomo de S es $q_s = +0,45$, sobre cada O $-0,82$ y el orden general de ligadura 2,2.

GRUPO SULFITO COMO LIGANTE:

Puede actuar como ligante mono o bidentado (y en este último caso formando monómeros o dímeros dando lugar a la formación de puentes).

i) Como ligante monodentado 2 son las estructuras propuestas (Sidwick (41))



i) El sulfito como ligante monodentado:

La estructura (1) mantiene la simetría C_{3v} del grupo sulfito libre y por lo tanto caben esperar 4 bandas como en el caso del SO_3Na_2 . La diferencia con dicho compuesto es un corrimiento en las frecuencias de estiramiento debido a la perturbación que produce la cercanía del ión metálico sobre el S. Al formarse la unión $M-S$ parte de la nube electrónica alrededor del átomo de S se desplazará hacia el átomo M, lo cual hace decrecer la densidad sobre el 1^o , atrayendo entonces el S electrones de los O vecinos en la dirección $O-S$. Esto aumenta el orden de unión $S-O$ disminuyendo la distancia y aumentando f con lo cual se produce un aumento en el valor de las frecuencias de estiramiento (Francis-Cotton)(13). La estructura 2 disminuye la simetría de C_{3v} a C_s rompiéndose la degeneración de las bandas de tipo E, obteniéndose entonces 6 bandas. Debido a la presencia de la unión $M-O$ cabe esperar una disminución en la frecuencia de estiramiento correspondiente a la unión $S-O$ (Powell-Newman)(14).

Babaeva-Kharitonov y Novozhenyuk(12) dan una serie de argumentos mediante los cuales pareciera ser que la unión $M-S$ es más probable y estable que la $M-O$. Los autores señalan que el grupo sulfito es fácilmente oxidable, con pérdida del último par de electrones lo cual pone de manifiesto la labilidad de los mismos y la facilidad con la que podrían entrar en una unión $S-M$. Por otra parte los oxianiones de bajo poder complejante, tales como el NO_3^- o ClO_4^- dan lugar a uniones $M-O$. Por último los alquilsulfitos $R-O-SO_2^-$ son menos estables que los $R-SO_3^-$ en los cuales se transforman fácilmente. Todo esto hace pensar en una unión $M-S$ en lugar de una unión $M-O$.

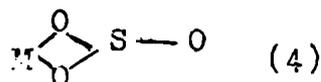
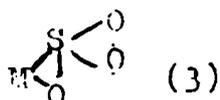
En la mayoría de los complejos de sulfito estudiados hasta el presente el oxianión actúa como ligante monodentado y la unión se realiza a través del S. El compuesto estudiado por Porai-Koshitz $((\text{NH}_4)_5(\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4)$ es centrosimétrico con distancias Ir---Cl e Ir---S que son 0,04 y 0,25 más cortas que las sumas de los radios covalentes. La contracción de la unión Ir-S es mayor que lo esperado ya que aún para un orden de unión pi de 0,5 la contracción es de solo 0,21. Por otra parte la longitud de las uniones son del orden de las determinadas en sulfonatos donde se obtienen valores de 1,44(42) y 1,462(43) mientras que se esperarían distancias mayores debido a la menor electronegatividad del Ir respecto del C y debido a la unión pi Ir-S.

El último de los sulfitos complejos resuelto hasta la realización de este trabajo fue el $\text{PdSO}_3(\text{NH}_3)_3$ (3) donde se obtuvieron distancias S---Pd de $2,246 \pm 0,008$ lo cual está indicando unión pi entre S---Pd ya que la longitud de la ligadura es 0,11 Å más corta que la suma de los radios covalentes. En lo que respecta al grupo sulfito, las longitudes de uniones medias son de $1,48 \pm 0,02$ Å y el ángulo medio de $109^\circ \pm 1^\circ$. Esto muestra que el efecto de la fuerte unión pi se refleja en la geometría de la molécula. El espectro infrarrojo de este compuesto muestra doblamiento de la frecuencia de estiramiento probablemente debido a uniones interatómicas y corrimiento de estas frecuencias a valores mayores respecto del ión libre lo cual está de acuerdo con las teorías antes mencionadas. Relacionando las frecuencias de I.R. con los valores de longitudes obtenidas Spinnler y Becka obtuvieron un orden de unión de 1,5.

ii) El sulfito como ligante bidentado:

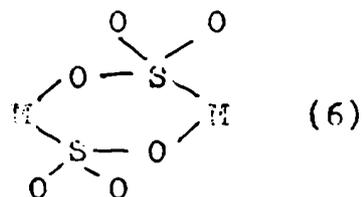
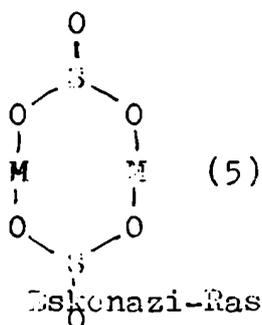
Aquí el problema es más complicado ya que hasta ahora sólo un compuesto ha sido estudiado por difracción $(\text{NH}_4)_4(\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

pero los resultados no ofrecen muchas garantías ya se trabajó solamente con proyecciones. Las estructuras postuladas para el sulfito como ligante bidentado (formando monómeros) son:



La estructura reportada por Perai es la 4. Una unión de tipo 3 implica la formación de un ciclo de tres átomos los cuales son inestables y prohibidos por razones estéricas. Zabaeva (12) hace un cálculo de cuales serían las distancias M-S y M-O en ese ciclo y obtiene valores bastante menores de 1,5 Å que son inaceptables, ya que se sabe por el estudio de un gran número de compuestos que esas distancias son del orden de 2 Å. La estructura 4 si bien es más probable que la 3 haría que el grupo sulfito se distorsione mucho si se suponen distancias normales. (12).

En lo que respecta al sulfito como ligante bidentado formando puente también han sido propuestas 2 estructuras y hasta el presente no se conoce ningún trabajo de difracción en el cual el sulfito presente esta distribución espacial.



Eskenazi-Raskovan y Levitus (44) estudiaron por infrarrojo una serie de derivados de sulfito de paladio con 1:10 fenantrolina algunos de los cuales presentan aparentemente una estructura de tipo 6. El número de picos en el espectro de algunos de estos compuestos está de acuerdo con sulfito bidentado y además

el hecho que el $\text{PdSO}_3(\text{Phen})$ sea resistente a la hidrólisis hace pensar que una estructura de tipo 5 no puede ser posible, ya que haría muy fácil la sustitución como ocurre en los compuestos de sulfato. De ahí que se sustente una estructura de tipo 6.

El hecho que uno de los complejos estudiados tenga tiocianato coordinado permitirá obtener además información sobre este grupo, cuyo estudio en complejos ha tomado gran auge ultimamente. Será interesante verificar cual es la geometría del tiocianato en el ~~ca~~ complejo y ver si la unión tiocianato-metal afecta de alguna manera la unión del met 1 con el sulfato.

El ión tiocianato forma complejos con la mayoría de los metales de transición aunque los de III y IIb han sido reportados sólo recientemente (18-19). Excepto en los compuestos iónicos tales como el SCN^- el grupo tiocianato se puede coordinar por lo menos de 4 maneras diferentes como se indica abajo



En general el ión tiociano se coordina a los metales de d^8 clase (a) a través del N y a los metales de clase (b) a través del S según la clasificación de Ahrland-Chatt-Davies (20). Aunque por análisis de rayos X se sabe que en general la unión con los elementos de la primera fila de transición se hace via el N, el estado de oxidación, la naturaleza de los otros ligantes en el complejo y los factores estéricos pueden decidir la manera mediante la cual el grupo tiocianato se une al metal (21-22-23).

La frecuencia de estiramiento C-N (24) ha sido usada para distinguir entre coordinación a través del S o N o estructura puente. Chatt y colaboradores (25) hallaron que la frecuencia de estiramiento CN se halla a número de onda mayores cuando el tiocianato se coordina como puente que cuando es monodentado.

Los espectros infrarrojos de tio e isotiocianatos pueden diferenciarse claramente:

Rango de frecuencia C--N	Estructura
2060-2105 cm^{-1}	MNCS
2140- cm^{-1}	RSCN

Sin embargo en el caso de compuestos inorgánicos no es tan sencillo y deben tenerse en cuenta otros factores como n° de coordinación, estereoquímica del complejo, otros ligantes, etc.

Por otra parte se encontró que la frecuencia de estiramiento C--S es más adecuada como diagnóstico. Se halló que cuando se hace a través del N, aparece entre 750-860 cm^{-1} . (26-27-28)

Las frecuencias del SCN⁻, fueron obtenidas por Plurey y Shuterland (29), y los valores son $\nu_{\text{CN}}=2050 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CS}}=740 \text{ cm}^{-1}$.

La unión M-SCN es siempre angular, pero la unión M-NCS puede ser lineal o angular, habiéndose reportado ángulos tan bajos como 140° (23-26). Se ha sugerido que en el [SCN]⁻, predomina la estructura $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S}^-$ (30), mientras que en los compuestos coordinados a través del nitrógeno, predominan las estructuras $\text{M} - \text{N} \equiv \text{C} - \text{S}^-$ y $\text{M} \setminus \text{N} = \text{C} = \text{S}$. Por otra parte en los compuestos coordinados a través del S la estructura $\text{M} \setminus \text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$ parece ser la más probable (26)

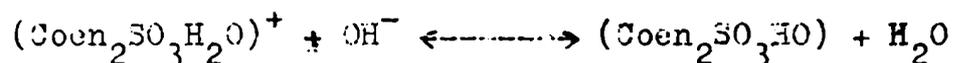
Los datos de infrarrojo indican unión a través del S en el $(\text{Pt}(\text{SCN})_4)^{2-}$ y $\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2$ donde M es Pt, Pd pero unión a través del N en $\text{M}(\text{NR}_3)_2(\text{SCN})_2$. El cambio de unión M-S a M-N en estos complejos de metales de clase (b) ha sido explicada en base a que los aceptores pi fuertes como las aminas terciarias, pueden hacer que los orbitales d_{σ} del metal sean menos adecuados para unirse a los orbitales pi del S. (22). Parece ser también que cuando existen ligantes que son aceptores pi fuertes la carga efectiva del metal juega un papel importantísimo.

Así mientras el $\text{M}(\text{CO})_5\text{SCN}$ se coordina por el S el iso-electrónico $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$ se coordina por el N. Apparently la disminución de la carga sobre el metal causa un cambio de S a N.

Los factores estéricos parecen jugar un papel importante en la manera de como se coordina el ión tiocianato. Los requerimientos estéricos son para el $\text{M}-\text{SCN}$ al parecer más grandes que para la unión lineal $\text{M}-\text{NCS}/$.

Información química:

Se han realizado algunos trabajos en los cuales se trató de obtener información de la unión sulfito-Metal en base a propiedades físico-químicas y en base a los espectros infrarrojos. Vamos a ejemplificarlo con compuestos de Sulfito con Co(III) . Baldwin(15) preparó una serie de compuestos de Co donde el grupo actúa aparentemente como ligante mono o bidentado. Entre los monodentados se pueden citar los que responden a la fórmula $(\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_3\text{X}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{X}=\text{Cl}, \text{SCN}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$. Analizando el derivado clorado Baldwin tuvo que suponer que en solución lo que se tiene es la especie $(\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_3\text{H}_2\text{O})^+$ y Cl^- ya que las medidas de conductividad indican que se trata de un electrolito 1:1. Además se puede eliminar el Cl^- de la solución con Ag^+ sin que cambie el espectro visible del compuesto. Por otra parte la solución contiene un equivalente de H^+ titulable lo cual es consistente con la presencia del aquo-grupo ácido.



La suposición que en el estado sólido el cloro está dentro de la esfera de coordinación se sustenta por el hecho que el compuesto se puede deshidratar a 120° sin que se produzca cambio apreciable en el espectro I.R.

Tratando una solución de $(\text{Coen}_2\text{SO}_3\text{Cl})\text{H}_2\text{O}$ con SCN^- se obtiene un precipitado de $(\text{Coen}_2\text{SO}_3\text{SCN}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ya que el espectro I.R. denota tiocianato coordinado.

Baldwin(15) también informa la existencia del compuesto $(\text{Coen}_2\text{SO}_3)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el cual el sulfito actuaría como ligante bidentado ya que:

- 1) El sólido se deshidrata fácilmente a 120° dando un I.R. casi idéntico al original.
- 2) La conductividad de la solución indica la presencia de un electrolito 1:1.
- 3) El catión no es ácido.
- 4) La adición de SCN^- da un compuesto cuyo I.R. no revela tiocianato coordinado.

Haciendo un análisis del nº de picos que dan los distintos compuestos en I.R., Baldwin y otros autores creen probable que la unión Co-sulfito se haga a través del S. En los bidentados se postula (15) una estructura de tipo 4 basándose en el hecho de la dificultad que existe en pasar de un complejo bidentado a uno monodentado.

Por otro lado Babaeva y Iharitonov (16) en base del espectro infrarrojo del Co(III) y Rh(III) concluyen que la estructura 6 es la más probable.

Babaeva y Baranovskii(17) estudiaron el efecto trans que presenta en grupo sulfito en el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3)\text{Cl}$ el cual reacciona con NO_2^- , SCN^- , CN^- , $\text{SO}_3^{=}$, dando $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{X})\text{Cl}$ donde X está en trans respecto del sulfito.

PARTE EXPERIMENTAL

Espectros Infrarrojos: Se obtuvieron en el rango de 400-4000 cm^{-1} usando un espectrómetro Beckman I.R.9 en nujol como solvente.

Los compuestos estudiados fueron $\text{Co}(\text{en})_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{SCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Coens) y $\text{Co}(\text{en})_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Seco) a fin de obtener información sobre estos compuestos y predecir algunas de sus propiedades conociendo las frecuencias de vibración usando las últimas teorías en boga (36). A continuación se detalla la ubicación de los principales picos que aparecen en los espectros (fig. 1 y 2)

Coens: 486m, 511m, 565w, 635s, 680vw, 790m, 814w, 836vw, 890vw, 980vs, 1055m, 1095vs, 1105sh, 1134m, 1165w, 1215w, 1282w, 1538vw, 1552vw, 1583s, 1680w, 2120vs, 3200, 3280, 3360, 3390, 3560.

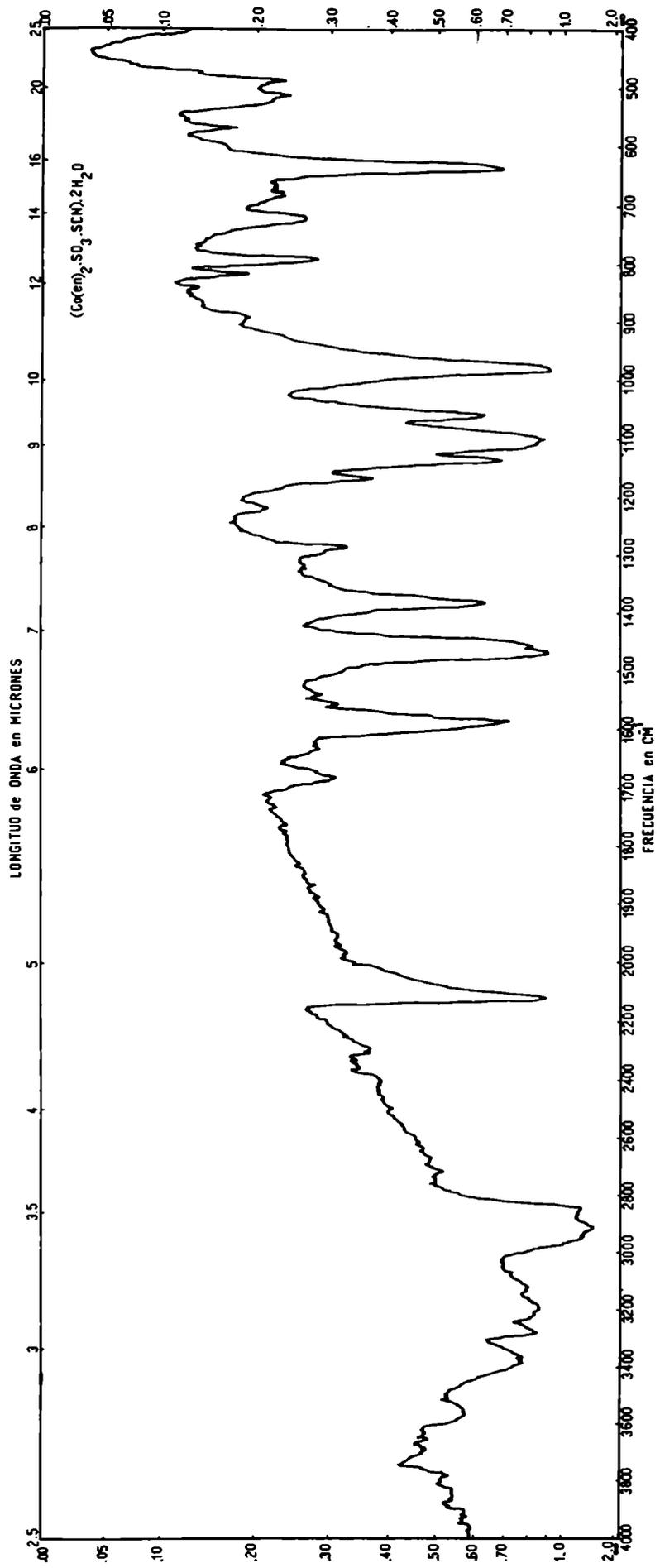
Seco: 480w, 510m, 560vw, 598w, 630s, 833vw, 882w, 980(995sh)vs, 1055sh, 1075s, 1085sh, 1110s, 1130vw, 1158s, 1248m, 1280vw, 1295w, 1595vs, 3130s, 3220s.

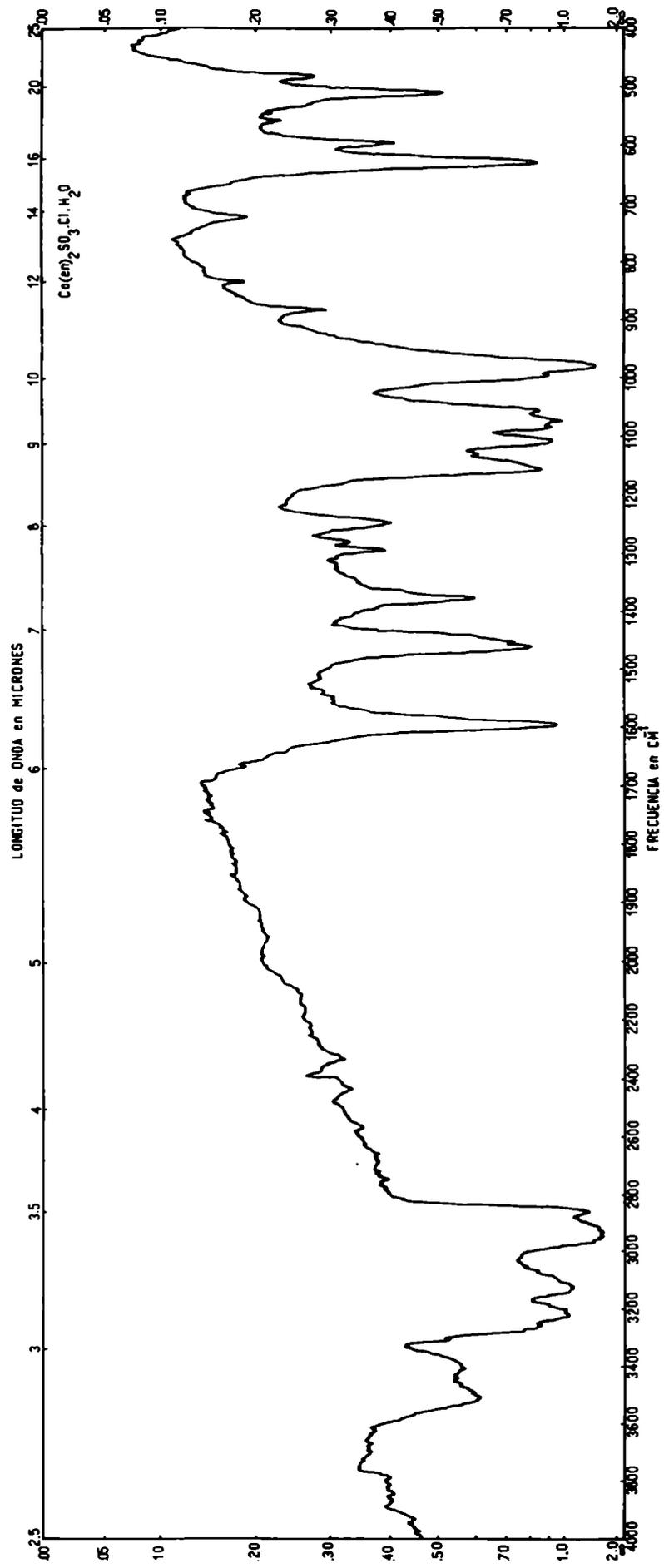
Los valores de las frecuencias están en cm^{-1} , mientras que las letras que siguen a los números se refieren a la intensidad de la banda (vw muy débil, w débil, m medio, s fuerte, vs muy fuerte sh hombro).

Para asignar las bandas correspondientes al grupo sulfato en estos complejos es importante saber primero donde aparecen las bandas correspondientes al grupo etilendiamina coordinado.

Baldwin (46) estudió la etilendiamina coordinada al $\text{Co}(\text{III})$ por métodos espectroscópicos y pudo asignar las bandas correspondientes al grupo (en) en complejos del tipo trans y cis $\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}_2 \cdot \text{X}$ donde X puede ser Cl, Br, I, SCN.

Debido al hecho que las bandas de estiramiento S-O aparecen en la zona de 950-1200 cm^{-1} en los complejos en los cuales





la unión se realiza a través del S, indicamos a continuación las bandas intensas correspondientes al grupo (en) que aparecen en la zona antes indicada, en los compuestos estudiados por Baldwin

Isómero trans :

K= Cl	Br	I	SON
1206s	1203s	1190sh	1110vs
1120vs	1114vs	1110vs	
1110vs	1101vs	1104vs	
1053vs	1053vs	1053vs	1050vs
1004vs	1006vs	1003s	1008s
994vs	997vs	994s	993s

En base a esta información se puede ver que el n° de picos que aparece en la zona de interés es grande lo cual complica la asignación.

En la mayoría de los complejos de Co (47) Babueva y colaboradores asignan la frecuencia ν_1 (estir. sim.) a bandas que aparecen entre 950-1000 cm^{-1} . En base al cuadro anterior se puede ver que la (en) trans coordinada presenta picos entre 993-1008 cm^{-1} . Los compuestos que hemos estudiado presentan picos en Coens: 980 Seco: 980, 995 cm^{-1} .

El pico del compuesto Coens se obtuvo nuevamente aumentando la resolución y aparentemente parece desdoblarse en dos picos. En base a toda la información precedente se supuso que en el caso del Coens $\nu_1=980\text{cm}^{-1}$ superponiéndose allí picos debido a la (en); mientras que en el caso del Seco se asignó también a 980 cm^{-1} , debiéndose probablemente el Sh de 995 al grupo (en). Tanto el Coens como el Seco presentan picos a 1055 cm^{-1} que decididamente deben ser debidos al grupo (en) ya que en los compuestos estudiados por Baldwin aparecen picos en esa zona que prácticamente no cambian de ubicación al cambiar el anión X.

En cuanto a la asignación de ν_3 para el Coens parece ser a 1095 cm^{-1} con un sh a 1105 probablemente debido al (en) (ver tabla) mientras que en el Seco $\nu_3=1075-1085 \text{ cm}^{-1}$, siendo esta última banda y la de 1110 debida probablemente a la (en).

Debido a la falta de información en la región cercana a 400cm^{-1} obtuvimos el espectro del $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{Cl}$ usando un espectrómetro Perkin-Elmer 521 (trabajando con pastilla) para obtener los picos que aparecen a baja frecuencia y que son debidos al grupo etilendiamina. Los picos aparecen a 400w, 470vs, 512s 590vs, En base a esto los únicos picos seguros asignados a doblamiento son los de 635(Coens) y 630(Seco). Los otros picos debidos a doblamiento a nosotros nos aparecen en la zona de 560(Seco), 565(Coens) ya que en la zona de 500cm^{-1} donde los asignan otros autores, parecen ser debidos al grupo (en).

En base a la asignación realizada todo hace presumir una coordinación a través del S ya que las frecuencias de estiramiento aparecen a valores superiores respecto del ión libre.

En base a los datos de frecuencias de estiramiento se puede hacer un cálculo de longitudes de unión S-O, ángulos O-S-O y órdenes de unión utilizando los gráficos de Gillespie (36) para luego compararlas con los valores que se obtengan al resolverla estructura por difracción de rayos X.

x) Tabla 1

	frecuencia est.	$\bar{\nu}$	$k \cdot 10^{-5} \text{ dyn cm}^{-1}$	$r_{\text{S-O}}$	n
Coens	980,1095	1056	7,0	1,49	1,5
Seco	980,1075,1085	1046	6,9	1,49	1,5
Sulfito	925,966	953	5,7	1,54	1,33
Sulfato	980,1104	1082	7,1	1,49	1,5

x) utilizandám fig. 1, ref. (36).

x)Tabla 2 (Usando fig. 2 ref. (36)).

	ν	ángulo O-S-O
Coens	1056	109°
Beco	1046	108,5°
Sulfato	1063	110°
Dimetilsulfox.	1159	113°

En lo que respecta al Coens ,se obtienen también picos que indican que el grupo tiocianato está coordinado.En el espectro de alta resolución, la ubicación exacta de las bandas permitió elaborar hipótesis acerca de como se halla coordinado este grupo.La banda de estiramiento C-S aparece a 790cm^{-1} , mientras que la C-N está en 2120cm^{-1} .La primera frecuencia se ha usado frecuentemente para decidir la forma mediante la cual está coordinado el SCN ya que es bastante sensible al cambio M-S por M-N (Ver hoja 10).El valor obtenido indica claramente que la unión debe hacerse via el nitrógeno.La segunda frecuencia si bien no es muy segura para decidir el modo de coordinación, corrobora la hipótesis de unión M-N ya que aparece en la zona de los tiocianatos N-coordinados.

El espectro infrarrojo puede decidir en principio si la etilendiamina está cis o trans coordinada.Si bien por el método de obtención de los complejos todo hace pensar que los isómeros obtenidos son los trans , es interesante ver si se cumplen las reglas que permiten diferenciarlos.

Merrit y Wiberly (48) indican que la zona de 1600 cm^{-1} es bastante importante para decidir este problema.Según los autores las trans-bisetilendiaminas tienen bandas simples en el rango $1605-1575\text{cm}^{-1}$ mientras que las bandas del isómero cis son más complejas y aparecen en un rango más grande ($1634-1527$). El Coens y Beco presentan una sola banda en esa zona a 1583 y 1595 cm^{-1} respectivamente.

Además en la región de $700-820\text{ cm}^{-1}$ el isómero trans presenta dos picos, mientras que el isómero cis tiene un espectro más complejo. El Seco en esta zona no presenta picos de intensidad apreciable, mientras que el Coens tiene uno en 814 cm^{-1} .

Las variaciones más consistentes se obtuvieron (46) en la región del "rocking" CH_2 ($870-900\text{ cm}^{-1}$) donde los isómeros cis presentan dos bandas, mientras que los trans sólo una. (Coens una banda 890 cm^{-1} ; Seco una banda 882 cm^{-1}). Se ha sugerido también la zona de $1120-1150\text{ cm}^{-1}$ pero no se puede utilizar en complejos con oxianiones coordinados.

En base a todo lo expuesto parece confirmarse una estructura de tipo trans.

PORTE EXPERIMENTAL

Cristales, celdas, grupos espaciales:

Los primeros compuestos que se trataron de estudiar fueron $(\text{Coen}_2\text{SO}_3)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) ; y $(\text{Coen}_2\text{Cl}\cdot\text{SO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (11). El compuesto (1) no pudo ser sintetizado , ya que cuando se trató de obtener dicho complejo siguiendo la técnica de Baldwin lo que se obtuvo fue (11). Esto se confirmó mediante la obtención de espectro I.R. (fig. 2) ya que no aparece el pico en 1035 cm^{-1} que se considera característico de los compuestos bidentados. El compuesto (11) da en las condiciones de obtención (15) cristales de forma romboédrica, bastante grandes y de color pardo rojizo, con caras y aristas perfectamente definidas. La densidad de los cristales fue determinada usando el método de flotación con cloroformo como solvente y una colección de líquidos pesados como reguladores dando un valor de $1,78 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$.

A este compuesto se le tomaron una serie de diagramas para tratar de determinar dimensiones de celda y grupo espacial. Para este fin se utilizaron una cámara de Weissenberg (Nonius) y una Precesión (Charles Supper). Se obtuvieron dimensiones de celda aproximadas para asignar índices dando los siguientes resultados:

$$a^+ = 0,1018\text{ \AA}^{-1}$$

$$b^+ = 0,0628\text{ ''}$$

$$c^+ = 0,0662\text{ ''}$$

$$B^+ = 82^\circ$$

En base a la simetría de los diagramas se pudo inferir que los cristales son monoclinicos. El número de moléculas por celda en base al valor de la densidad y el volumen es 8 obteniéndose una densidad calculada de $1,76\text{ g/cm}^3$. Para determinar el grupo espacial se tomaron los siguientes niveles , con las extinciones

que se detallan (Estos datos son el resultado de haber trabajado con 5 cristales diferentes).

nivel

0 k L	0 k 0	k=par
	0 0 L	L=par
	0 k L	k=par
1 k L	1 0 L	ausente
2 k L	2 0 L	L=par
h 0 L		h=par, L=par
h 1 L	h 1 0	ausente
h k 0	h 0 0	h=par
	0 k 0	k=4n
h k l	h 0 l	ausente
	o k l	k=par

Si se analiza el conjunto de extinciones se ve que no hay ningún grupo espacial monoclinico que las satisfaga. Esto puede ser debido a la presencia de una macla en el cristal. Esta no pudo ser resuelta y por lo tanto no se pudo determinar el grupo espacial. Para tratar de eliminar la macla se trató de recristalizar el compuesto en otro solvente distinto de agua pero se tropezó con la dificultad de la marcada insolubilidad del mismo en los solventes orgánicos comunes. A causa de esto se probó el cambio de cloruro por tiocianato.

El nuevo compuesto (Coens), se preparó a partir del (11) (Seco) en solución acuosa tratándola con una solución de SCNK. Se obtuvo un precipitado microcristalino, pardo amarillento, que puede redisolverse en exceso de agua. Dejando evaporar la solución se obtuvieron cristales elongados, con forma de agujas casi perfectas. En base al espectro infrarrojo (fig. 1) tiene tiocianato coordinado lo cual no deja duda acerca del compuesto del cual se partió.

El análisis químico del compuesto Coens arrojó los siguientes resultados (Realizado por el Dr. A. Bernhardt, Mühlheim(Ruhr)).

	% C	% H	% N
Obs.	17.39	5.89	19.06
Calc.	16.99	5.66	19.83

La determinación de dimensiones de celda y grupo espacial se llevó a cabo tomando diagramas de precesión. Se montó un cristal (Coens 2) a lo largo del eje a^+ tomándose los niveles hOL y rotando el dial de la cámara 90° el hOL y hLL. Los diagramas fueron obtenidos con radiación de Mo/Zr y Co/Fe.

Las restricciones que aparecen en las placas son:

$$\begin{aligned} hOL & \text{ sólo con } L=2n \\ 0k0 & \quad \quad \quad k=2n \end{aligned}$$

lo cual permite asignar univocamente el grupo espacial como $P2_1/c$ sabiendo que la simetría de los diagramas es monoclinica. (C_{2h}^5 , N° 14 Tablas Internacionales).

Las medidas de celda, a partir de los diagramas de Mo son:

$$\begin{aligned} a^+ &= 0,1103 + 0,001 \text{ \AA}^{-1} \\ b^+ &= 0,1517 + 0,001 \text{ " } \\ c^+ &= 0,0439 + 0,001 \text{ " } \\ B^+ &= 84^\circ 45' \pm 0,5^\circ \\ a &= 9,06 + 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 6,59 + 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 22,84 + 0,09 \text{ \AA} \\ B &= 95^\circ 15' + 0,5^\circ \end{aligned}$$

La densidad fue determinada por el método de flotación usando los mismos líquidos que en el caso del Seco obteniéndose los siguientes valores:

$$\begin{aligned} D_{\text{obs.}} &= 1,71 + 0,02 \text{ g/cm}^3 \\ D_{\text{calc.}} &= 1,73 \text{ g/cm}^3 \end{aligned} \quad Z = 4 \text{ moléc./celda.}$$

Medición de Intensidades:

El objeto principal de este trabajo es obtener información sobre la unión Metal-sulfito y si fuese posible además información sobre el grupo sulfito como tal. A continuación daremos los valores de las desviaciones standard estimadas en función del factor de discrepancia R. Cruickshank (33) obtuvo una fórmula aproximada mediante la cual se puede estimar la desviación standards conociendo

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$\bar{s} = \left(\left\langle \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\rangle \right)^{1/2}$$

p= número de reflexiones independientes-
- número de parámetros a determinar.

N= N° de átomos similares al cual se le está determinando la d.Standard necesarios para dar un poder de difracción a \bar{s} igual al de la unidad asimétrica de la estructura, es decir

$$\sum_i f_i^2(\bar{s}) = N_j f_j^2(\bar{s})$$

Las fórmulas obtenidas por Cruickshank para cristales centrosimétrico son :

$$\sigma(x) = \frac{R(N)^{1/2}}{s(8p)^{1/2}} \quad (x)$$

$$\sigma(U) = \frac{R(N)^{1/2}}{s^2(320p)^{1/2}} \quad (xx)$$

Trabajando a temperatura ambiente el máximo $\sin \theta$ si se usa radiación de Mo es de 0,5. Usando la fórmula aproximada $\bar{s}^2 = \frac{1}{2} s^2$ máx. se obtiene un valor de 1,15.

En la tabla que sigue se detallan los valores de N obtenidos para los distintos átomos usando los valores de B que se indican y con $\bar{s}=1,07$.

	B	f(s)	f ²	N	N ^{1/2}
Co	2	3,65	13,32	5,12	2,26
S	3	1,39	1,93	13,46	3,67
O	4	0,426	0,176	44,57	6,63
N	4	0,385	0,111	48,6	6,93
C	5	0,245	0,063	74,58	8,63

Usando la fórmula (x) se obtiene la desviación standard en función de R.

o (x)/A	R= 30%	15%	10%
Co	0,007	0,0034	0,0023
S	0,0114	0,0057	0,0038
O	0,019	0,0095	0,0069
N	0,022	0,011	0,0072
C	0,026	0,013	0,0089

Estos valores indican que para hacer una discusión cuantitativa de teorías de unión se debería llegar a un R de 15% por lo menos si se trabaja a temperatura ambiente.

Haciendo un cálculo de los coeficientes de absorción lineal para el compuesto Coens para las distintas radiaciones se obtuvieron los siguientes valores:

$$u_{Mo} = 18.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$u_{Co} = 75 \quad "$$

$$u_{Cu} = 150 \quad "$$

Debido a los problemas que trae aparejado la corrección por absorción se trató de trabajar con cristales que tengan las dimensiones adecuadas para que los errores debidos a absorción no supere el 10% que es el error estimado en la medición de las intensidades. La radiación que más se uso en los diagramas para intensidades fue el Mo debido a su bajo coeficiente de absorción lineal

El Cu fue descartado no sólo por su elevado c.a.l. sino también porque los diagramas tomados con él dan mucho fondo debido a la fluorescencia. El Co se utilizó para obtener las reflexiones de $\sin \theta/\lambda$ bajas que son tapadas por el "beam-stop" en Weissenberg cuando se usa Mo o que caen en la zona ciega en precesión. El Co ofrece la desventaja que el haz es poco intenso y por lo tanto se deben hacer exposiciones muy largas para lograr diagramas intensos.

Dado que existen tablas, que dan para cristales cilíndricos y esféricos, conocido el u , cual es el máximo tamaño de cristal para que no haya corrección por absorción, se trató de usar agujas y cristales esféricos para poder acotar más fácilmente las dimensiones y de esa manera no hacer la corrección (34).

Para la obtención de diagramas para intensidades se utilizaron 2 cristales (Coens 7 y 5).

El primer cristal, Coens 7, era casi cúbico y se trató de hacer esférico para poder usar la tabla que da Buerger(34).. Esto se logró sumergiéndolo en agua durante intervalos muy cortos de tiempo. De esa manera se obtuvo un cristal aproximadamente esférico de 0,2 mm de diámetro. Este es un cristal relativamente grande (aunque no se necesita corregir si se usa radiación de Mo) pero fue necesario que fuese así ya que se usó en precesión para obtener diagramas integrados con una cámara que tiene un paso de integración fijo e igual a 1/12 mm. El cristal se montó a lo largo de a^+ .

El segundo cristal (Coens 5) fue utilizado en diagramas de Weissenberg. Aquí el problema de dimensiones no fue tan crítico ya que la cámara usada tiene paso de integración variable en las dos direcciones. El cristal tenía forma de aguja, se montó a lo largo de b (eje de la aguja y de extinción) y tenía di-

mediciones 0,7x0,08x0,08 mm.

Con el cristal Coens 7 se tomaron los diagramas de los niveles hOL, hko en precesión con Mo/Zr; OkL y lkL en Weissenbreg usando Mo/Zr y Co/Fe. Con el cristal Coens 5 se obtuvieron desde hOL a h7L usando Mo/Zr en Weissenberg. En todos los casos salvo cuando se usó radiación de Co los diagramas se tomaros integrados y en Weissenberg se utilizó siempre la técnica de equi-inclinación.

En el caso de Precesión se usó película Kodak-kk- y se tomaron registros de distintas exposiciones a fin de obtener el mayor número de reflexiones posibles, midiendose la intensidad en la placa en la cual el valor de I cae dentro del rango de linealidad de la película. En Weissenberg no existiendo el problema de doblamiento de puntos se utilizó película multiple para obtener en un solo registro la mayor cantidad de puntos posibles. Para radiación de Mo se usaron películas de distinta sensibilidad en el siguiente orden: AA-KK-No Screen (Kodak).

El rango de linealidad de las películas se determinó tomando diagramas con distintas exposiciones conocidas y midiendo las densidades respectivas. El factor de correlación entre películas de un mismo nivel se obtuvo midiendo reflexiones comunes en ambas placas.

En total se midieron 1.146 reflexiones independientes. En los diagramas integrados la medición se realizó con un microdensitómetro Nonius, similar al descrito por Smits y Wiebenga (35), en el caso de las reflexiones intensas, mientras que las débiles al igual que las no integradas se midieron por comparación visual.

La escala para medir visualmente puntos integrados se obtuvo de la siguiente manera: se sacaron diagramas de Weissenberg integrados con una oscilación de 20° y con tiempos de exposición proporcionales a 1,2,3,4 usando película AA!-KK-No Screen.

Para la medición se usaron puntos de la película AA (la más lenta) tal que en el diagrama de menor exposición el punto tenga una intensidad aproximadamente igual al límite inferior de las intensidades observables. La densidad de estos puntos en la película AA se obtuvo midiendo con microdensitómetro en la película KK y luego pasando al valor correcto multiplicando por el respectivo factor de correlación.

Una vez corregidas todas las intensidades por el factor de Lorentz y Polarización, se llevaron todas a la misma escala usando para correlacionar los 8 niveles tomados a lo largo de b, el hk0 de precesión y OkL, lkL de Weissenberg. La correlación se hizo en base a un programa de cuadrados mínimos en la Computadora Mercury, que trabaja con reflexiones comunes obtenidas de distintas placas y/o métodos. Se usaron 274 reflexiones comunes para correlacionar.

Para tener una idea del error en las intensidades se calculó un factor de discrepancia entre reflexiones equivalentes

obtenidas por distintos métodos y distintas orientaciones de

los cristales. El R calculado es
$$R = \frac{\sum |F_{hkL}^{2b} - |F_{hkL}^2|}{\sum |F_{hkL}^{2b}|}$$
 donde

F_{hkL}^{2b} es la intensidad de la reflexión hkL obtenida con el cristal orientado a lo largo de eje b, (Coens 5), mientras que F_{hkL}^2 es la intensidad de la misma reflexión obtenida por otra orientación.

Se obtiene un valor de R de 9,9% lo cual está indicando un error estimado en F del orden de 5%.

A continuación se da el valor de R por niveles.

nivel(b)	R=x/y %	x	y	Nº ref.comunes
0	8,6 %	1132	13151	31
1	6,6	909	13645	41
2	7,2	1130	15483	52
3	12,9	1072	8277	36
4	8,6	612	7098	42
5	17,1	841	4733	32
6	19,9	584	2930	23
7	21,2	397	1879	17
General	9,9	6650	67196	274

Se puede hacer por otra parte ,una estimación del error de medición (en microdensitómetro) calculando un factor de discrepancia usando los puntos de niveles 0 relacionados por simetría. En este caso no existe problema por contracción y alargamiento de punto, el único error que se comete es el de medida.

Se usaron niveles hOL(Weiss. y Prec.) y OkL(Weiss.) todos ellos tomados con radiación de ⁹⁰Mo.

$$\text{Se usó } R = \frac{\sum |I_1 - I_2|}{\sum (I_1 + I_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{tomando sólo para calcular el}$$

factor densidades mayores que 0,25 y menores que 1,10 utilizándose en total 110 reflexiones. R resultó igual a 6,6 que es una medida directa del error de medición.

RESOLUCION de la ESTRUCTURA del COENS

Salvo las extinciones debidas a los elementos de simetría traslacionales, no se observa ninguna sistematicidad en las intensidades.

Debido a la presencia de átomos pesados (Co, S) se trató de encarar la resolución de la estructura en base a la síntesis de Patterson.

Se obtuvieron al principio las proyecciones de Patterson a lo largo del eje a y del eje b usando las intensidades de los respectivos niveles 0.

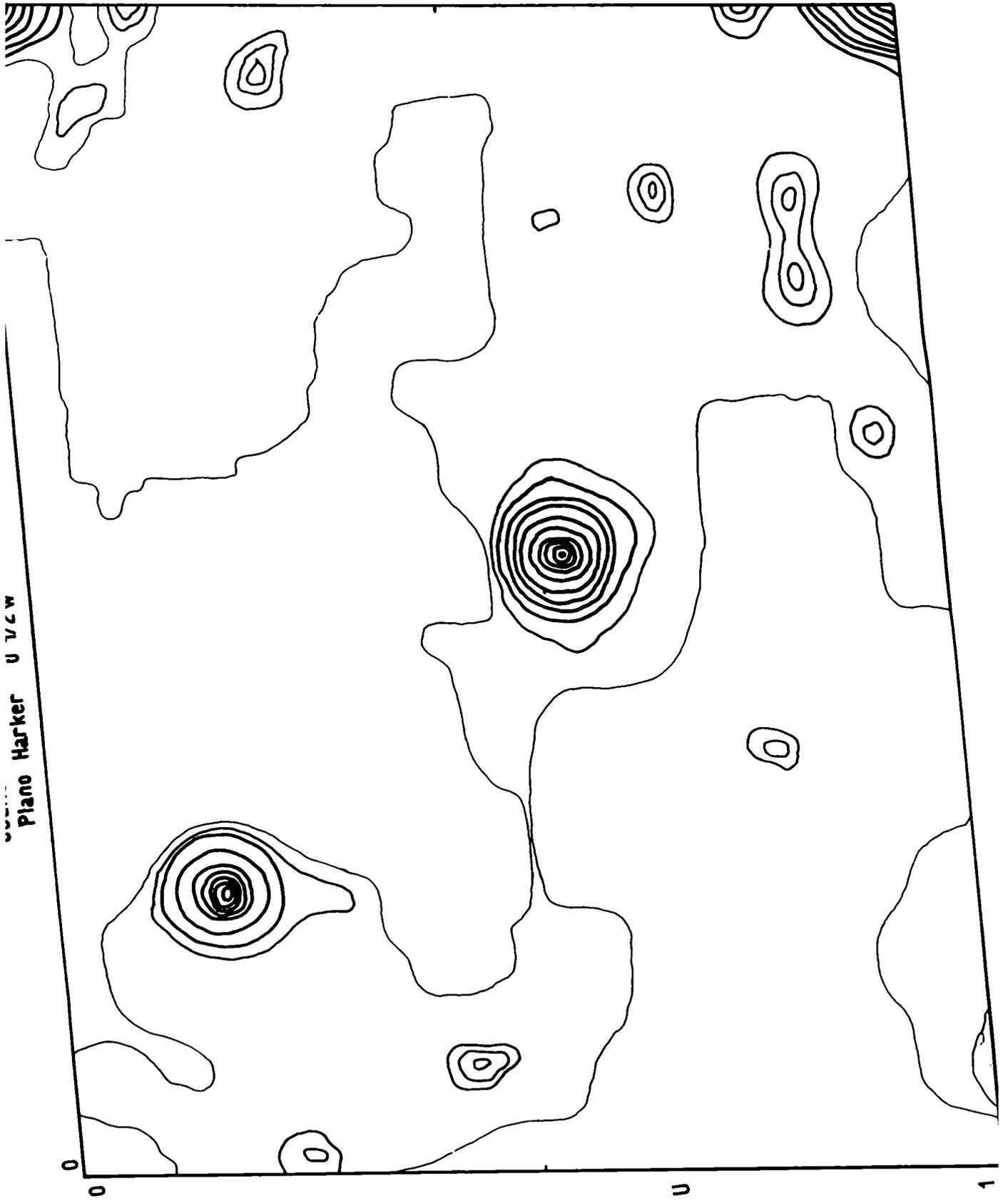
En la primera de ellas practicamente no aparecen picos y la función es casi una constante en toda la superficie. En cambio la proyección h0L obtenida con malla $u=1/60$, $w=1/120$, aparecen picos intensos sobre un fondo que oscila entre 300-400 unidades debido a que se usa un $F_{000}=400$.

La intensidad de los picos se detalla a continuación.

Intensidad	$u/60$	$w/120$
667	25	28
645	4	7
594	11	16
575	21	21
571	25	16
549	5	53
551	11	2

Debido a la complejidad de la molécula, es poco lo que se pudo decidir en base a la proyección, de allí que se encarara en esta etapa la obtención de la Función de Patterson tridimensional. La misma se comenzó con la sección Harker $u \frac{1}{2} w$ a fin de obtener los picos entre átomos relacionados por el eje 2_1 .

Plano Harker U V CW



La sección se obtuvo con la misma malla que la proyección apareciendo 3 picos intensos:

I	u/60	w/120
2.100	25	88
1.700	11	15
3.250	0	60

Fondo entre 300-400. (fig. 3)

El pico Co-Co que debe aparecer en la sección Harker es un pico doble y si el factor de escala está relativamente bien entonces la intensidad del pico es aproximadamente $2N_{Co}^2 + F_{000}$ unidades. Esto valdría aproximadamente 1.800. En base a esto se puede decir que el pico de 3.250 un. no es doble. Existen dos posibilidades a) 0 es cuádruple (o casi cuádruple por superposición parcial de dos picos dobles iguales), b) 0 es un pico doble Co-Co con otros picos superpuestos.

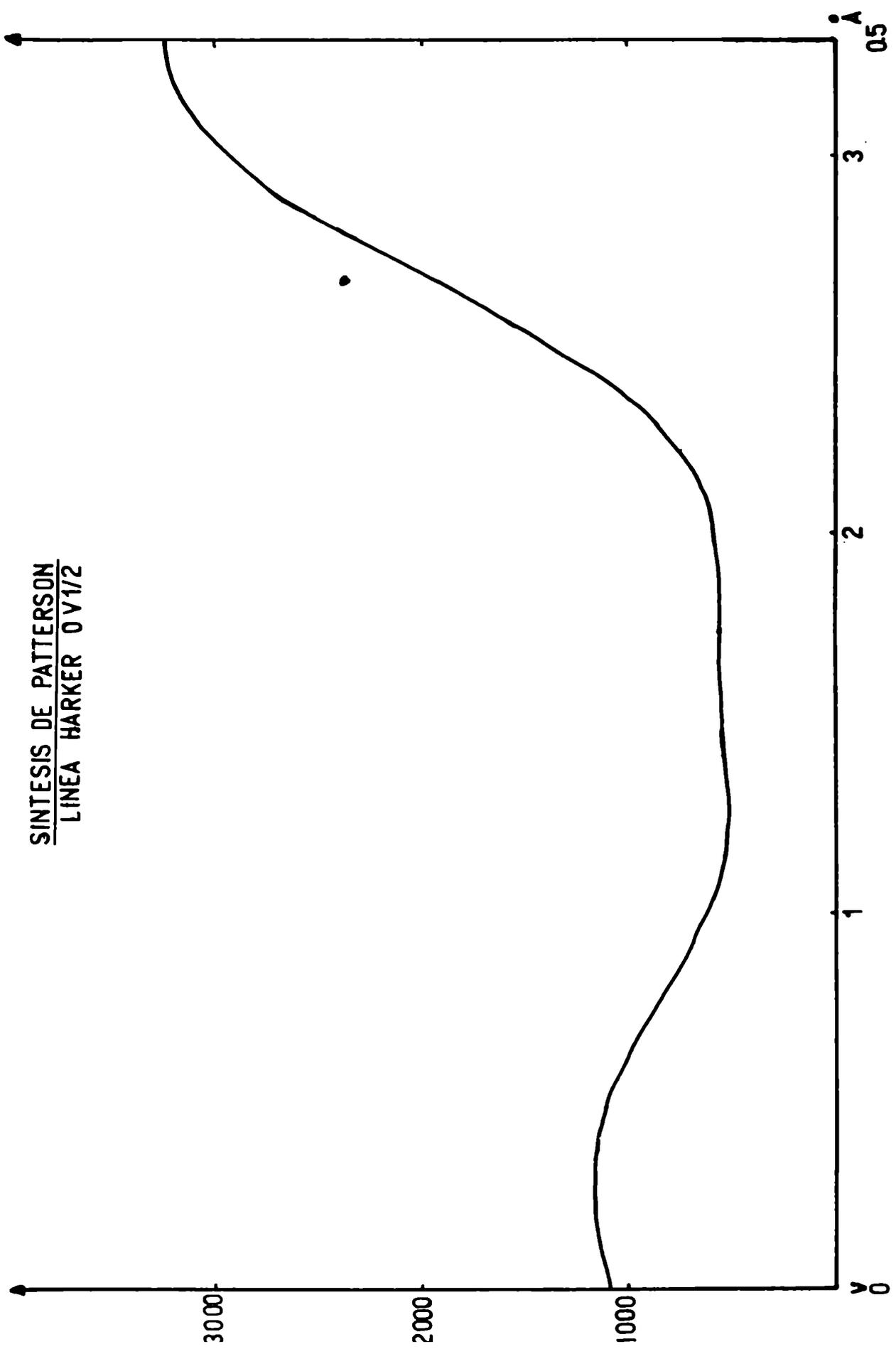
Si el pico corresponde a la sección Harker y se asigna a Co-Co relacionado por el eje tornillo, entonces el Co tendría coordenadas $x=z=0$ ya que siendo las posiciones equivalentes del grupo espacial $P2_1/c$

x	y	z
-x	-y	-z
-x	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$

las coordenadas de la sección Harker son $2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2z$.

Esta elección no sólo fija las coordenadas x, z sino que también fijaría la y, ya que siendo tan chico el eje b si la coordenada y no está próxima a 1/4 los Co se hallarían muy cerca. Esta ubicación es poco probable, ya que quedarían muchos espacios vacíos en la celda. Además por el hecho de no observar sistemáticas en las intensidades con L=impar hizo pensar que esta no era una asignación correcta.

FIGURA IV



La otra posibilidad es que ese pico sea debido a la línea Harker $(0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2})$. (Ver fig. 4). En la figura puede verse que el único pico intenso aparece $v=\frac{1}{2}$, lo cual indica que $y=0$ ya que $v=\frac{1}{2}+2y$. Por lo tanto debe concluirse que el pico intenso es debido a la línea Harker (Co-Co relacionado por el plano c).

Además en la sección Harker aparecen otros dos picos intensos: uno debe ser Co-Co relacionado por el eje tornillo y el otro que por su alta intensidad no puede ser S-S se asignó a un pico Co-S. Para que aparezca ese pico en la sección Harker deben existir en la celda un átomo de Co y un átomo de S separados según y en $\frac{1}{2}$. (O sea que existen un Co y un S con casi la misma coordenada y).

Los picos Co-S son dobles, pero si aparecen en $v=\frac{1}{2}$ se produce una superposición dando uno casi cuádruple.

El hecho que aparezca sólo un pico Co-S en $v=\frac{1}{2}$ y no dos, puede deberse al hecho que la coordenada y no sea exactamente 0 y tal que cumplan $y_{Co}-y_S \approx 0$ $y_{Co}+y_S$ distinto de 0.

Debido a que aparecen picos en $v_1 = \frac{1}{2} + (y_{Co} + y_S)$; $v_2 = \frac{1}{2} + (y_{Co} - y_S)$ si se cumple lo dicho anteriormente v_1 caerá algo fuera de la sección y además no habrá superposición de picos, como en el caso de v_2 aumentando la intensidad. Esto se puede ver mejor analizando la siguiente tabla.

Picos que aparecen entre 2 átomos distintos

A	B	1 x', y', z'	2 $-x', \frac{1}{2}+y', \frac{1}{2}-z'$	3 $-x', -y', -z'$	4 $x', \frac{1}{2}-y', \frac{1}{2}+z'$
1 x, y, z		$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	$-\Delta x', \frac{1}{2} + \Delta y', \frac{1}{2} - \Delta z'$	$\Delta x', \Delta y', \Delta z'$	$\Delta x, \frac{1}{2} + \Delta y', \frac{1}{2} + \Delta z'$
2 $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$		$-\Delta x', \frac{1}{2} + \Delta y', \frac{1}{2} - \Delta z'$	$-\Delta x', \Delta y', -\Delta z'$	$\Delta x', \Delta y', \Delta z'$	$-\Delta x', \Delta y', -\Delta z'$
3 $x, -y, -z$		$-\Delta x', -\Delta y', -\Delta z'$	$-\Delta x', \frac{1}{2} - \Delta y', \frac{1}{2} - \Delta z'$	$-\Delta x, -\Delta y, -\Delta z$	$\Delta x', \frac{1}{2} - \Delta y', \frac{1}{2} - \Delta z'$
4 $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$		$\Delta x, \frac{1}{2} - \Delta y', \frac{1}{2} + \Delta z'$	$\Delta x', -\Delta y', \Delta z'$	$\Delta x', \frac{1}{2} - \Delta y', \frac{1}{2} + \Delta z'$	$\Delta x, -\Delta y', \Delta z'$

$\Delta = r - r'$ $\Delta' = r + r'$

Esta tabla da la ubicación de los picos interatómicos entre A₁B cuando ocupan posiciones generales en el grupo P2₁/c.

Si A₁ es el Co con coordenada y casi 0 y B₂ es el S con coordenada y casi $\frac{1}{2}$ entonces los picos que aparecen en la sección Harker son los (..): Se ve que los picos son dobles (A1-B2), (A2-B1) y A3-B4), (A4-B3) , que en el caso de Δ y casi 0 se hace cuadruple por superposición. Por otro lado los picos (x) no aparecen en $v=\frac{1}{2}$ ya que Δ y es distinto de 0. Por lo tanto existirán 2 picos en $\frac{1}{2}-y'$ y en $\frac{1}{2}+y'$ que no se superponen. Por lo tanto en la Patterson tridimensional deben aparecer estos 2 picos igualmente espaciados arriba y abajo de $v=\frac{1}{2}$.

Si las hipótesis formuladas hasta aquí son ciertas , entonces no estarán en $v=0$ los picos (xx), pero si los picos (..).

Todo esto se comprobó al hacer la síntesis de Patterson tridimensional con malla 1/60, 1/40, 1/120 ya que asignando a Co-S el pico de la Harker $u=11/60$ y $w=15/120$ (1.700) se encuentran los tres picos restantes que aparecen en :

I	u/60	v/40	w/120	obs.
1.700	11	20	15	Casi cuad.(..)
1.100	11	3	76	Doble(xx)
1.500	25	0	16	Casi cuad.(..)
1.160	24	17	76	Doble(x)

Aparecen además los picos dobles que tienen coordenadas $v=-3(xx)$ y $v=-17(x)$ y todos los centrosimétricos haciendo un total de 32.

En base a esto se concluyó que el pico restante del plano Harker debe ser el de los Cobaltos relacionados por el eje tornillo y que tiene coordenadas:

2.100	25	20	88
-------	----	----	----

En base a esto y a lo que se analizó antes ,se pueden dar las coordenadas x,z del Co y S.

Co	$x=12.5/60$	$z=14/120$
S	$23/60$	$29/120$

También pudo ser asignado el pico simple Co-Co relacionado por inversión que aparece en

I	$u/60$	$v/40$	$w/120$
1.800	25	0	28

donde el pico resulta casi doble por superposición ya que $y_{Co} \neq 0$. En base a la forma de este pico y al de la línea Harker se llegó a la conclusión que si $y_{Co} = -0,5/40$ la superposición de picos da valores de la intensidad muy semejantes a los obtenidos.

En la Patterson tridimensional aparecen otros 4 picos intensos que fueron asignados a los vectores interatómicos Co-S (Sulfito). Los picos que aparecen además de los relacionados por simetría son:

I	$u/60$	$v/40$	$w/120$
1.500	4	9.5	7 (1)
1.250	21	8	21 (2)
1.250	21	10.5	81 (3)
1.440	4	11.5	67.5 (4)

El pico (1) se supone entre Co y S de la misma molécula, ya que da una distancia aproximada a los 2,2 A. Esto prueba que la unión Metal+Sulfito se hace a través del S. Esto además se sustenta por el hecho que la otra distancia Co-S coincide bastante bien con la de un tiocianato N-coordinado.

De (1) sale que $y_{Co} - y_S = 9,5/40$, (2) es el pico entre el S anterior y el Co de la molécula relacionada por inversión con la primitiva resultando por lo tanto $-(y_{Co} + y_S) = 8/40$

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones con 2 incógnitas resulta $y_S = 8,75/40$, $y_{Co} = -0,75/40$.

Con los datos obtenidos de (3) y (4) se pueden plantear

$$\frac{1}{2} + (y_s - y_{co}) = 10,5/40$$

$$\frac{1}{2} - (y_{co} + y_s) = 11,5/40$$

Al resolver sale $y_s = 9/40$, $y_{co} = -0,5/40$ de donde resulta un valor promedio de $y_{co} = -0,675/40$, $y_s = 8,87/40$.

Coordenadas de los átomos pesados:

Co	x/60=12,5	y/40=-0,675	z/120=14
S ₁ (sulfoc.)	22,5	22,3	29
S ₂ (sulfito)	8,5	8,87	6,5

Con estas coordenadas se obtiene una distancia Co-S1 del orden de 4,8A lo cual como ya se adelantó es lógico para un tiocianato N-coordinado casi lineal. Además el ángulo S2-Co-S1 no difiere considerablemente de 180°.

Conocidas las coordenadas de los átomos de S se trataron de individualizar los picos S-S relacionados por el eje tornillo a manera de comprobación. El pico S1-S1 debería aparecer

en	u/60	v/40	w/120
	13	20	2
apareciendo en	15	20	1
mientras que para S2-S2 debería aparecer en	17	20	74

y en efecto allí aparece un pico con la intensidad adecuada para ser S-S.

Posición de los O del grupo sulfito:

Se buscó en la Patterson tridimensional un pico Co-X tal que X esté a una distancia del orden de 1,5A de S2 y que el ángulo X-S-Co sea del orden de 110°.

Existe un pico que cumple con esos requisitos y además tiene la intensidad adecuada para ser un pico CO-O. El pico aparece en

	13	9	9	I=660
dando coordenadas para O	-0,5	8,4	5	

Para comprobar que se trataba de un pico genuino, se buscaron los tres picos restantes entre ese oxígeno y los cobaltos de las otras moléculas. Siendo las coordenadas de los átomos de cobalto:

$$\begin{aligned} \text{Co}_I & (x=12,2 \ y=-0,5 \ z=14) \\ \text{Co}_{II} & (x=47,5 \ y=0,5 \ z=106) \\ \text{Co}_{III} & (x=47,5 \ y=19,5 \ z=46) \\ \text{Co}_{IV} & (x=12,5 \ y=20,5 \ z=74) \end{aligned}$$

los tres picos restantes deben aparecer en:

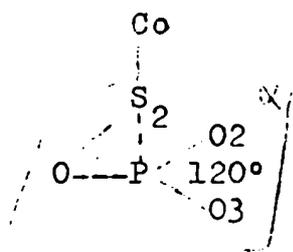
u/60	v/40	w/120	I
12	9	19	
12	12	79	
13	11	69	

En el mapa los picos aparecen en:

12	7,5	19	710
11	11	79	760
13	11	69	670

lo cual prueba que el pico original era genuino.

Para ubicar los otros picos en los cuales participan los otros dos oxígenos, se calculó la ecuación del plano que pasa por el O_I ya determinado y que además es perpendicular a la unión $\text{Co}-\text{S}_2$. La ecuación de plano es $-0,4934X+1,5723Y-1,49Z-5,73=0$ donde X,Y,Z son coordenadas referidas a ejes ortogonales. Se ubicó luego el punto p que es la intersección de la



unión $\text{Co}-\text{S}_2$ con el plano y se determinaron las coordenadas de los puntos O_2 y O_3 tal que:

$$\overline{PO_1}=\overline{PO_2} ; \overline{PO_1}=\overline{PO_3} ; \widehat{O_2PO_3}=120^\circ ; \widehat{O_1pO_3}=120^\circ$$

Las coordenadas calculadas son:

	x/60	y/40	z/120	I
02	12	6,8	0,5	
03	9,5	17,2	10	

En base a estas coordenadas los picos Co-02 deben aparecer en:

	u/60	v/40	w/120
Co1-02	-0,5	7,5	106,5
Co2-02	26	6,5	15
Co3-02	26	12,5	75
Co4-02	-0,5	13,5	44

Los picos aparecen en:

1	9	107	730
26	7	15	700
26	11	75	670
1,5	12	46	600

lo que da para el 02 las coordenadas ($x/60=13,6$, $y/40=8,25$, $z/120=0,75$).

En cuanto a los picos Co-03 deberían aparecer de acuerdo a lo calculado en:

Co1-03	3	16,5	4
Co2-03	22	17,7	24
Co3-03	22	2,3	84
Co4-03	3	3,3	64

En el mapa los picos aparecen en:

2	16,5	5	570
22,5	15,5	24	670
22,5	3,5	84	630
2	4,5	64	840

lo que da para el 03 las coordenadas ($x/60=9,5$, $y/40=16$, $z/120=10$).

Determinación de la posición de los nitrógenos del grupo etilendiamina:

Este problema se encaró tratando de hallar picos Co-X, tal que los átomos X cumplan aproximadamente con la ecuación del plano que pasa por el Co y es perpendicular a la unión Co-S2. Además las distancias Co-X deberían ser del orden de las uniones Co-N en compuestos de coordinación. La ecuación del plano en coordenadas ortogonales es:

$$-0,49X+1,57Y-1,42Z+4,73=0$$

Existe un pico en

u/60	v/40	w/120
11	2	5,5

que correspondería a coordenadas para N1(en) ($x/60=23,5$, $y/40=5$ $z/120=16$). La distancia Co-N1 es de aproximadamente 1,9A y las coordenadas de N1 cumplen bastante bien con la ecuación del plano. La comprobación de que se trata de un pico gemino se hizo hallando los otros tres picos de N1 con los restantes 3 Co.

24	4,5	90
24	14,5	30
11	15,5	62

Otro de los átomos de N se encontró invirtiendo las coordenadas de N1 en el Co. El N'1(en) estaría en ($x/60=1,5$, $y/40=-6$, $z/120=12$). Este átomo dará los picos con Co1 y Co4 en los mismos lugares que N1, por lo tanto la única manera de poder decidir si realmente el N'1 está ubicado en esa posición es hallar los picos con Co2 y Co3. Estos picos aparecen en:

46	6,5	26
46	14,5	86

lo cual demuestra que la ubicación dada era correcta.

El N2(en) se ubicó al asignar el pico en

4,5	6	-7,5	830
-----	---	------	-----

como debido a Col-N2. Esto dio coordenadas para el N2(en) (x/60=17 , y/40=6,5 , z/120=-6,5). En base a estas coordenadas se trató de hallar los picos del N2 con los otros átomos de Co a fin de probar que el pico original era genuino. En efecto aparecen picos en:

30,5	7	99,5
30,5	14	39,5
4,5	13	52,5

Mediante el mismo procedimiento anterior se invirtieron las coordenadas del N2(en) en el Co para hallar las del N'2(en).

Las coordenadas del N'2(en) serían (x/60=8 , y/40=5,5 z/120=21,5). Además se pudieron hallar los picos correspondientes a los vectores interatómicos entre Co2 y Co3 con N'2..

Dichos picos aparecen en:

21	5	35,5
24,5	14	95,5

Todos los ángulos N-Co-N son aproximadamente de 90°.

Conocida la ubicación del Co y Si se trataron de hallar las posiciones de los átomos de N y C del tiocianato ya que deben caer próximos a la línea que une el Co y el Si. Esto último se debe a que la distancia Co-S es del orden de 4,8Å que es muy similar a la suma de las distancias involucradas (Co-N, N-C, C-S).

En efecto se asignaron picos en la Patterson como debidos a N-Co dando coordenadas para el N de:

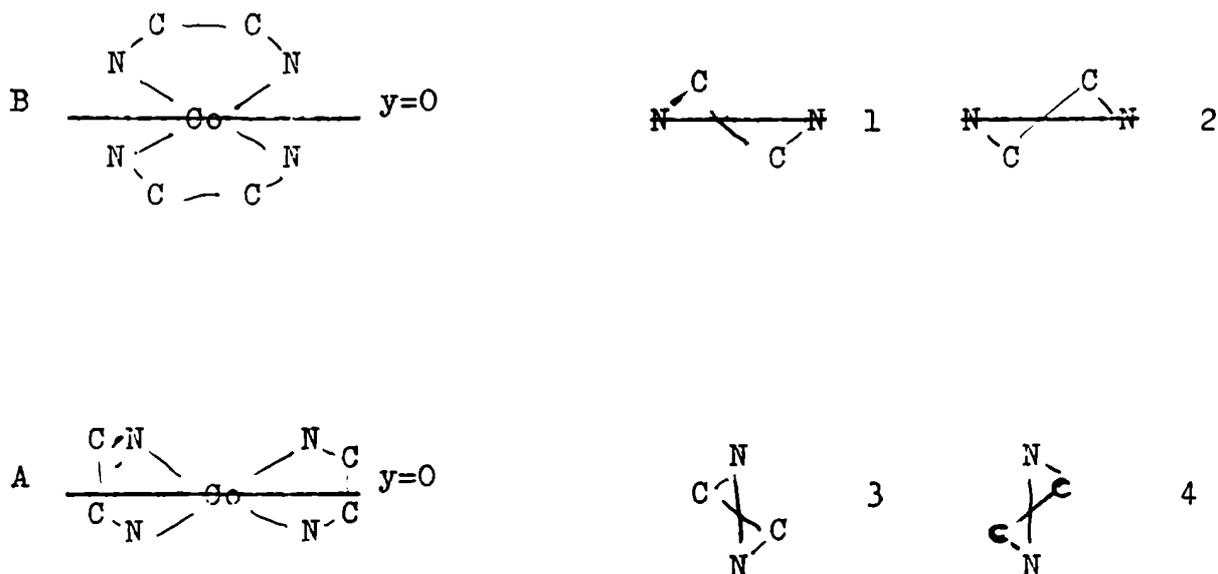
x/60	y/40	z/120
16,5	-9	21

y para el C se obtuvo

18,5	-14,5	24
------	-------	----

lo cual da un ángulo Co-N-C de casi 180°.

En lo que respecta a los C de la etilendiamina se procedió de manera similar al caso de los N, pero sin éxito ya que en base a la función de Patterson no se puede ^{decidir} entre las cuatro posibilidades que se indican abajo. (Suponiendo siempre estructura "gauche")



Las coordenadas para estas cuatro configuraciones han sido calculadas suponiendo distancias y ángulos normales.

A3	x/a	y/b	z/c
C1	-0,009	0,108	0,155
C2	-0,017	-0,126	0,158
C3	0,425	-0,132	0,080
C4	0,432	0,108	0,075
A4	-0,027	-0,016	0,189
C2	-0,052	0,000	0,125
C3	0,433	-0,012	0,159
C4	0,468	-0,025	0,108

B1 C1	0,200	0,286	0,175
C2	0,350	0,162	0,183
C3	0,216	-0,312	0,058
C4	0,067	-0,175	0,0665
B2 C1	0,250	0,174	0,208
C2	0,300	0,208	0,158
C3	0,167	-0,188	0,025
C4	0,117	-0,300	0,075

Podría ocurrir que la síntesis de Fourier permita decidir entre alguna de estas posibilidades. En caso en que existiese desorden del tipo A1-----A2 o B3-----B4 es difícil que esa síntesis de cuenta de ello y podría en principio ser resuelta sólo por un refinamiento.

SINTEISIS DE FOURIER

Debido al hecho que no se pudieron determinar las ubicaciones de todos los átomos en base a la síntesis de Patterson se encaró la obtención de una síntesis de Fourier tridimensional.

Para ello se hizo un cálculo previo de factores de estructura, usando las coordenadas de los átomos que estaban aparentemente bien determinados a partir de la Patterson. Las coordenadas usadas fueron las siguientes:

	x/60	y/40	z/120
Co	12,5	-0,5	14
S ₁	22,5	-17,6	29
S ₂	8,5	9	6,5
O ₁	-1	8,5	1,5
O ₂	13,5	8	1
O ₃	10	16	9

	x/60	y/40	z/120
N ₁	23,5	5	16
N ₂	1,5	-6	12
N ₃	17	-6,5	7
N ₄	8	5,5	21,5

Los átomos de C₁ y N₅ pertenecientes al tiocianato con coordenadas:

C ₁	19	-14,5	24,2
N ₅	16,5	-9	21

no fueron utilizadas en el cálculo de factores de estructura debido a que dichas coordenadas no eran muy seguras.

El cálculo de factores de estructura se hizo usando el programa escrito por J.S.Rollet (45) para computadora Mercury, que da el módulo y la fase de dicho factor. A fin de utilizar en la síntesis de Fourier sólo los factores de estructura que tuvieran sus fases bien determinadas, se eliminaron las reflexiones que tenían valores de F_c o F_o menores que 20 en escala absoluta. De esta manera se eliminaron aproximadamente 350 reflexiones débiles usándose por lo tanto en la Fourier unas 800. El hecho de elegir una cota tan baja se debió a que los átomos ubicados representan para $\text{sen}\theta/\lambda = 0$ el 60% del poder difractante de la estructura y a $\text{Sen}\theta/\lambda = 1$ el 70%.

La síntesis tridimensional se obtuvo con malla x/60, y/40, z/120 usando el programa para computadora Mercury escrito por O.S.Mills(45).

Todos los átomos utilizados en el cálculo de los factores de estructura aparecen nitidamente sobre un fondo que varía entre -200 y 200 unidades. Las coordenadas de estos picos son las siguientes:

	x/60	y/40	z/120	I
Co	12,5	-0,7	14	3250
S ₁	23,3	-17,7	29,3	1450
S ₂	8,5	9	6,5	1720
O ₁	-0,5	8,6	4,5	540
O ₂	13,5	8,2	0,5	600
O ₃	10	16,2	9,6	550
N ₁	23,5	5	16	530
N ₂	1,5	-6,5	12,2	578
N ₃	17	-7	6,7	508
N ₄	8	5,2	21,8	454

Además aparecen los siguientes picos:

1)	20	-14,7	24,5	280
2)	16,5	-9,3	21,3	513
3)	15	-1	37	312
4)	15	-2	52	384
5)	12,5	-2	75	314
6)	8,5	-9	6,5	300
7)	16	9	21,2	240

El pico 1) si bien es débil se asignó como C₁ (Tiocianato) ya que las coordenadas son muy próximas a las encontradas en la síntesis de Patterson. El pico 2) tiene intensidad como para ser N u O . Se asignó a N₅ (Tiocianato) nuevamente por el valor de las coordenadas. Los picos 3) y 4) fueron asignados en principio a los oxígenos del agua ya que aparecen en zonas donde hay huecos en la celda. Por otra parte no se trata de picos espúreos ya que los vectores interatómico con el Co aparecen en la Patterson como picos de mediana intensidad. El pico 5) , no explica todos los picos que deberían aparecer en la Patterson. Además tiene coordenadas que lo ubicaría en un lugar poco propicio para ser

oxígeno de agua debido a la falta de espacio. Se lo consideró por lo tanto pico espúreo.

Los picos 6) y 7) fueron considerados como carbonos pertenecientes al grupo etilendiamina. Los picos están casi relacionados por inversión respecto del cobalto y esto parece indicar que el grupo (en) tiene una distribución espacial como la indicada en el modelo B (hoja 37). Los otros dos picos debidos a C del grupo (en) no se ven en la síntesis de Fourier. Lo probablemente se debe a que los C tienen un elevado factor temperatura lo que hace que los picos sean de poca intensidad y se pierdan en el fondo.

Conclusiones:

Como se vio anteriormente, en base a la síntesis de Fourier se pudieron ubicar casi con certeza una serie de átomos entre ellos los que más interesaban, es decir, Co, S y O (Sulfito). Los átomos livianos (C de (en) y O de agua) no importan mayormente ya que nuestra principal tarea era la de hallar distancias Co-S y S-O, además de la estereoquímica general de la molécula. Sin embargo una buena ubicación de estos átomos livianos permitía disminuir las desviaciones standard y de esa manera obtener mejores resultados en las coordenadas de los átomos pesados.

Para probar la bondad del modelo propuesto se varió al azar la posición de uno de los átomos pesados y se realizó un refinamiento en cuatro ciclos para ver si la posición del átomo volvía a la inicial.

En efecto usando para los átomos livianos las coordenadas probables obtenidas a partir de la síntesis de Fourier, se movió la coordenada x del átomo de S₁ de -0,556 a -0,44.

ciclo	coordenada	R
1	-0,446	42%
2	-0,468	35%
3	-0,495	34%
4	-0,54	29%

no moviéndose apreciablemente la posición de los otros átomos.

Estos resultados parecen indicar que el modelo postulado para los átomos cuya posiciones estan bien determinadas en la Fourier parece ser bueno.

La posición final de los átomos, en coordenadas ortogonales es la siguiente (al cabo del cuarto ciclo del refinamiento antes mencionado).

	x	y	z
Co	1,624	-0,111	2,67
S1	2,993	-3,56	5,56
S2	1,206	1,46	1,254
O1	-0,31	1,37	0,94
O2	2,045	1,335	0,10
O3	1,446	2,77	1,85
N1	3,436	0,795	3,01
N2	-0,077	-1,215	1,37
N3	2,61	-1,225	1,37
N5	2,168	-1,535	4,12
N4	0,74	0,765	4,10
C ₁	2,53	-2,27	4,63

Las principales distancias interatómicas son:

Co-S ₂	2,22±0,06 A
Co-N ₁	2,06±0,09 A
Co-N ₂	2,01±0,09 A
Co-N ₃	1,89±0,09 A
Co-N ₄	1,95±0,09 A
Co-N ₅	2,06±0,09 A
S ₂ -O ₁	1,54±0,09 A
S ₂ -O ₂	1,43±0,09 A
S ₂ -O ₃	1,48±0,09 A

donde las desviaciones standard fueron estimadas aproximadamente en base a la fórmula de Cruickshank(33).

El complejo, como era de esperar es octaédrico, con ángulos que no difieren apreciablemente de 90°. Los ángulos 050 se dan a continuación:

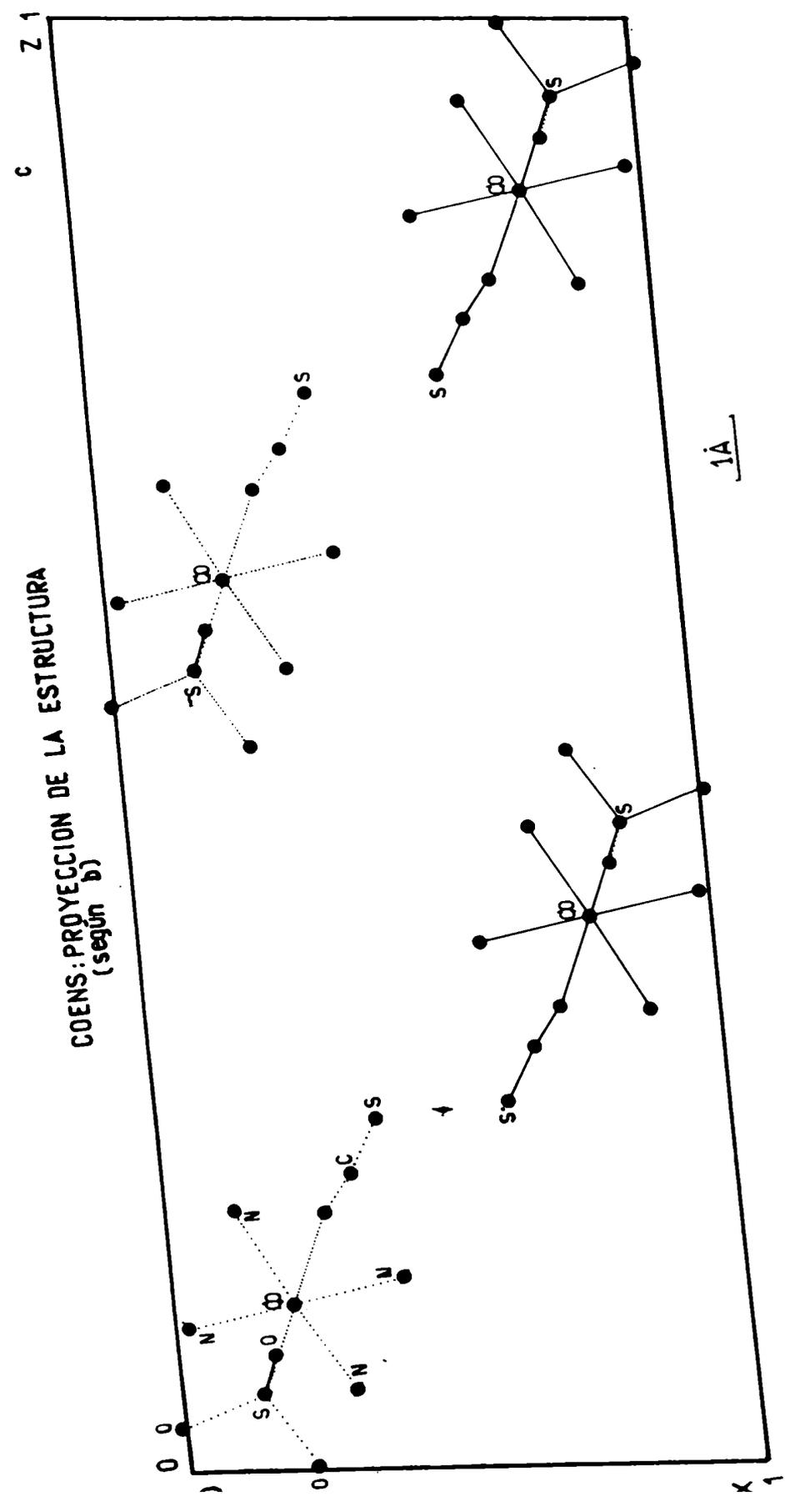
$O_2S_2O_1$	114°	
$O_2S_2O_3$	104°	valor medio 106°
$O_3S_2O_1$	100°	

Debido a las elevadas desviaciones standard que tienen estos resultados, las conclusiones que se obtendrán en lo que respecta a la aplicación de las teorías de unión serán cualitativas.

Como se presumía por el espectro infrarrojo la unión metal-sulfito se hace a través del azufre con una distancia de $2,22 \pm 0,06$ A. Comparando con la suma de los radios covalentes se ve que la contracción de la unión es mínima. En efecto, el radio covalente del S obtenido a partir de datos del $K_2((SO_3)_2CH_2)$ cuya estructura fue determinada por Truter(52) es de 1,00A mientras que el de Co(III), obtenido a partir de compuestos nitrogenados en los cuales no existe unión de tipo pi es de aproximadamente 1,26A. Por lo tanto la suma daría 2,26 A. La diferencia obtenida es menor que la desviación standard y por lo tanto debe concluirse que no hay evidencia de unión pi. Se hizo un cálculo de la integral de recubrimiento $3p_{\pi} - 3d_{\pi}$ (hoja 47) obteniéndose para $r=2,22$ A un valor de aproximadamente 0,06. Esto era de esperar ya que el Co ocupa una posición intermedia entre (a) y (b) de la clasificación de Ahrlund.

En lo que respecta al grupo sulfito, se obtiene un valor medio de la distancia S-O de $1,48 \pm 0,09$ A. Si bien la desviación standard es elevada, el valor coincide bastante bien con el calculado a partir de datos espectroscópicos y que se obtuvieron relacionando frecuencias de estiramiento con la longitud de unión. Este valor corresponde a un orden de unión (30) de 1,5. Los valores de los ángulos O-S-O en promedio son más bajos que los obtenidos en base a la frecuencia de estiramiento, pero las desviaciones standard superan seguramente estas diferencias.

COENS: PROYECCION DE LA ESTRUCTURA
(según b)



En base a lo expuesto se puede decir que el grupo sulfito tiene una estructura piramidal distorsionada, lo cual podría explicar la complejidad del espectro en la zona donde aparecen las frecuencias correspondientes a modos doblemente degenerados.

En lo que respecta a las uniones Co-N toman valores relativamente normales. La unión Co-NCS es algo más larga que las otras lo cual podría estar de acuerdo con el elevado efecto trans que presenta el grupo sulfito(17).

El grupo tiocianato, como se esperaba en base a las propiedades que presentan los metales de la 1ra fila de transición respecto de la coordinación con el ión tiocianato y al espectro infrarrojo se halla unido a través del N con una distancia de 2,06 Å. Las distancias N-C y C-S son de 0,96 y 1,65 Å respectivamente. La primera de ellas es baja, probablemente debido a que la ubicación del C sea un tanto dudosa y susceptible a modificación si se hiciese un refinamiento a fondo. La distancia C-S es normal. Un hecho interesante es que tanto el ángulo Co-N-C y N-C-S son muy próximos a 180° lo cual está indicando que el tiocianato es lineal.

Los carbonos de los grupos (en) no se pudieron ubicar con certeza, debido probablemente a la presencia del desorden que se menciona en la hoja 37. Los picos asignados a oxígeno de agua en la Fourier caen en zonas relativamente vacías de la celda y por lo tanto son posiciones bastantes probables. La proyección de la estructura, según b, aparece en la figura 5.

Allí se puede ver lo que se dijo anteriormente. Por otra parte la vecindad de una molécula de agua a los oxígenos del grupo sulfito hacen pensar en que es probable una unión tipo puente de hidrógeno lo cual aumentaría la estabilidad de la red cristalina.

En lo que respecta a futuras investigaciones en este campo sería interesante realizar un estudio de compuestos bidentados. Aquí el problema mayor es el de la obtención de cristales, ya que los pocos compuestos de Co que son aparentemente bidentados (sulfito unido al metal por 2 posiciones), no dan cristales con facilidad lo cual dificulta el estudio. De lograr esos cristales y realizar el estudio cristalográfico y espectroscópico, se podría obtener más información sobre uniones Co-S y/o Co-O lo cual podría echar más luz sobre la interpretación teórica de los distintos factores que intervienen en la unión química en este tipo de compuestos.

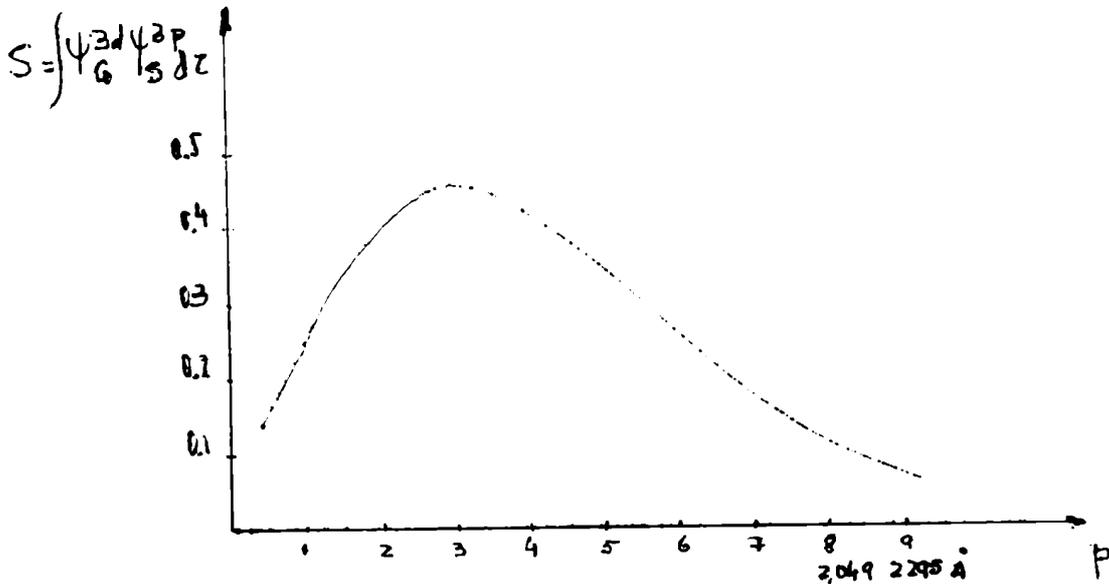
Dentro de esta línea también interesa estudiar la serie de complejos de sulfóxido y en especial el $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ con metales de transición. De acuerdo a los estudios de varios investigadores, entre ellos Francis y Cotton (53,54), en base a la información obtenida por espectroscopía de IR en estos complejos, en general el ligando está coordinado por el átomo de O, con excepción de los complejos de Pd, Pt en los cuales hay coordinación por el S.

Apendice 1: Cálculo de la integral de recubrimiento 3p -3d haciendo uso de orbitales de Slater.

Las funciones radiales de Slater tienen la forma $R(r)=r^n e^{-\xi r}$ donde n es el número cuántico efectivo y $\xi = z^+/r$ donde z^+ es el número atómico asignado por la regla de Slater. Los valores de ξ resultan ser: $\xi_s(3p) = 1,85$ y $\xi_{Co}(3d) = 2,3$

En base a esto se pueden calcular los parámetros $P = \frac{1}{2}(\xi_a + \xi_b)R/a_H$ y $t = (\xi_a - \xi_b)/(\xi_a + \xi_b)$ necesarios para el cálculo de la integral S en base a las tablas que aparecen en (50,51).

$$P = 3,92R \quad t = -0,108$$



R E F E R E N C I A S B I B L I O G R A F I C A S

- 1) M.A.Porai-Koshitz, S.P.Ionov y Z.M.Novozheniuk,
Zh. Strukt. Khim. 6, 173, (1965)
- 2) P.Kierkegaard,
Acta Chem. Scand. 19, 2189, (1965)
- 3) M.A.Spinnler y L.H.Becka (Comunicación privada)
- 4) W.H.Zachariasen y H.E.Buckley,
Phys. Rev. 37, 1295, (1931)
- 5) D.Grand-Jean, R.Weiss, y R.Kern,
Compt. Rend., 225, 964, (1962)
- 6) R.Weiss, D.Grand-Jean y R.Kern,
Bull. Soc. Chim, France 3152, (1964)
- 7) L.F.Battelle y K.N.Trueblood,
Act. Cryst. 19, 513, (1965)
- 8) A.Simon y K.Waldman,
Z. Physik Chem (Leipzig) 204, 235, (1955)
- 9) E.Potreanu, S.Pinchas y D.Samuel,
J.Chem.Soc. 2822, (1963)
- 10) A.Simon y H.Kriesgman,
Z.Phys.Chem (Leipzig) 204, 369, (1955)
- 11) R.M.Badgers,
J.Chem/Phys. 2, 128, (1934); 3, 710, (1935)
- 12) A.V.Babaeva y Y.Y.Karitonov,
Zh.Neorg.Kim. 7, 217, (1962)
- 13) F.A.Cotton y R.Francis,
J.A.C.S. 2079, (1961)
- 14) G.Newman y D.B.Powell,
Spectroch. Acta 19, 213, (1963)
- 15) M.E.Baldwin,
J.Chem.Soc. 3123, (1961)
- 16) A.V.Babaeva y Y.Y.Karitonov,
Dokd.Akad.Nauk. SSSR. 14, 559, (1962)
- 17) A.V.Babaeva y I.B.Baranovskii,
Zh.Neorg/Khim. 7, 783, (1962)
- 18) A.K.Molodkin y G.A.Skotnickova,
Zhur.Neorg.Chim. 9, 1548, (1964)
- 19) A.M.Golub y A.M.Zych,
Zhur.Neorg.Chim, 9, 1085, (1964)
- 20) S.Ahrland, J.Chatt y N.R.Davies,
Quart.Rew. 12, 265, (1958)
- 21) G.S.Zhdanov y Z.V.Zvonkova,
Zhur.P.Kim. URRS. 24, 1339, (1956)

- 22) A. Turco y C. Pecile,
Nature, 191, 66, (1961)
- 23) B.W. Brown y E.C. Lingafelter,
Acta Cryst. 16, 753, (1963)
- 24) B.C. Mitchell y R.J.P. Williams,
J.Chem.Soc. 1912, (1960)
- 25) J. Chatt y L.A. Duncanson,
Nature 178, 997, (1956); 181, 43, (1958)
- 26) J. Lewis, R.S. Nyholm y P.W. Smith,
J.Chem.Soc. 4590, (1961)
- 27) A. Tramer,
J.Chim.Phys. 59, 232, (1962)
- 28) Y.Y. Kharitonov y Tsut,
Russ.J.Inorg.Ch. 10, 18, (1965)
- 29) Plurey y Shuterland,
Proc.Roy.Soc. 156, 654, (1936)
- 30) L.H. Jones,
J.Chem.Phys. 25, 1069, (1956); 28, 1234, (1958)
- 31) A. Wojcicki M.F. Faroni,
J.I.N.Ch. 26, 2289, (1964)
- 32) F. Basolo, W.H. Baddeley y J.L. Burmeister,
Inorg.Chem. 3, 1202, (1964)
- 33) D.W.J. Cruickshank,
Acta Cryst. 13, 774, (1960)
- 34) M.J. Buerger,
Crystal Structure Analysis, J.Wiley Pág. 204 y sig.
- 35) D.W. Smits y E.H. Wibenga,
J.Sci.Inst. 30, 280, (1953)
- 36) R.J. Gillespie y E.A. Robinson,
Canad.J.Chem. 41, 2074, (1963)
- 37) E.A. Robinson,
Canad.J.Chem. 42, 1494, (1964)
- 38) A.C. Larson,
Acta Cryst. 18, 717, (1965)
- 39) M.E. Laing y K.F. Trueblood,
Acta Cryst. 19, 531 (1965)
- 40) D.W.J. Cruickshank,
J.Chem.Soc. 5486, (1961)
- 41) N.V. Sidgwick,
Los elementos químicos y sus compuestos , Tomo2
Ed. Aguilar, Madrid 1956 , Pág. 52.
- 42) Saas
Acta Cryst. 13, 320, (1960)
- 43) R.M. Truter,
J.Chem.Soc. 3400, (1962)

- 44) R. Eskenazi, J. Raskovan y R. Levitus,
J. Inorg. Nucl. Chem, 27, 371, (1965)
- 45) R. Pepinsky, J. M. Robertson y J. C. Speakman,
Computing Method and the phase problem in X-ray Crystal
Analysis, Pergamon Press (1961)
- 46) M. E. Baldwin,
J. Chem Soc. 4369, (1961)
- 47) A. V. Babaeva, Y. Y. Kharitonov y I. B. Baranovskii,
R. J. I. Chem, 7, 643, (1962).
- 48) Merrit y Wiberly,
J. P. Chem, 59, 55, 1955
- 49) M. A. Porai-Khoshitz y S. P. Ionov,
Z. Strukt. Khim. 5, 474, (1964).
- 50) D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel y L. E. Shutton,
J. Chem. Soc. 332, (1954).
- 51) H. H. Jaffe,
J. Chem. Phys. 21, 258, (1953)
- 52) Truter ref. 43
- 53) Francis y Cotton ref. 13
- 54) Francis y Cotton,
J. A. C. S 82, 2986, (1960)

[Handwritten signature]
[Handwritten initials]