

Tesis de Posgrado

Estructuras y transiciones de fase en complejos de coordinación de Zn y de Cd

Vega, Daniel Roberto

1995

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Físicas 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:

Vega, Daniel Roberto. (1995). Estructuras y transiciones de fase en complejos de coordinación de Zn y de Cd. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2760_Vega.pdf

Cita tipo Chicago:

Vega, Daniel Roberto. "Estructuras y transiciones de fase en complejos de coordinación de Zn y de Cd". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1995. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2760_Vega.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Estructuras y Transiciones de Fase en Complejos
de Coordinación de Zn y de Cd**

Daniel R. Vega

Director de Tesis: Dr. Ricardo F. Baggio

Lugar de Trabajo: Dto. de Física, Div. Física del Sólido, C.N.E.A

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Junio 1995

A *Silvina...*, Nahuel y Andrés

A *Manolo...*, y Lita

Índice

Capítulo 1	4
<i>Cristalografía y difracción de Rayos-X .</i>	4
1.1 <i>Aproximación adiabática .</i>	4
1.2 <i>Dispersión de Rayos-X .</i>	5
1.2.1 <i>Interacción entre los Rayos-X y los electrones</i>	5
1.2.2 <i>Dispersión múltiple y anómala</i>	8
1.2.3 <i>Modelo de interacción: caso elástico</i>	9
1.2.4 <i>Factor de estructura .</i>	11
1.2.5 <i>Factor de polarización . .</i>	13
1.2.6 <i>Difracción de Rayos X por un cristal</i>	13
1.3 <i>Efectos térmicos</i>	16
1.4 <i>Simetrías y la distribución de intensidad .</i>	19
1.5 <i>Métodos de resolución estructural .</i>	21
1.5.1 <i>Métodos vectoriales o de Patterson .</i>	22
1.5.2 <i>Síntesis de Fourier</i>	24
1.5.3 <i>Síntesis de Fourier diferencias</i>	25
1.5.4 <i>Métodos directos .</i>	26
1.6 <i>Refinamiento de la estructura</i>	28
1.6.1 <i>Método de cristal único</i>	29
1.6.2 <i>Método de polvo o de Rietveld</i>	31
1.7 <i>Cálculo de los factores de estructura: otros efectos</i>	34
1.8 <i>Corrección de absorción .</i>	35
Capítulo 2	38
<i>Experimental .</i>	38

2.1	<i>Medición de intensidades difractadas por cristales únicos</i>	38
2.1.1	<i>Selección de monocristales</i>	38
2.1.2	<i>Medición difractométrica</i>	39
2.2	<i>Mediciones de intensidades de difracción por polvo cristalino</i>	43
2.2.1	<i>Sistema de calentamiento</i>	45
2.3	<i>Mediciones termogravimétricas</i>	45
Capítulo 3		47
	<i>Introducción a los compuestos estudiados</i>	47
Capítulo 4		54
	<i>Estructuras cristalinas</i>	54
4.1	<i>Resolución de estructuras por métodos de cristal único</i>	54
4.2	<i>Refinamiento de las estructuras por métodos de cristal único</i>	60
4.3	<i>Refinamiento estructural por el método de polvo</i>	71
Capítulo 5		80
	<i>Descripción de las estructuras cristalinas</i>	80
5.1	<i>Estructuras de los complejos de Zn con núcleos ZnS_N y ZnS₃ (compuestos 1 y 3)</i>	80
5.2	<i>Estructuras de los complejos de Cd con núcleos CdS_N, CdS₃, CdO₃ y CdO₄ (compuestos 2, 4 y 5)</i>	86

Capítulo 6	97
<i>Análisis de las esferas de coordinación</i>	97
6.1 <i>Método de Kepert</i>	97
6.2 <i>Complejos de coordinación 5 con dos ligandos bidentados</i>	99
6.3 <i>Complejos de coordinación 6 con tres ligandos bidentados</i>	108
 Capítulo 7	 112
<i>Estudios térmicos</i>	112
7.1 <i>Estudios termogravimétricos</i>	112
7.2 <i>Espectroscopía Raman</i>	117
 Capítulo 8	 124
<i>Conclusiones</i>	124
 Bibliografía	 128

Agradecimientos:

Hay muchas personas a las cuales debo agradecerles su ayuda, como es muy probable que olvide varias, comienzo pidiendo disculpas por esto.

Hay otras que no puedo olvidar, y entre ellas:

A *Ricardo*, que me aconsejó y ayudó correctamente siempre. Muy abierto con sus conocimientos y dispuesto a compartirlos sin mezquindad.

A *Mireille*, que me apoyó "en todas" y, sin ninguna obligación, dedicó su tiempo a mi trabajo desinteresadamente.

Al grupo del Laboratorio: *Patricia, Estela, Griselda, Gabriela, Alicia ...*, con quienes fue placentero compartir el trabajo.

A mis compañeros: *Francisco, Rubén, Javier y Pablo*, que compartieron conmigo momentos agradables y momentos duros muy abiertamente.

Al *Dr Eduardo Castellanos*, que me recibió en su laboratorio de San Carlos y me permitió realizar mediciones fundamentales para mi trabajo.

Al *Dr William L. Duax* que a pesar de desentendimientos, colaboró con su equipamiento.

Al *Dr. Angel Vegas*, por sus palabras tan oportunas.

Al *Dr. Bruce Foxman*, por responderme cuando lo necesité.

A los miembros de la *Div. Física del Sólido*, por el apoyo permanente a mi trabajo.

Al *Dto. de Física*, que me brindó todas las facilidades para investigar.

A la *C.N.E.A.*, una institución tan difícil como querible, de la cual me sentí parte muy rápidamente.

Todos ellos, y algunos más que seguro olvido, colaboraron conmigo en la realización de este Trabajo de Tesis. Sin su ayuda no hubiera sido posible su finalización. Para todos mi mayor agradecimiento.

Capítulo 1

Cristalografía y difracción de Rayos-X

El objetivo de la cristalografía estructural es la determinación de la densidad electrónica, a partir de la intensidad de Rayos-X difractada por un cristal.

En este capítulo se analizan las distintas aproximaciones teóricas que permiten relacionar ambas magnitudes. El concepto de modelo, en cuanto a una representación o esquematización de la realidad, juega un papel fundamental en la interpretación de los resultados.

El haz de Rayos-X, a su paso por el cristal, es afectado por una serie de fenómenos que se discuten en detalle para obtener la dispersión coherente elástica que contiene esencialmente la información estructural.

1.1 *Aproximación adiabática*

El hamiltoniano de los N núcleos y n electrones en una molécula es matemáticamente demasiado complejo para la mayoría de los cálculos prácticos.

Una aproximación fundamental en teoría de sólidos¹ es la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer², que consiste en suponer la ausencia de correlación entre movimientos nucleares y electrónicos. En términos de la función de onda, la hipótesis implica

$$|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\psi_N(\mathbf{R})\rangle |\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$$

donde las coordenadas nucleares \mathbf{R} intervienen en la función de onda electrónica $|\psi_e\rangle$ solamente como parámetros.

1.2 *Dispersión de Rayos-X*

1.2.1 *Interacción entre los Rayos-X y los electrones*

Un haz de Rayos-X monocromático y colimado incidiendo sobre un cristal puede ser representado por su potencial vector

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \exp[i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

que satisface con la ecuación de ondas derivable de las ecuaciones de Maxwell.

La interacción de la radiación con el sistema electrónico, puede describirse en la forma:

$$H = H_{rad} + H_{elec} + H'(t)$$

donde H_{rad} y H_{elec} describen a la radiación y sistema electrónico aislados al uno del otro, mientras que H' describe el acoplamiento de los mismos. H_{rad} y H_{elec} poseen las autofunciones $|rad(k)\rangle$ y $|\psi_n\rangle$ respectivamente. La función de onda electrónica

Ψ perturbada por la radiación viene determinada por la ecuación

$$\text{de evolución cuántica } H|\psi\rangle = i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} .$$

En el proceso de interacción, fotones de vector de onda k_0 son aniquilados y otros con $k_1, k_2 \dots$ creados, de manera que los electrones dejan de estar descriptos por su función de onda del estado fundamental.

Estos nuevos fotones k_1, k_2, \dots , forman los haces creados por la dispersión o secundarios y tienen una intensidad directamente proporcional a la probabilidad de ser creados.

El problema se resuelve desarrollando $|\varphi_0\rangle$ una base constituida por los autoestados del hamiltoniano $H = H_{rad} + H_{elec}$

que describe los dos sistemas desacoplados:

$$|\varphi(t)\rangle = \sum_k \sum_n |rad(k)\rangle |\psi_n\rangle b_n(t)$$

con coeficientes dependientes del tiempo.

Suponiendo el hamiltoniano de interacción como una perturbación, puede realizarse un cambio en dicha base que permita colocar la dependencia temporal explícita en los coeficientes

$$|\varphi(t)\rangle = \sum_k \sum_n |rad(k)\rangle |\psi_n\rangle c_n(t) \exp[-iE_n t/\hbar]$$

Luego de la interacción, el estado final $|\varphi_f(t)\rangle$ queda descrito como aquél que deja los electrones en un estado excitado $|\psi_f\rangle$ y crea un haz de radiación $|rad(k_1)\rangle$, de esta forma el valor del coeficiente $c_f(t)$ viene dado por la conocida serie de Born ³

$$c_f(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t dt' \left[\sum_n \exp(i\omega_{fn}t') H'_{fn}(t') [c_n(t_0) + (i\hbar)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \int_{t_0}^{t'} \sum_m \exp(i\omega_{nm}t'') H'_{nm} c_m(t'') dt'' \right] \quad (1.1)$$

donde se considera $E_f/\hbar = \omega_f$, $\omega_f - \omega_n = \omega_{fn}$ y $\langle f|H'(t)|n\rangle = H'_{fn}(t)$

La intensidad del haz dispersado es directamente proporcional al módulo al cuadrado de $c_f(t)$

La teoría cinemática, o también primera aproximación de Born, corta esta serie en el primer término. De esta forma la

interacción de la radiación con la molécula es considerada tan débil que la molécula casi no cambia del estado fundamental, pues la mayor contribución a la intensidad corresponderá a los estados con $\omega_{fi}=0$.

1.2.2 *Dispersión múltiple y anómala*

Aproximar a un orden superior implica considerar que existe una transición entre un estado inicial y otro final.

Si bien la aproximación a primer orden es suficiente en la mayor parte de los trabajos cristalográficos, algunos fenómenos requieren consideración de términos de orden superior.

En la segunda aproximación de Born, el sistema alcanza el estado final a través de un proceso de dos etapas (figura 1.1).

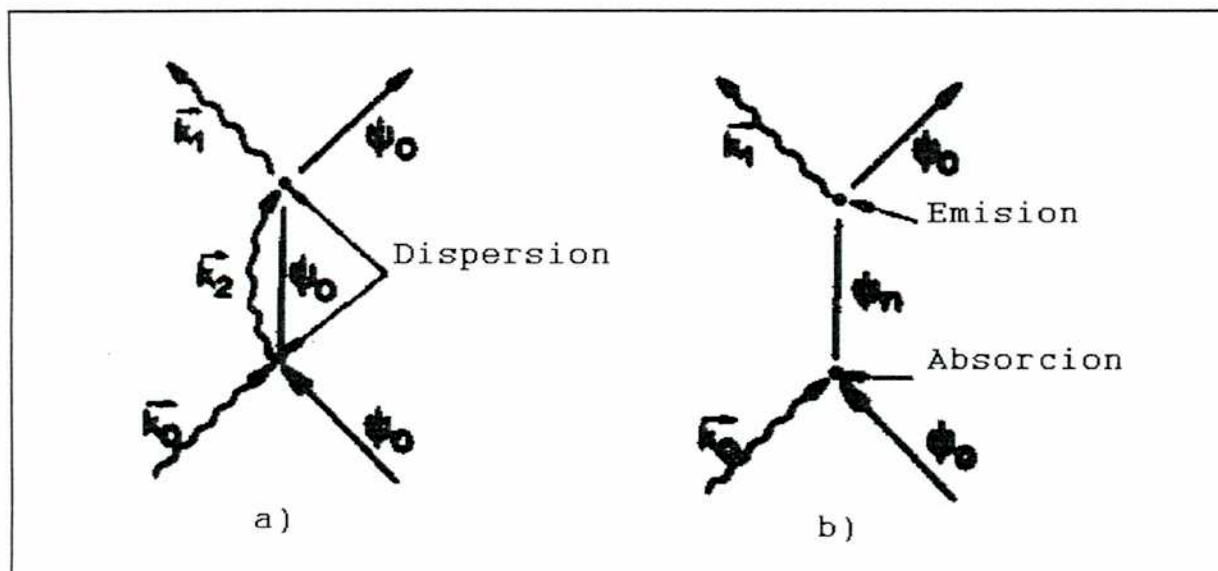


Figura 1.1: a) *dispersión múltiple*, b) *dispersión anómala*.

Este proceso de dos etapas contempla la formación de un estado

intermedio $|\Psi_n\rangle$ en general. Si este estado intermedio corresponde a la molécula en su estado fundamental, se tiene el fenómeno de dispersión múltiple (figura 1.1a) mientras que si el fotón es absorbido y reemitido (figura 1.1b) se está en presencia de dispersión anómala.

Dado el carácter virtual del estado intermedio, la probabilidad de que la dispersión anómala pueda ser significativa es apreciable aún cuando la frecuencia del haz incidente no corresponda exactamente al canto de absorción⁴.

1.2.3 Modelo de interacción: caso elástico

La interacción entre la radiación y la materia, en esta aproximación, puede ser descripta con el siguiente hamiltoniano:

$$H' = -\frac{q}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m}$$

donde q es la carga, m es la masa, \mathbf{A} es el operador potencial vector del campo, \mathbf{p} es el operador momento de la partícula.

La radiación incidente es monocromática y el operador \mathbf{A} puede escribirse como:

$$\mathbf{A} = (\epsilon_0 V)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}, \mu} [\hat{a}_{\mathbf{k}, \mu} \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t) + \hat{a}_{\mathbf{k}, \mu}^* \exp -i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)] \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\mu}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, V el volumen del sistema y ϵ_μ es la dirección de polarización.

Producir un haz k_1 , requiere la aniquilación de un fotón k_0 y la simultánea creación de un nuevo k_1 . Esto implica tener operadores de la forma $\hat{a}_{k_0} \hat{a}_{k_1}^+$, $\hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_0}$, los que sólo se obtienen de A^2 .

Para este modelo de H' y dentro de la primera aproximación de Born, se alcanza:

$$c_f(t) = 4(i\hbar)^{-1} (\epsilon_0 V)^{-1} \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right) \left(\frac{q^2}{2m} \right) (\epsilon_\mu \cdot \epsilon_\nu) \times \\ \times \int_{t_0}^t \exp(i\omega_{fi} t') \langle \psi_f | \exp[-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] | \psi_0 \rangle \exp[-i(\omega_{k_0} - \omega_{k_1}) t'] dt'$$

Pasando al límite para $t \rightarrow \infty$ y agrupando todas las constantes en C , definiendo $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) = \langle \psi_f | \exp[-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] | \psi_0 \rangle$, se obtiene:

$$c_f(t) = C F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) \cdot 2\pi \cdot \delta(\omega_{fi} - (\omega_{k_0} - \omega_{k_1}))$$

Para el caso elástico, el sistema permanece en el estado fundamental:

$$|\mathbf{k}_1| = \frac{\omega_1}{c} = \frac{\omega_0}{c} = |\mathbf{k}_0|$$

Se puede definir: $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{S}$ con lo cual la probabilidad de obtener un haz secundario k_1 , en el caso elástico, queda dado por:

$$P_{el} \sim C_f^2 = 2\pi C^2 |\langle \psi_0 | \exp(-2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) | \psi_0 \rangle|^2$$

$$C_f^2 = 2\pi C^2 |F(\mathbf{S})|^2 (\delta(\omega_{k_0} - \omega_{k_1}))^2 \quad (1.2)$$

donde $F(\mathbf{S})$ es el factor de estructura del sistema electrónico.

1.2.4 Factor de estructura

Para un sistema de muchos electrones, el hamiltoniano perturbativo puede considerarse como:

$$H' = \sum_{i=1}^N H'_i = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-q_i}{m_i} (\mathbf{A}_i(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{V}_i) + \frac{q_i}{2m_i} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]$$

El razonamiento en esta ocasión es similar al anterior y basta con reemplazar,

$$\exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \rightarrow \sum_i \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

y

$$\langle \psi_0 | \exp(-2\pi i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})) | \psi_0 \rangle \rightarrow \langle \psi_0 | \sum_{j=1}^N \exp(-2\pi i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_j)) | \psi_0 \rangle$$

Dado que los electrones son indistinguibles

$$F(\mathbf{S}) = N \int_{V_1} \dots \int_{\sigma} \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \dots, \sigma_n) \exp(-2\pi i(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_1)) \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \sigma_n) dv_1 \dots d\sigma_n$$

con $\sigma_1, \dots, \sigma_n$ variables de spin.

La determinación convencional de posiciones atómicas mediante cristalografía de Rayos-X está basada en la hipótesis de coincidencia entre el centroide de la densidad de carga electrónica y la correspondiente posición nuclear. Lo anterior, junto con la posibilidad de detectar deformaciones debidas a enlaces químicos, hace que el estudio de la densidad electrónica reducida a una partícula

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int_{V_2} \dots \int_{\sigma} \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \dots, \sigma_n) \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \sigma_n) dv_2 \dots dv_n d\sigma_1 \dots d\sigma_n$$

constituya una de las mayores fuentes de información estructural⁵. La utilización de esta $\rho(\mathbf{r}_1)$ en estudios estructurales, aún cuando en el hamiltoniano puedan aparecer operadores de dos cuerpos, se justifica rigurosamente a partir de los trabajos de Hohenberg y Kohn (1964)⁶ y Kohn y Sham (1965)⁷, quienes demostraron que el estado fundamental electrónico no degenerado es una funcional única de $\rho(\mathbf{r}_1)$.

A partir de estas consideraciones, obtenemos la siguiente expresión para el factor de estructura:

$$F(\mathbf{S}) = \int_{V_1} \rho(\mathbf{r}_1) \exp(-2\pi i(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_1)) dv_1$$

1.2.5 Factor de polarización

La ecuación 1.2 muestra que la intensidad del haz dispersado es proporcional al módulo al cuadrado del factor de estructura y proporcional al cuadrado del valor de C , en donde aparecen las direcciones de polarización del haz incidente y el dispersado. Considerando que la radiación incidente es no polarizada y el detector es insensible a la polarización, debe tomarse:

$$\langle (\epsilon_{\mu} \cdot \epsilon_{\nu})^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\epsilon_{\mu} \cdot \epsilon_{\nu})^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

como factor de polarización, donde 2θ es el ángulo entre el haz incidente y el dispersado.

1.2.6 Difracción de Rayos X por un cristal

Un cristal puede describirse como la repetición tridimensional de una unidad básica denominada celda unitaria, cuyos tres lados (a , b , c) y los tres ángulos entre ellos (α , β , γ) son los parámetros de celda.

La compatibilidad entre la simetría puntual y la de traslación tridimensional que da una red (red directa), constituye una fuerte condición de vínculo de la cual surgen las catorce redes de Bravais posibles.

Un cristal de volumen V puede representarse por tres funciones. Una función de red $l(r)$, conformada básicamente por funciones δ que valen 1 cuando r coincide con un vector traslación de la red directa. La densidad electrónica en la celda

unitaria $\rho_u(\mathbf{r})$ y la función de forma $b(\mathbf{r})$, que vale 1 dentro del volumen V y 0 fuera. Con estas tres funciones puede escribirse

$$\rho_{cr}(\mathbf{r}) = b(\mathbf{r}) \cdot l(\mathbf{r}) \otimes \rho_u(\mathbf{r})$$

donde $\rho_{cr}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del cristal y \otimes denota la operación convolución.

Por lo visto anteriormente el factor de estructura es proporcional a la transformada de Fourier de la densidad electrónica cristalina $\rho_{cr}(\mathbf{r})$:

$$F(\mathbf{S}) = \int_V \rho_{cr}(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv = \mathcal{F}[b(\mathbf{r}) \times l(\mathbf{r}) \otimes \rho_u(\mathbf{r})]$$

$$F(\mathbf{S}) = B(\mathbf{S}) \otimes L(\mathbf{S}) \cdot F_u(\mathbf{S})$$

donde aparecen $F_u(\mathbf{S})$ como el factor de estructura de la celda unitaria y $B(\mathbf{S})$ y $L(\mathbf{S})$ las transformadas de Fourier de las funciones b y l respectivamente.

Un buen modelo de la densidad electrónica de la celda unitaria es la superposición de densidades atómicas. De esta manera surgen los factores de forma atómicos:

$$F_u(\mathbf{S}) = \int_V \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv$$

$$F_u(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^N \left[\int_V \rho_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)) dv \right] \cdot \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i)$$

con lo cual:

$$F_u(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^N f_i(\mathbf{S}) \exp 2\pi i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (1.3)$$

Estos factores de forma atómicos (f_i) de los distintos elementos, han sido calculados a partir de aproximaciones, incluyendo cálculos del tipo Hartree-Fock o Thomas-Fermi. Las tablas de $f_i(\mathbf{S})$ o ajuste de las mismas con funciones analíticas, son de uso frecuente en cristalografía⁶.

En la función de la red se tiene en cuenta que:

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{n_{1,2,3}=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c})) \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

donde \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son los vectores que definen la red directa (parámetros de celda).

Al transformar:

$$L(\mathbf{S}) = \frac{1}{V} \sum_{h_{1,2,3}} \delta(\mathbf{S} - (h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^*)) \quad h_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

y aparecen los vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* , base de la red recíproca. La expresión de $L(\mathbf{S})$ indica que los vectores \mathbf{S} son discretos y adoptan valores pertenecientes a la red recíproca. Es común representar los vectores \mathbf{S} de la red recíproca en dicha base, determinando un conjunto de tres índices h_i al cual se lo suele denominar vector \mathbf{H} .

La comprensión de la función de forma en el caso unidimensional resulta más simple que en el tridimensional, pues la función de forma de un cristal de longitud a es

$$B(S) = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \exp 2\pi i S \cdot x \, dx = a \frac{\text{sen} \frac{1}{2} aS}{\frac{1}{2} aS}$$

La convolución de $B(S)$ con $L(S)$ resulta en una función donde se encuentra (alrededor de cada haz difractado) la recíproca de la función de forma.

1.3 Efectos térmicos

Al considerar que los átomos no están fijos, sino que existen efectos de vibración, las posiciones de equilibrio del átomo κ en la celda l descriptas como $r_{\kappa l} = r_{\kappa} + r_l$, deben ser reemplazadas por $r_{\kappa l} = r_{\kappa} + r_l + u_{\kappa l}$. Donde $u_{\kappa l}$ es el desplazamiento instantáneo de la posición de equilibrio por efectos térmicos. De la mecánica vibracional surge que¹⁰:

$$u_{\kappa l} = (Nm(\kappa))^{-\frac{1}{2}} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j(\mathbf{q})} \right) \mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q}) \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\kappa l} - \omega_j(\mathbf{q}) t)]$$

donde los modos $j\mathbf{q}$ son en total $3nN$, con n = número de átomos en la celda unitaria y N número de celdas del cristal. $E_j(\mathbf{q})$ es la energía media del modo y $\omega_j(\mathbf{q})$ su frecuencia. $m(\kappa)$ es la masa del átomo κ y $\mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q})$ su vector polarización cuando vibra en el modo $(j\mathbf{q})$.

En la aproximación adiabática, se mostró que la intensidad de los haces difractados depende de una serie de fenómenos físicos, pero aplicando las correcciones necesarias la intensidad

puede suponerse que solo depende del arreglo de los átomos dentro del cristal:

$$I(\mathbf{S}) = \langle F^*(\mathbf{S}) \cdot F(\mathbf{S}) \rangle$$

con

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{\kappa l} f_{\kappa}(\mathbf{S}) \exp[2\pi i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_{\kappa l} + \mathbf{u}_{\kappa l})]$$

y $\langle \rangle$ indica un promedio temporal sobre un período de tiempo mucho mayor que el período de vibración de un átomo individual¹¹.

En este caso

$$I(\mathbf{S}) = \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} f_{\kappa}(\mathbf{S}) f_{\kappa'}(\mathbf{S}) \exp[2\pi i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_{\kappa l} - \mathbf{r}_{\kappa' l'})] \times \langle \exp[2\pi i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{u}_{\kappa l} - \mathbf{u}_{\kappa' l'})] \rangle$$

donde los efectos térmicos sobre los haces difractados están contenidos en la cantidad $\langle \dots \rangle$. Esta cantidad se denomina factor de Debye-Waller y teniendo en cuenta que:

$$\langle \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}) \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle 4\pi^2 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle\right)$$

se obtiene $\exp\left[-\frac{1}{2} \langle |2\pi \mathbf{S} \cdot (\mathbf{u}_{\kappa l} - \mathbf{u}_{\kappa' l'})|^2 \rangle\right]$

Considerando la expresión completa de \mathbf{u}_{κ} , y la igualdad

$$|a-b|^2 = |a|^2 - a \cdot b - a \cdot b + |b|^2 \quad \text{se alcanza la expresión}^{12}:$$

$$\exp(-W_{\kappa}(\mathbf{S})) \exp(-W_{\kappa'}(\mathbf{S})) \exp\left\{\frac{1}{2N} \cdot (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-\frac{1}{2}} \sum_{j\mathbf{q}} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \times\right.$$

$$\times [(2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q})) (2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}^*(\kappa', j\mathbf{q})) \exp[2\pi i\mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_{\kappa} - \mathbf{r}_{\kappa'})] +$$

$$\left. + (2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}^*(\kappa, j\mathbf{q})) (2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}(\kappa', j\mathbf{q})) \exp[-2\pi i\mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_{\kappa} - \mathbf{r}_{\kappa'})]\right\}$$

con
$$W_{\kappa}(\mathbf{S}) = \frac{1}{2Nm_{\kappa}} \sum_{j\mathbf{q}} |2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}(\kappa', j\mathbf{q})|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}$$
 y que permite

descomponer la exponencial $\exp\{\dots\} = 1 + \{\dots\} + \frac{1}{2!} \{\dots\}^2 + \dots$

para poder obtener una serie de la forma $I(\mathbf{S}) = I_0 + I_1 + I_2 + \dots$, de la cual el primer término

$$I_0 = \sum_{\kappa\mathbf{I}} \sum_{\kappa'\mathbf{I}'} f_{\kappa}(\mathbf{S}) \exp(-W_{\kappa}(\mathbf{S})) \cdot f_{\kappa'}(\mathbf{S}) \exp(-W_{\kappa'}(\mathbf{S})) \times \exp[2\pi i\mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_{\kappa} - \mathbf{r}_{\kappa'})]$$

puede reescribirse como:

$$\left| \sum_{\kappa\mathbf{I}} f_{\kappa}(\mathbf{S}) \exp(-W_{\kappa}(\mathbf{S})) \exp(2\pi i\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{\kappa}) \right|^2$$

El resto de los factores I_1, I_2, \dots constituyen las componentes de la radiación térmica difusa (TDS).

I_0 solo aportará con intensidad en los puntos K de la red recíproca, o sea cuando $\mathbf{S} = K$. En cambio para I_1 aparecerá intensidad cuando $\mathbf{S} = K + \mathbf{q}/2\pi$, fenómeno conocido como dispersión por un fonón. Un razonamiento similar puede aplicarse a los demás términos de la serie. De esta manera, al medir la intensidad de un haz difractado no solo se observa I_0 sino también parte del TDS.

En notación matricial el factor de Debye-Waller puede expresarse como:

$$T(\mathbf{S}) = \exp(-2\pi^2 \mathbf{S}^T \langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \rangle \mathbf{S})$$

donde $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \rangle$ es una matriz simétrica de 3x3 que representa el valor medio del desplazamiento atómico a lo largo de la coordenada i -ésima multiplicado por el desplazamiento a lo largo de la j -ésima. Esta matriz se denomina U .

Teniendo en cuenta que $\mathbf{u}^T U^{-1} \mathbf{u} = 1$, resulta que U representa un elipsoide denominado "elipsoide de vibración térmica".

Es común presentar esta información con un factor térmico isotrópico equivalente que representa un promedio sobre todas las direcciones. El cálculo se realiza tomando 1/3 de la traza de U y teniendo en cuenta la matriz de la métrica correspondiente si la celda unitaria no es ortogonal.

1.4 Simetrías y la distribución de intensidad

Cada reflexión puede rotularse por el conjunto de tres índices (o vector H) correspondientes a valores discretos del vector K . De esta manera el producto usual de $K \cdot r$ se convierte en $H \cdot r$, y las posiciones atómicas estarán dadas por las coordenadas fraccionarias de los átomos (relativas a cada uno de los parámetros de celda). El producto $H \cdot r$ es más sencillo y será la notación utilizada a lo largo del presente trabajo.

Los factores de estructura son números complejos y admiten una descomposición en parte real e imaginaria ($F_h = A_h + iB_h$). Como

consecuencia de la aproximación utilizada resulta que $A_{\mathbf{h}}=A_{-\mathbf{h}}$ y $B_{\mathbf{h}}=-B_{-\mathbf{h}}$ que conduce directamente a $I_{\mathbf{h}}=I_{-\mathbf{h}}$, conocida como "Ley de Friedel". Si se tienen en cuenta los efectos de la dispersión anómala, esta simetría entre intensidades deja de ser válida para estructuras no centrosimétricas; siendo precisamente este efecto el utilizado en la elucidación de problemas quirales.

Analizando la distribución de materia en una red tridimensional, compatible con una traslación (periódica), se obtienen los 230 grupos espaciales como resultado de aplicar operadores de simetrías G que forman grupo.

Estos operadores G están contruidos a partir de una rotación R (propia o impropia) más una traslación t : $G = (R/t)$

que al ser aplicados operan como $\mathbf{r}' = (R/t)\mathbf{r} = R\mathbf{r} + t$.

Estos elementos de simetría operan de tal forma que:

$\rho[(R/t)\mathbf{r}] = \rho(\mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})$, por lo tanto:

$$\rho(\mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot R\mathbf{r}] \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot t]$$

Considerando $\mathbf{H}' = \mathbf{H} \cdot R$ resulta:

$$\rho(\mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}'} F_{\mathbf{H} \cdot R^{-1}} \exp[-2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}] \exp[-2\pi i (\mathbf{H}' R^{-1}) \cdot t] = \rho(\mathbf{r})$$

En general, entonces:

$$F_{\mathbf{H}} = F_{\mathbf{H},\mathbf{R}} \exp[-2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}) t]$$

De esta manera, las intensidades, proporcionales al cuadrado de los módulos de los factores de estructura, exhiben la simetría del grupo puntual correspondiente.

La presencia de simetrías espaciales que involucran una traslación no primitiva, conduce a la existencia de reflexiones con intensidad nula. Estas son conocidas como ausencias o extinciones sistemáticas y cumplen con:

$$-2\pi(\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}) t = (2n+1)\pi \quad n \in \text{enteros}$$

1.5 *Métodos de resolución estructural*

El problema de las fases

El principal problema de la cristalografía de monocristal consiste en determinar correctamente las fases de los factores de estructura.

La determinación de la estructura cristalina implica el conocimiento de los factores de estructura en módulo y fase. El módulo es alcanzable a partir de las medidas de intensidades pero las fases no son susceptibles de medición directa.

Para solucionar este problema, hay varios métodos desarrollados que conducen a modelos estructurales que en muchos casos proveen la estructura correcta.

1.5.1 Métodos vectoriales o de Patterson

El Método de Patterson se basa en el análisis geométrico vectorial de los máximos que aparecen en la llamada Función de Patterson. Para derivarla notemos que del carácter real de la densidad electrónica resulta:

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}] = \rho^*(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}}^* \exp[2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}]$$

$$\rho(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}'} F_{\mathbf{H}'} \exp[-2\pi i \mathbf{H}' \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})]$$

La función de Patterson se define como la autoconvolución de la densidad electrónica:

$$P(\mathbf{X}) = \int_0^V \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{X}) d\mathbf{x}$$

Considerando las expresiones para $\rho(\mathbf{x})$ y $\rho(\mathbf{x} + \mathbf{X})$ anteriores, la función puede escribirse en la forma:

$$P(\mathbf{X}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}}^* F_{\mathbf{H}} \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{X}] = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} |F_{\mathbf{H}}|^2 \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{X}]$$

Esta función es sencilla de calcular, pues sólo depende de los módulos cuadrados de los factores de estructura. La utilidad de la misma aparece al tener en cuenta que, con las hipótesis de nuestro caso, se puede escribir:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j f_j(\mathbf{H}) \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j]$$

entonces:

$$P(\mathbf{X}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \sum_{j,k} f_j f_k \exp\{-2\pi i \mathbf{H} \cdot [\mathbf{X} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)]\}$$

Expresada de esta forma se observa claramente que aparecerán máximos cuando $\mathbf{X} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$, pues allí $P(\mathbf{X})$ toma su máximo valor con

$$P(\mathbf{X}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} f_j f_k .$$
 De esta manera se puede tratar de reconstruir

la estructura a partir del conocimiento de los vectores interatómicos.

La altura de un máximo en la función de Patterson es proporcional al producto de los factores de forma de los átomos involucrados en dicho vector interatómico, por ello éste es un método ideal para localizar átomos pesados dentro de un conjunto de átomos livianos.

Por otra parte, debe observarse que la función de Patterson es siempre centrosimétrica y tendrá asociadas las simetrías de

$$|F_{\mathbf{H}}|^2 . \text{ Sabiendo que } |F_{\mathbf{H}}|^2 = |F_{\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}^{-1}}|^2 , \text{ entonces resultará}$$

$$P(\mathbf{X}) = P(\mathbf{G} \cdot \mathbf{X})$$
 Luego la función de Patterson tiene asociada

alguna de las 11 simetrías de Laue.

Secciones de Harker

El análisis de la función de Patterson y las simetrías del grupo espacial resultan de fundamental importancia pues permiten encontrar las "secciones de Harker". Estas secciones que aparecen cuando el grupo espacial posee elementos traslacionales (ejes tornillos o planos con deslizamientos).

Un ejemplo claro ocurre en el grupo $P2_1/c$ (monoclínico) que posee entre sus operaciones de simetría $-x, y+1/2, -z+1/2$.

Un átomo $r_i (x_i, y_i, z_i)$ y otro $r_j (x_j, y_j, z_j)$ vinculados por esta operación de simetría conduce a que $r_j = -x_i, y_i+1/2, -z_i+1/2$. Luego en la función de Patterson debería aparecer un máximo vinculado a la diferencia entre ambas posiciones $X=r_i-r_j = 2x_i, -1/2, 2z_i-1/2$, por lo tanto sobre el plano $y=1/2$, aparece una sección de Harker en este grupo espacial y debe ser analizada detenidamente pues puede proveer dos coordenadas (x, z) de un átomo en el modelo inicial. Por otro lado, es posible obtener una línea de Harker utilizando otra operación de simetría del grupo $((x, -y+1/2, z+1/2))$ del cual se puede determinar la coordenada y de dicho átomo. Las coordenadas atómicas así obtenidas pueden ser verificadas pues, teniendo en cuenta la centrosimetría del grupo espacial, debe aparecer otro máximo en la función de Patterson en la posición $(2x, 2y, 2z)$.

1.5.2 *Síntesis de Fourier*

Una vez hallado un modelo, la estructura puede ser completada por los llamados métodos de Fourier, uno de ellos combina las amplitudes experimentales con fases calculadas para

utilizarlos como coeficientes en una serie de Fourier. El factor de estructura es obtenido en forma aproximada a partir de las posiciones de los átomos del modelo inicial (en general los átomos pesados):

$$F_{\mathbf{H}}^{calc} = \sum_{p=\text{át. iniciales}} f_p(\mathbf{H}) \exp[2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_p] = |F_{\mathbf{H}}'| \exp i \phi_{\mathbf{H}}'$$

con lo cual:

$$\rho'(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} |F_{\mathbf{H}}^{obs}| \exp[i \phi_{\mathbf{H}}'] \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}]$$

Esta síntesis de Fourier, en la cual se supone que el conjunto de átomos del modelo inicial dominan la dispersión, conduce a un $\rho'(\mathbf{r})$ con máximos en las posiciones de los átomos livianos faltantes si el modelo estructural inicial era correcto.

1.5.3 Síntesis de Fourier diferencias

El modelo estructural también puede ser completado por un mapa o síntesis de Fourier diferencias que se construye combinando las amplitudes observadas con fases calculadas según la siguiente función:

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (|F_{\mathbf{H}}^{obs}| - |F_{\mathbf{H}}^{calc}|) \exp[i \phi_{\mathbf{H}}^{calc}] \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}]$$

la que presenta máximos solamente en las posiciones de los átomos faltantes.

Es usual realizar un mapa de Fourier diferencias al concluir la resolución o refinamiento de una estructura para controlar no haber omitido algún átomo en el modelo.

1.5.4 *Métodos directos*

Los llamados métodos directos derivan las fases de los factores de estructura a partir de las medidas de intensidad de haces difractados.

Estos métodos se basan fuertemente en dos suposiciones: 1) que la densidad electrónica en cualquier punto es positiva y 2) que la distribución de la densidad electrónica de la celda unitaria debe consistir de átomos discretos, esféricamente simétricos.

Restricciones a la densidad electrónica imponen restricciones en los factores de estructura. Las más importantes son:

Átomos Discretos Esféricos

La discretización de la densidad electrónica fue considerada en el cálculo de los factores de estructura como suma de densidad electrónica de átomos discretos. Para remover los efectos de la forma atómica en los factores de estructura observados, F^{obs} , estos son convertidos a factores de estructura normalizados E :

$$E(H) = \frac{F(H)}{(\sum_j f_j^2)^{1/2}}$$

que representan el factor de estructura de átomos puntuales.

Densidad electrónica no negativa

La condición de densidad electrónica positiva en todas partes conduce a derivar las llamadas desigualdades de Harker y Kasper¹³, las cuales fueron desarrolladas más tarde por Karle y Hauptman¹⁴. Estos autores derivaron la desigualdad

$$\begin{vmatrix} E(H_0) & E(H_1) & E(H_2) & E(H_n) \\ E(H_1) & E(H_0) & \cdot & E(H_n-H_1) \\ E(H_2) & E(H_1-H_2) & \cdot & E(H_n-H_2) \\ E(H_n) & E(H_1-H_n) & \cdot & E(H_0) \end{vmatrix} = \Delta \geq 0$$

que corresponde a imponer que $\rho(r)$ sea mayor o igual que cero.

El determinante puede ser de cualquier orden, pero la primera columna (o fila) debe consistir de valores de E con diferentes índices.

$$\text{Máximo valor de } \int \rho^3(\mathbf{x}) dv$$

La restricción al máximo valor de esta integral, que opera sobre la celda unitaria, fue propuesta por Cochran¹⁵. Esta discriminación contra la densidad electrónica negativa promueve la formación de extremos positivos. La restricción conduce a una relación de probabilidades entre fases y como corolario a la "fórmula de la tangente"

$$\frac{\sin \phi(H)}{\cos \phi(H)} = \tan \phi(H) = \frac{\sum_k |E(H_k) E(H-H_k)| \sin[\phi(H_k) - \phi(H-H_k)]}{\sum_k |E(H_k) E(H-H_k)| \cos[\phi(H_k) - \phi(H-H_k)]}$$

donde $\phi(H)$ es el mejor valor estimado de la fase de E(H).

Esta fórmula ha constituido hasta ahora la base de los métodos directos, y puede describirse como:

$$\phi(H) = \text{fase de } \sum_k \Xi(H, H_k) \exp(i[\phi(H_k) + \phi(H-H_k)])$$

donde $\Xi(H, H_k) = 2N^{1/2} |E(H)E(H_k)E(H-H_k)|$ y N es el número de átomos en la celda unitaria.

Otras restricciones

$\int \rho(\mathbf{x}) \ln(\rho(\mathbf{x})) dv$ máximo, es una restricción que puede ser interpretada como una entropía.

Esta restricción opera sobre la densidad electrónica y prohíbe completamente regiones negativas¹⁶.

Hay otras entropías que han sido definidas, algunas de ellas operan en el espacio recíproco, cuya teoría aún está en pleno desarrollo y sus principales beneficios parecen estar en la cristalografía aplicada a proteínas y macromoléculas. Algunas de estas teorías conducen a relaciones muy generales, de las cuales pueden obtenerse los métodos directos como un caso particular¹⁷.

1.6 Refinamiento de la estructura

El refinamiento de la estructura es un proceso donde se permite variar todos o algunos de los parámetros contenidos en los factores de estructura, de forma tal que disminuya la

diferencia entre los factores de estructura medidos y calculados. El proceso de refinamiento más usual utiliza el método de cuadrados mínimos para alcanzar el mejor modelo estructural proveyendo además una estimación de la incerteza en los parámetros finales.

1.6.1 Método de cristal único

Existen varias funciones para minimizar las diferencias entre los factores de estructura medidos y calculados. Entre los más utilizados están:

$$R = \frac{\sum ||F_{\mathbf{H}}^{obs}| - |F_{\mathbf{H}}^{calc}||}{\sum |F_{\mathbf{H}}^{obs}|}$$

o su equivalente con esquema de pesos para diferentes reflexiones:

$$R_{\omega} = \frac{\sum ||F_{\mathbf{H}}^{obs}| - |F_{\mathbf{H}}^{calc}||\sqrt{\omega_{\mathbf{H}}}}{\sum |F_{\mathbf{H}}^{obs}|\sqrt{\omega_{\mathbf{H}}}}$$

donde $\omega_{\mathbf{h}}$ es el factor de peso para cada término.

Un esquema de pesos correcto surge al considerar que el valor de ω que produce la menor desviación standard en los parámetros derivados es $\omega_{\mathbf{h}}=1/\sigma^2_{\mathbf{h}}$ donde $\sigma_{\mathbf{h}}$ es la desviación standard de $|F_{\mathbf{h}}^{obs}|$.

Para mostrar la forma de hallar el mínimo en el proceso de refinamiento basta con plantear la minimización de la función:

$$R' = \sum_{\mathbf{H}} \omega_{\mathbf{H}} (|F_{\mathbf{H}}^{obs}| - |F_{\mathbf{H}}^{calc}|)^2$$

sobre la cual se introduce la condición:

$$\frac{\partial R'}{\partial p_j} = \sum_{\mathbf{H}} \omega_{\mathbf{H}} (|F_{\mathbf{H}}^{\text{obs}}| - |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|) \frac{\partial |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|}{\partial p_j} = 0 \quad (j=1, \dots, n)$$

donde p_1, \dots, p_n son los n parámetros que contribuyen a $|F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|$ cuyos valores deberán ser refinados. La diferencia $\Delta = (|F_{\mathbf{H}}^{\text{obs}}| - |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|)$ puede desarrollarse a primer orden:

$$\Delta(p_i + \epsilon_i) = \Delta(p_i) + \sum_{i=1}^n \epsilon_i \frac{\partial |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|}{\partial p_i}$$

donde ϵ_i es un pequeño cambio en el parámetro p_i .

Esta última condición conduce a:

$$\sum_{i=1}^n \left[\sum_{\mathbf{H}} \omega_{\mathbf{H}} \frac{\partial |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|}{\partial p_i} \right] \epsilon_i = \sum_{\mathbf{H}} \omega_{\mathbf{H}} \Delta \frac{\partial |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|}{\partial p_j}$$

alcanzando un conjunto de n ecuaciones con n incógnitas que se puede representar matricialmente, denominadas ecuaciones normales¹⁸. Estas ecuaciones pueden ser resueltas pero el proceso de minimización se convierte en iterativo, principalmente por la linealización en Δ . Los incrementos calculados son aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el modelo y el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la convergencia.

Es común establecer vínculos sobre dichas variables, por ejemplo la posición de dos átomos restringida a una distancia fija entre ellos.

1.6.2 Método de polvo o de Rietveld

En el Método de Rietveld¹⁹ se lleva a cabo un refinamiento por cuadrados mínimos hasta obtener el mejor ajuste entre el diagrama de polvo observado y el calculado. En este último se tienen en cuenta parámetros de la estructura cristalina, efectos de la óptica de difracción, factores instrumentales, y otras características de las muestras (parámetros de red, etc) que puedan ser modeladas.

Los datos del diagrama de polvo son tomados en forma digitalizada, con un valor numérico de intensidad, y_i , para cada uno de los pasos igualmente espaciados del diagrama.

El "mejor ajuste" será aquel que minimice el cuadrado de las discrepancias entre todos los y_i observados y calculados. La cantidad más usual a minimizar en el refinamiento por cuadrados mínimos es el residuo S_y :

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2$$

con $\omega_i = (1/y_i)^{1/2}$

y_i = intensidad observada en el paso i -ésimo.

y_{ci} = intensidad calculada en el paso i -ésimo.

El difractograma completo puede ser pensado como una colección de reflexiones individuales, cada una de las cuales tiene una altura, posición, ancho, etc. El área integrada es proporcional a la intensidad de Bragg I_h , donde H son los índices

de la reflexión h,k,l . I_h es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura, $|F_h|^2$.

En todo diagrama de polvo, incluso en aquellos que por ser simples no necesitan método de Rietveld, generalmente los perfiles no aparecen completamente resueltos o hay superposiciones parciales. En el método de Rietveld no es crítico esforzarse en asignar la intensidad observada a una particular reflexión ni resolver reflexiones superpuestas, en cambio se necesita un buen modelo de partida.

Es importante destacar que este es un método de refinamiento y no es un método de resolución "per se".

La intensidad y_i , observada en un punto i arbitrario del espectro, tiene contribución de varias reflexiones de Bragg. La intensidad calculada y_{ci} se determina a partir de los valores calculados del modelo estructural ($|F_h|^2$) sumando las contribuciones calculadas de las reflexiones de Bragg más el fondo:

$$y_{ci} = S \sum_H L_H |F_H|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_H) P_H A S_r E + y_{bi}$$

donde:

- S factor de escala
- H índices de cada reflexión
- L_h factores de Lorentz, polarización y multiplicidad
- ϕ función perfil de la reflexión
- P_h función de orientación preferencial
- A factor de absorción
- S_r factor de rugosidad de la superficie

- E factor de extinción
- F_H factor de estructura para la reflexión H
- y_{bi} intensidad del fondo en el paso i-ésimo

El refinamiento es un proceso de minimización con características similares al descrito para cristal único y conduce a un conjunto de ecuaciones normales que involucran derivadas de las intensidades calculadas (y_{ci}) respecto de cada uno de los parámetros variables o ajustables y se resuelven invirtiendo la matriz normal (M_{jk}), cuyos elementos vienen dados por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2 \omega_i [(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - (\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j}) (\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k})]$$

donde x_j y x_k son parámetros ajustables. En este algoritmo es usual aproximar los elementos de matriz despreciando el primer término.

Se obtiene una matriz de mxm, con m el número de parámetros refinables.

Como la función residuo no es lineal, la solución se halla por procesos iterativos al estilo de cristal único, en los cuales se calculan los incrementos de las variables. Estos incrementos calculados son aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el modelo y el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la convergencia.

Dado que las relaciones no son lineales, el modelo inicial debe estar cerca del modelo correcto o debería aplicarse un

procedimiento de cuadrados mínimos no lineal para intentar alcanzar el mínimo global. La selección de diferentes algoritmos en diferentes etapas del proceso puede solucionar, en ocasiones, el problema de caer en falsos mínimos.

1.7 Cálculo de los factores de estructura: otros efectos

Alcanzar el conjunto de valores correctos de los factores de estructura a partir de la medida de intensidades depende básicamente del arreglo experimental y de una serie de correcciones por efectos no controlables empíricamente.

El esfuerzo en medir las intensidades de la mejor forma posible permite obtener los factores de estructura observados, que son magnitudes teóricas y que dependen del modelo utilizado.

En el modelo de intensidades, además de la aproximación cinemática hay efectos de atenuación del haz (absorción y extinción) y dispersión incoherente de la radiación.

La contribución de la dispersión incoherente (Compton) y la radiación térmica difusa es restada al observar la magnitud del fondo alrededor del haz difractado.

La proporcionalidad entre la intensidad y el cuadrado del módulo del factor de estructura (teoría cinemática) es consecuencia de que la intensidad de los haces difractados son suficientemente débiles como para contribuir al campo de radiación total del cristal. En un cristal perfecto (infinito) la difracción obedece a la teoría dinámica²¹ y la intensidad es proporcional al módulo del factor de estructura.

La atenuación del haz dentro del cristal perfecto por la difracción del haz en los planos superiores se denomina extinción primaria y mide la desviación respecto del modelo cinemático. Este efecto es muy pequeño en un cristal mosaico.

Aunque la extinción primaria sea despreciable, el haz difractado por una unidad puede ser difractado nuevamente por otra de orientación similar a la primera, originándose un intercambio de energía entre los haces incidentes y difractados que se denomina extinción secundaria. Un conjunto de ecuaciones han sido desarrolladas por varios autores^{22 23 24} y aunque las correcciones que se proponen en general son satisfactorias, los parámetros del modelo pueden carecer de sentido físico.

1.8 Corrección de absorción

El efecto de absorción puede corregirse al calcularse el coeficiente de absorción para cristales con morfología definida.

La absorción depende del tamaño del cristal y de los átomos que lo componen, pudiendo calcularse el factor de transmisión, considerando que el coeficiente de absorción es lineal con el camino recorrido por los haces en el cristal.

$$T_{ps} = \frac{1}{V} \int_V \exp[-M(x_p + x_s)] dv$$

T_{ps} es el factor de transmisión, V es el volumen, M es el coeficiente lineal de absorción y x_p , x_s los caminos recorridos por el haz incidente y difractado, respectivamente.

Para aplicar esta corrección es necesario determinar el tamaño e identificar cristalográficamente las caras del cristal.

Un método alternativo es determinar la intensidad de un conjunto de haces de difracción en función de un ángulo rotacional Ψ . Esta corrección, llamada usualmente "psi-scan", requiere colocar el cristal en posición de difracción para algún vector H y girar alrededor de éste sin sacarlo de la condición de difracción. De esta manera se puede construir un mapa de intensidades en función de los ángulos direccionales y realizar una corrección semi-empírica.

Otro método alternativo fue desarrollado por Walker y Stuart²⁵. Estos autores suponen que la estructura cristalina obtenida es correcta y que las diferencias entre F^{obs} y F^{calc} se deben a errores sistemáticos en su mayoría, de esta manera se puede modelar la superficie de absorción con una serie de Fourier:

$$F_H^m = k F_H^{obs} A_{ps}$$

donde

$$A_{ps} = \sum_n \sum_m P_{n,m} [\sin(n \phi_p + m \mu_p) + \sin(n \phi_s + m \mu_s)] + \\ + Q_{n,m} [\cos(n \phi_p + m \mu_p) + \cos(n \phi_s + m \mu_s)]$$

Y $\phi_p, \mu_p, \phi_s, \mu_s$ son los ángulos polares esféricos del haz incidente y difractado respectivamente, y $P_{n,m}, Q_{n,m}$ coeficientes de la serie de Fourier. Dichos coeficientes se obtienen de minimizar la suma de los residuos R_j :

$$R_j = (| |F_H^{calc}| - |F_H^m| |) \omega_j^{1/2}$$

Para una geometría bisectante $\mu_s = \mu_p$ y $\phi_s = \phi_p$ con lo que la serie se simplifica.

Es usual considerar 34 coeficientes para la mayoría de los casos: $m=0, n=1, 2, 3, 4, 5, 6$; $n=0, m=1, 2, 3, 4$; $m=1, n=1, 2, 3, 4$ y $n=m=2, 3, 4$.

Capítulo 2

Experimental

2.1 *Medición de intensidades difractadas por cristales únicos*

La selección de un cristal adecuado y su correcto montaje son factores determinantes en la resolución de la estructura de un monocristal. La aparición de individuos gemelos (dos o más monocristales con orientaciones distintas que comparten un plano cristalino común) o fracturas pueden hacer inútil todo esfuerzo de resolución, pues es difícil (casi imposible) deconvolucionar la información proveniente de cada individuo aislado.

2.1.1 *Selección de monocristales*

La selección de cristales se realizó bajo lupa y microscopio polarizante, utilizando una lupa estereoscópica Nikon SM10 y un microscopio polarizante LEITZ. Se seleccionaron cristales únicos

de tamaño adecuado para evitar, o al menos disminuir, futuras correcciones por efectos de la absorción.

La cristalinidad se evaluó al observar la extinción a la luz visible en el microscopio polarizante con polarizador y analizador orientados a 90° . No se detectaron fracturas y ópticamente no aparecieron evidencias de cristales gemelos.

Los cristales seleccionados fueron cuidadosamente pegados a varillas de vidrio con resina epoxi para su posterior montaje en una cabeza goniométrica.

Todos los cristales fueron evaluados en una cámara de precesión Charles Super que permitió obtener fotografías de difracción para evaluar la cristalinidad y determinar previamente valores aproximados de los parámetros de celda y el grupo espacial.

2.1.2 *Medición difractométrica*

Las mediciones de intensidades se realizaron en un difractómetro de cuatro círculos. Estos cuatro círculos permiten ubicar el cristal y el detector en la posición deseada para difracción. Uno de estos círculos (2θ) es el movimiento del detector y los otros tres permiten orientar el cristal respecto del haz incidente y dependerán del tipo de difractómetro utilizado. El difractómetro de geometría euleriana tiene estas últimas tres rotaciones o círculos como los de Euler, mientras que un difractómetro de geometría "kappa" cambia dos de estos círculos de Euler por rotaciones denominadas kappa .

La figura 2.1 muestra el esquema de un difractómetro de geometría euleriana. La rotación ω y 2θ son alrededor de un mismo eje vertical. 2θ es la rotación del detector y ω rota la "cuna de Euler". El eje de la rotación χ se encuentra sobre un plano perpendicular al eje ω . Dicho plano es el plano de difracción pues sobre él se ubican el haz incidente y el difractado. La rotación ϕ permite rotar el cristal alrededor del eje de giro de la cabeza goniométrica.

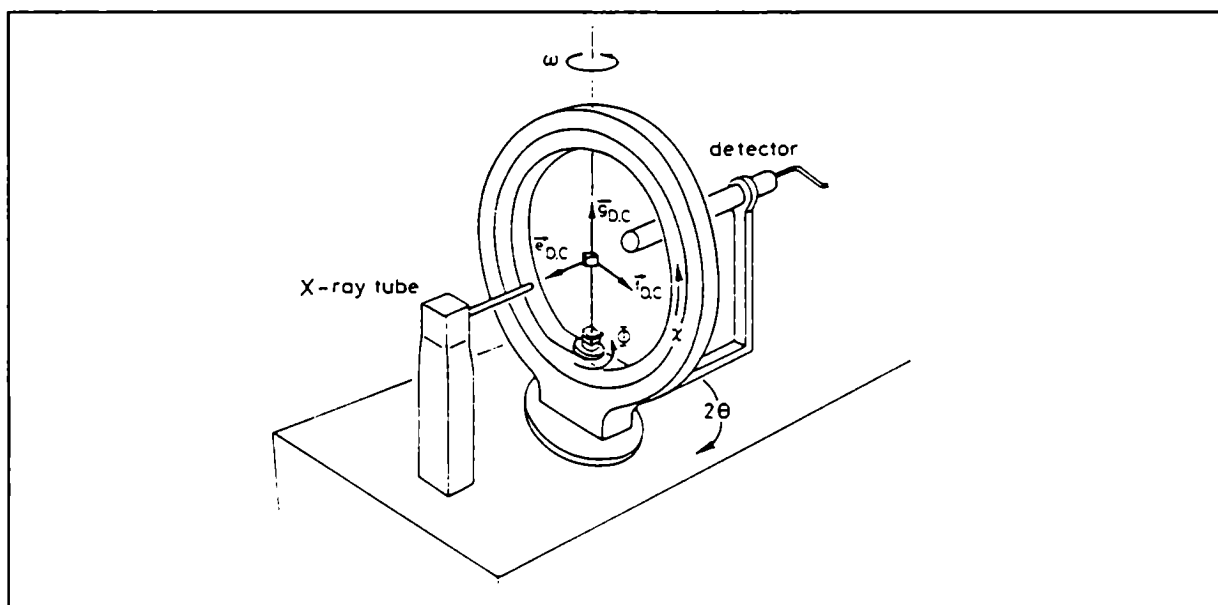


Figura 2.1: Esquema de un difractómetro de geometría Euleriana.

El difractómetro de geometría kappa es tan popular como el anterior aunque posee una geometría algo más compleja. La ventaja sobre el primero es que disminuye la zona oscura de difracción, que en el caso de la geometría euleriana provoca el círculo χ al interrumpir el haz incidente o el haz difractado.

Los dos difractómetros poseen cuatro círculos y una conversión angular permite pasar de una geometría a la otra. En este trabajo se utilizaron ambos, empleando un difractómetro de

geometría kappa CAD-4 NONIUS y uno de geometría euleriana HUBER. Para ejemplificar se describirá brevemente el procedimiento experimental para el caso euleriano:

Para efectuar una medida difractométrica es necesario colocar cada plano cristalino en condición de difracción, la orientación correcta del cristal tiene un papel fundamental en esta etapa.

Si una reflexión de índices $h=(h_1, h_2, h_3)$ se encuentra en condición de difracción, entonces los ángulos 2θ , ω , χ y ϕ deben satisfacer²⁶:

$$\vec{h}_p = \tilde{O}\vec{h} = \frac{2 \operatorname{sen}\theta}{\lambda} \begin{vmatrix} \cos\omega\cos\chi\cos\phi - \operatorname{sen}\omega\operatorname{sen}\phi \\ \cos\omega\cos\chi\operatorname{sen}\phi + \operatorname{sen}\omega\cos\phi \\ \cos\omega\operatorname{sen}\chi \end{vmatrix}$$

donde \tilde{O} es la matriz de orientación dependiente de las constantes de celda y la orientación del cristal.

La ecuación anterior posee un grado de libertad asociado con la rotación azimutal del cristal alrededor del vector h , satisfaciendo la condición de reflexión de Bragg. Las soluciones de esta ecuación se ubican sobre una curva cerrada en el espacio de cuatro dimensiones $(2\theta, \omega, \chi, \phi)$ que se denomina ψ_h para cada reflexión h .

La colección de una serie de reflexiones en función del ángulo ψ puede ser utilizada para una corrección empírica de efectos de absorción, tal como se mencionó en el capítulo anterior.

La medición de intensidades se suele realizar en condición bisectante ($\omega = 2\theta/2$). Al fijar esta condición solo quedan 4 soluciones de la ecuación anterior. Estas 4 condiciones

angulares, en principio totalmente equivalentes, pueden ser utilizadas para el centrado angular del instrumento.

En un cristal recientemente montado se realiza una búsqueda al azar de reflexiones con barridos coordinados. Al hallarse una reflexión, se la centra y se continúa con la búsqueda hasta coleccionar alrededor de una docena. Con este conjunto se intenta una asignación de índices a cada reflexión a fin de hallar los parámetros de red y la correspondiente matriz de orientación. Se busca luego un conjunto de alrededor de 20 reflexiones de alto ángulo, por ser de mayor resolución, para centrar y hacer una determinación más precisa de la matriz de orientación y los parámetros de red mediante ajuste por cuadrados mínimos.

La medición completa del conjunto de reflexiones se realiza efectuando un barrido angular para cada una, en el cual el detector y el cristal son movidos. Si ambos se mueven manteniendo la condición bisectante se denomina un barrido ω - 2θ , si el detector es movido mientras el cristal se mantiene fijo en la condición de difracción, se denomina barrido 2θ y si el cristal se mueve a detector fijo, se denomina barrido ω ²⁷. La apertura óptima de la ranura de detección y su relación con el haz incidente y el barrido angular ha sido estudiado por Alexander y Smith²⁸ (1962, 1964) y Burbank²⁹ (1964).

La intensidad integrada es afectada por la condición de barrido escogida, por este motivo se aplica la corrección de Lorentz que tiene en cuenta la geometría de barrido utilizada.

Tanto el tiempo como el ancho de barrido dependerán de cada reflexión. En general el ancho se incrementa como la $\text{tg}\theta$ y el

tiempo de barrido se aumenta para mejorar la estadística en las reflexiones débiles.

Se seleccionan un conjunto de 2 o 3 reflexiones intensas de monitoreo, que serán medidas en forma periódica para determinar problemas de descentrado del cristal, decaimiento por descomposición, daños por radiación o por cualquier otro defecto durante la medida.

Al finalizar la colección de datos, la información recogida incluye índices de cada reflexión, ángulos de difracción y orientación del cristal, intensidad integrada y error estadístico, valor del fondo a ambos lados de cada reflexión, tiempo transcurrido desde el comienzo de la medición, tiempo de irradiación de la muestra, etc. Con este archivo se realiza la denominada reducción de datos donde se aplican todas las correcciones necesarias que han sido mencionadas en el capítulo anterior y en este.

Si la evolución de las reflexiones de muestreo presenta decaimiento entonces es necesaria una corrección extra según el tiempo de medida para cada reflexión.

2.2 Mediciones de intensidades de difracción por polvo cristalino

Esta técnica fue utilizada en aquellos materiales donde no pudieron obtenerse monocristales y el polvo cristalino examinado fue cuidadosamente molido en mortero de ágata.

El instrumental utilizado para difracción de rayos X por polvo cristalino fue un equipamiento Philips X'PERT que consta

de un goniómetro de dos círculos y una interface que controla los motores y la etapa de detección.

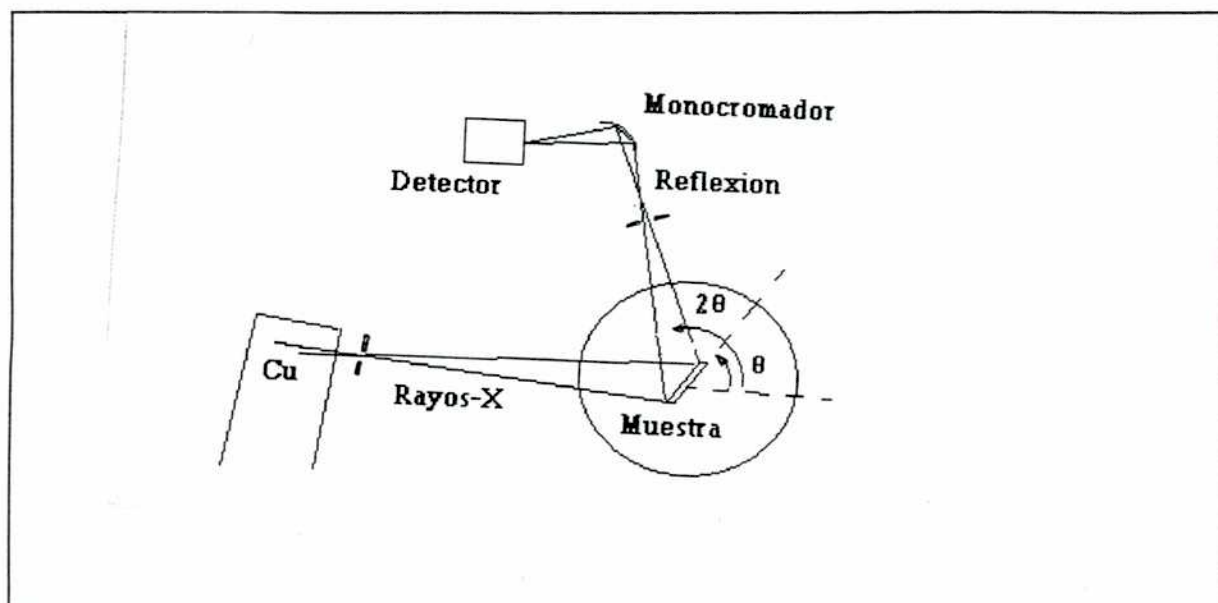


Figura 2.2: Esquema de un goniómetro de dos círculos.

La figura 2.2 muestra un esquema del instrumental donde el haz de rayos X incide sobre la muestra ubicada en el centro de giro de dos círculos, el de la muestra (θ) y el del detector (2θ). El detector es girado por un motor al doble de velocidad que la muestra, garantizando así el enfoque del sistema.

La colimación horizontal del haz durante todo su trayecto se asegura por un sistema de ranuras cuya apertura se determina por una relación de compromiso entre la precisión de la medida y la intensidad de rayos X disponible para ser detectada. La experiencia habitual se realiza con una ranura de divergencia de 1° ubicada a la salida del tubo de rayos X. Sobre el detector se ubica un sistema de dos ranuras, una de ellas de focalización de 0.1mm y la otra, de recepción, de 1° que limita el ancho del haz frente al detector .

2.2.1 Sistema de calentamiento

Para realizar las medidas de difracción de polvo en función de la temperatura, fue necesario diseñar un sistema calefactor consistente en un arrollamiento de alambre metálico alrededor de una pequeña plancha de amianto. El arrollamiento quedó plano y fue aislado tanto en su parte superior como inferior con mica. El tamaño era comparable al del portamuestras y se ubicó por debajo del mismo evitando que el haz de Rayos X lo ilumine. El sistema se alimentó a través de una etapa de transformación variable con tensión máxima 25V y corriente máxima 10A. De esta manera se alcanzaron temperaturas de hasta 180°C. La atmósfera no fue controlada, realizando las experiencias en condiciones ambientales. Se debió tener especial cuidado en ubicar dos termocuplas, una en la muestra y otra en el eje de giro de la muestra, para controlar el calentamiento del mismo y evitar el deterioro del instrumento por efectos de dilatación.

2.3 Mediciones termogravimétricas

Los estudios termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Mettler TG50, que permite obtener la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo en un proceso isotérmico. El sistema consta de una microbalanza cuyo platillo se inserta en el interior de un horno eléctrico que puede alcanzar hasta 1000°C.

Tanto el control de la medición como la evaluación de los datos puede ser realizada en forma manual o automática desde una

unidad de procesamiento, obteniendo simultaneamente un registro sobre papel de la medida.

El conjunto de técnicas experimentales aquí descríptas son los elementos básicos más adecuados para los estudios estructurales en complejos de coordinación.

Se emplearon además técnicas espectrofotométricas, particularmente Raman a efectos de obtener información sobre los posibles cambios estructurales que acompañan a los procesos de deshidratación. El equipo utilizado fue un Jarrell-Ash modelo 25-300 que posee un laser de argón 52G.

Capítulo 3

Introducción a los compuestos estudiados

En los últimos años se han sintetizado y caracterizado un número significativo de compuestos de coordinación metalorgánicos clásicos de cinc(II) y de cadmio(II) con ligandos conteniendo nitrógeno, oxígeno, azufre y halógenos como átomos donores³⁰. Este interés se debe en gran parte al reconocimiento de que una serie de enzimas que intervienen en procesos involucrando DNA y RNA son enzimas que contienen cinc^{31 32 33}.

Dado que las interacciones entre los átomos metálicos y las biomoléculas son en gran parte de la misma naturaleza que las existentes en los complejos, las mismas pueden ser estudiadas mediante los métodos de la química de coordinación^{34 35}.

Las propiedades físicas y químicas de los compuestos de un metal de transición dependen en gran medida del número y distribución de sus electrones de valencia en los orbitales d. Estas estructuras electrónicas son estudiadas principalmente a través de sus propiedades espectrales y magnéticas (espectros ópticos y de resonancia paramagnética electrónica y mediciones

de susceptibilidad magnética). Los iones Zn(II) y Cd(II) poseen configuración electrónica d^{10} (singulete orbital) por lo que no presentan transiciones d-d, son diamagnéticos y carecen de energía de estabilización por campo cristalino (EECC). Esto hace que sus compuestos sean difíciles de estudiar mediante las espectroscopías convencionales señaladas.

En general, el proceso energético de formación de un complejo sólido o en solución puede desglosarse en varios pasos, por medio de un ciclo termoquímico apropiado. Estos ciclos generalmente incluyen términos desconocidos, difíciles de medir experimentalmente o de estimar, tales como las energías de las uniones sigma, la reticular, la energía de solvatación, la EECC, la energía de sublimación, etc. Las formas geométricas de los complejos de coordinación, tanto en solución como en estado sólido, resultan de un delicado balance del conjunto complejo de estos efectos. Un cambio pequeño de alguno de ellos puede dar lugar a un reordenamiento geométrico. Al carecer del término de EECC, el Zn(II) y el Cd(II) no exhiben números de coordinación electrónicamente favorables y estos quedan entonces determinados solamente por consideraciones de tamaño y de fuerzas electrostáticas.

En cualquier caso la determinación completa de la estructura de un compuesto exige el uso de la cristalografía de rayos X aplicada a monocristales. En muchos casos, particularmente con biomoléculas, la obtención de monocristales puede ser muy difícil. Es por ello que se preparan complejos de coordinación más sencillos y adecuados para ser usados como modelos estructurales de los sitios activos (núcleos de coordinación en

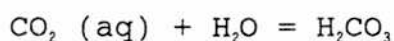
las formas estables) y/o de los estados intermedios (núcleos de complejos de coordinación en la forma de transición) de sistemas más complejos³⁶.

En sus compuestos el Zn presenta preferentemente número de coordinación 4 y el Cd 4 o 6 aunque se conocen casos con números de coordinación 2, 3, 5 y también mayores a 6 ³⁷³⁸³⁹.

El número de coordinación 5 es poco común y no ha sido aún bien comprendido. Hay dos geometrías principales a considerar en la pentacoordinación: bpt (bipirámide trigonal) y pc (pirámide cuadrada). Estas dos estructuras son suficientemente similares como para poder convertirse una en la otra sin requerimientos energéticos significativos. Esto es válido también para cualquier estructura intermedia entre los dos prototipos. Esta fácil deformabilidad e interconvertibilidad determinan las dos características más importantes de la pentacoordinación: 1) la no rigidez estereoquímica y 2) la variabilidad estructural ⁴⁰.

Para poder explicar la actividad catalítica del Zn(II) en un número de sistemas biológicos se consideró esencial postular estados transitorios en los que el Zn(II) actuaría con número de coordinación cinco⁴¹⁴²⁴³⁴⁴⁴⁵. Por otro lado, la estructura pc aparece como sin mayor importancia catalítica mientras que los bpt serían esenciales para la acción catalítica de las enzimas de cinc.

La importancia de la pentacoordinación ha sido claramente expuesta recientemente en los extensos estudios de modelos estructurales y funcionales de la anhidrasa carbónica (AC)⁴⁶⁴⁷⁴⁸. Esta enzima de cinc tiene como función esencial catalizar reversiblemente la reacción de hidratación del CO₂:



y el mecanismo propuesto se ilustra en la figura 3.1.

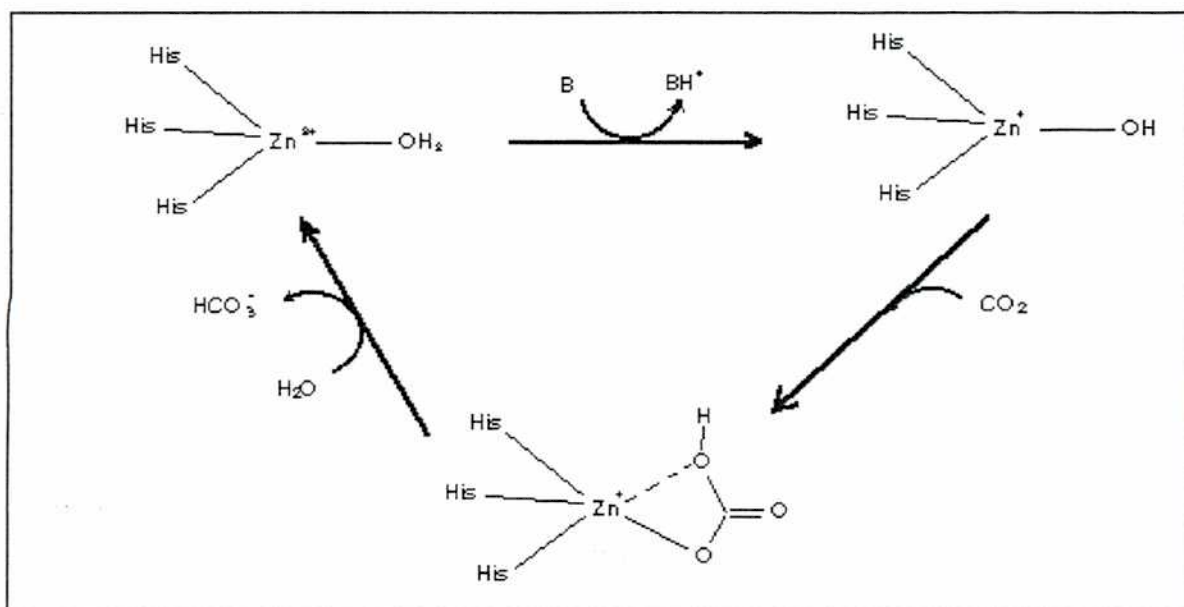


Figura 3.1: Mecanismo propuesto para el proceso catalítico de la reacción de hidratación del CO_2 por la AC.

La resolución de la estructura de esta enzima mostró que el sitio activo contiene al núcleo ZnN_3O con los tres átomos de N provenientes de moléculas de histidina y el de O de una molécula de agua⁴⁹. Numerosos estudios teóricos y experimentales llevaron a proponer la formación del compuesto de transición $[(\text{His})_3\text{Zn}-\text{OCO}_2\text{H}]^+$ con el anión bicarbonato HCO_3^- coordinado al ión central en forma aún no esclarecida. Sin embargo es de interés señalar que recientes estudios de modelos con ligandos tridentados con N como donador han permitido aislar y caracterizar estructuralmente al complejo $[\mu^3\text{-HB}(-\text{Bu}^i\text{pz})_3]\text{Zn}(\text{NO}_3)$ ⁵⁰ con núcleo ZnN_3O_2 (figura 3.2). Dado que el NO_3^- y el HCO_3^- son isoelectrónicos se puede considerar a esta estructura como un modelo sintético de la forma de coordinación del HCO_3^- en el complejo de transición.

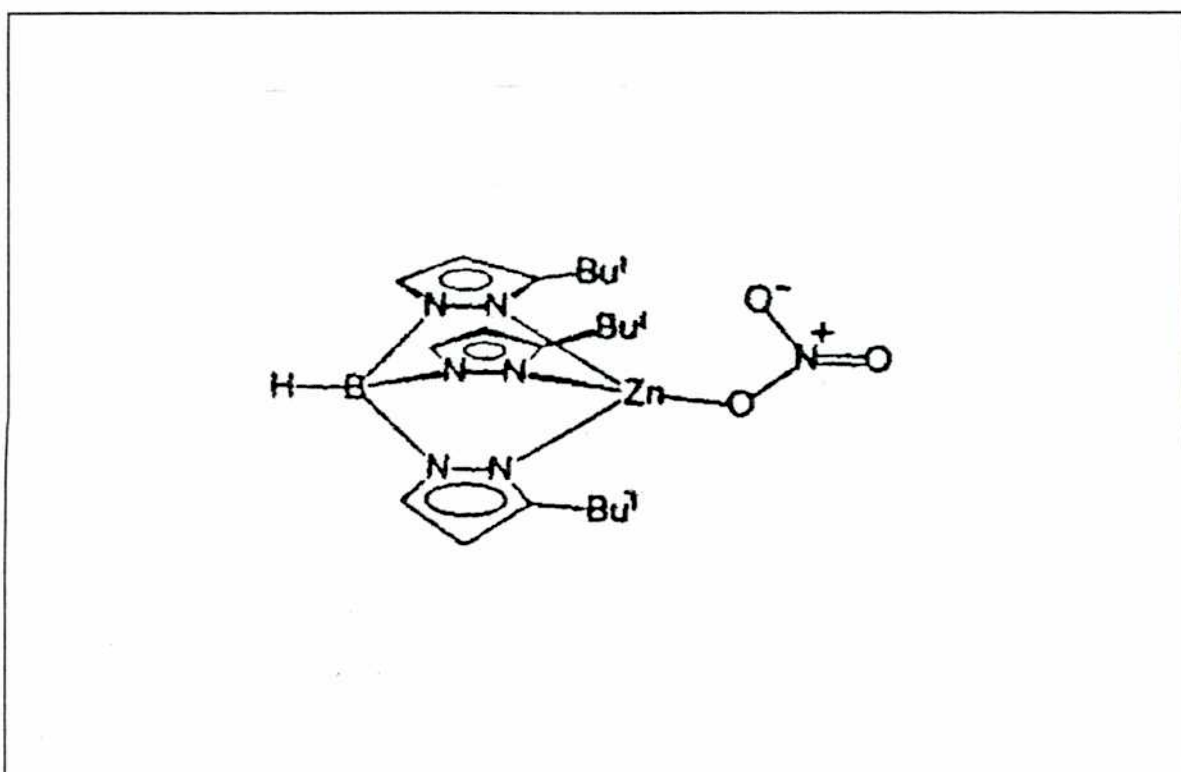


Figura 3.2: Complejo modelo del sitio activo en CA.

En sistemas en los que intervienen aminoácidos sulfurados se ha propuesto la formación de estados de transición pentacoordinados con uniones Zn-S solamente o en combinación con uniones a átomos de N, O o halógenos.

Asimismo en el proceso industrial de vulcanización del caucho natural catalizado por Zn se ha propuesto la formación del núcleo ZnS₅ para el estado de transición.

Las metalotioneínas (MT) son proteínas de bajo peso molecular (PM=6800) con un alto contenido en S pues contienen 61 aminoácidos de los cuales 20 son cisteínas. Las estructuras recientemente resueltas para una MT de Zn o de Cd mostraron la presencia de dos tipos de "clusters" que involucran unidades tetracoordinadas de ZnS₄ o CdS₄. Las MT forman complejos con metales esenciales (Cu y Zn), metales tóxicos (Cd y Hg) y metales

terapéuticos (Au y Pt). Al parecer tendrían roles significativos en el almacenamiento, transferencia y desintoxicación de metales relativamente pesados siendo muy poco lo que se sabe de su funcionamiento. De aquí el interés en sintetizar unidades pentacoordinadas como potenciales modelos de estados de transición a partir de centros MS₄ (M=Zn o Cd) y por adición de un quinto ligante con átomo donador N, O, S y halógeno.

Los ligandos sulfurados ditiocarbamatos y ditiocarbonatos entre otros, han sido intensamente estudiados por sus aplicaciones prácticas y también como modelos de la unión metal-azufre. Se coordinan a una variedad de metales, presentan una interesante versatilidad en sus formas de coordinación y pueden ser cristalizados con relativa facilidad. También el NCS⁻ es un ligante muy versátil y las formas de coordinación más comunes son a través del S (tiocianatos), a través del N (isotiocianatos), formando puentes a través del N y del S, y otras más complejas.

Los complejos estudiados fueron^{51 52}:

- 1- [NEt₄][Zn(S₂CNMe₂)₂NCS]
- 2- [NEt₄][Cd(S₂CNEt₂)₂NCS]
- 3- [NBu₄][Zn(S₂CNMe₂)₂S₂COEt]
- 4- [PPh₄][Cd(S₂CNEt₂)₂S₂COEt]
- 5- [C(NH₂)₃]₂[Cd(SO₄)₂(H₂O)₄]

Los compuestos 1 y 2 (con núcleos ZnS₄N y CdS₄N respectivamente) se obtuvieron por adición de los bis(ditiocarbamatos) de cinc y cadmio a tiocianato de tetraetilamonio en acetona. El compuesto 3 (con núcleo ZnS₅) se

obtuvo por adición de bis(ditiocarbamato) de cinc a ditiocarbonato de tetrabutilamonio en acetona. Bajo las mismas condiciones experimentales la reacción de bis(ditiocarbamato) de cadmio con ditiocarbonato de tetrafenilfosfonio lleva a la formación del compuesto 4 (con núcleo CdS₆). El compuesto 5 (con núcleo CdO₆) se obtuvo a partir de una solución estequiométrica de sulfato de guanidonio y sulfato de cadmio en agua.

Los compuestos resultaron estables en condiciones ambientales. Los monocristales de los compuestos 1 a 4 fueron obtenidos por recristalización de acetona y éter de petróleo a 35-65°C (1:1) y los del compuesto 5 por recristalización de agua destilada. Se seleccionaron monocristales adecuados para las mediciones de rayos-X teniendo en cuenta el tamaño y la cristalinidad. En algunos casos fue necesario cortar los cristales para minimizar los efectos de absorción.

Capítulo 4

Estructuras cristalinas

4.1 Resolución de estructuras por métodos de cristal único

Se seleccionaron cristales de cada uno de los compuestos a los cuales se les determinó preliminarmente celda y grupo espacial por métodos fotográficos. La tabla 4.1 muestra los valores de los parámetros de celda determinados con un difractómetro de cuatro círculos. Estos valores surgieron luego de aplicar un proceso de cuadrados mínimos a un conjunto de entre 15 y 20 reflexiones medidas para alcanzar los parámetros finales.

El método de Patterson fue utilizado en todas las estructuras para hallar un modelo inicial. La presencia de átomos metálicos relativamente pesados, frente a una mayoría de átomos livianos, permitió hallar un modelo adecuado en todos los casos.

1.[NEt₄][Zn(S₂CNMe₂)₂NCS]: Los cuatro átomos S y el Zn surgieron de la interpretación del mapa de Patterson del compuesto 1, obteniéndose un adecuado modelo inicial. El modelo

Comp.	Celda (Å)	Grupo Esp.(sistema)	Ref. Med.
1	a=9.447(1) b=16.661(2) c=15.807(1) $\beta=97.10^\circ$	P2 ₁ /n (monoclínico)	4376
2	a=16.661(1) b=17.501(2) c=10.243(1)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (ortorrómbico)	2911
3	a=20.140(5) b=16.570(4) c=21.453(5)	Pbca (ortorrómbico)	5512
4	a=19.027(5) b=13.829(3) c=15.938(4)	Pna2 ₁ (ortorrómbico)	3360
5	a=6.426(1) b=6.475(1) c=10.033(1) $\alpha=90.20(1)^\circ$ $\beta=96.99(1)^\circ$ $\gamma=110.04(1)^\circ$	P-1 (triclínico)	1094

Tabla 4.1: Parámetros de celda de los compuestos resueltos, grupo espacial y cantidad de reflexiones medidas.

se utilizó en una extensión de fases, proceso en el cual un conjunto de fases de factores de estructura son refinadas por la fórmula de la tangente. Este conjunto, cuyas fases se refinan, surge de considerar aquellos factores de estructura normalizados mayores que un cierto valor umbral (usualmente 1.2) y entre ellos se eligen los de mayor cociente entre el factor de estructura normalizado calculado y el observado. Como resultado de esta extensión se completó el modelo con los átomos restantes, excepto los carbonos de los metilos terminales pertenecientes a los ditiocarbamatos. El resto de la estructura, sin los hidrógenos, se obtuvo por sucesivas síntesis de Fourier diferencias.

El refinamiento de los átomos hallados, con factores térmicos isotrópicos, alcanzó un factor de acuerdo $R=0.123$ variando 101 parámetros con 2453 reflexiones, pues se excluyeron aquellas que cumplían la condición $\sigma(F) > F/6$, considerando así solo las de menor error estadístico relativo.

El tetraetilamonio presentó problemas en el refinamiento. Apareció cierto desorden en el catión, que se observó claramente luego de cada síntesis de Fourier diferencias realizada después de tres ciclos de refinamiento, donde pequeños máximos en la zona ocupada por este ión aparecieron espúreamente. Por otra parte los factores térmicos isotrópicos de los carbonos etílicos resultaron inusualmente grandes (0.1\AA^2) y las distancias C-C variaban entre 1.2\AA y 1.5\AA , valores fuera de lo esperado para este tipo de unión (alrededor de 1.52\AA). El intento de refinar este modelo como un desorden posicional de dos sitios y factores de ocupación acoplados no mejoró el refinamiento.

El modelo más adecuado resultó de restringir las distancias C-C y N-C (del tetraetilamonio), que en el refinamiento no alcanzaban valores químicamente razonables, a $C-C=1.52\text{\AA}$ y $N-C=1.50\text{\AA}$ permitiendo una dispersión máxima en estos valores de 0.05\AA .

2. $[\text{NEt}_4][\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{NCS}]$: Para este compuesto, la búsqueda en el mapa de Patterson permitió hallar un modelo con las posiciones atómicas de casi todos los átomos de los ligandos y el metal. El modelo completo de la estructura, sin los hidrógenos, se construyó con sucesivas síntesis de Fourier diferencias, aunque con algunos problemas de desorden en los carbonos pertenecientes a los etilos, tanto de los

ditiocarbamatos como del catión. La solución más apropiada resultó de refinar los seis etilos con vínculos, restringiendo las distancias a valores razonables como en el compuesto anterior.

3. $[\text{NBu}_4][\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2\text{S}_2\text{COEt}]$: En este compuesto, los máximos de la función de Patterson mostraron un adecuado modelo que incluía el átomo de Zn y los cuatro S de los ditiocarbamatos. El modelo para el resto de la estructura, sin los hidrógenos, se obtuvo por una extensión de fases y sucesivas síntesis de Fourier diferencias, observándose desorden en el catión tetrabutilamonio. Este desorden obligó a refinar el catión con vínculos, restringiendo la distancia C-C a 1.52\AA .

4. $[\text{PPh}_4][\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{S}_2\text{COEt}]$: Para el compuesto 4 apareció claramente un modelo adecuado, que incluía el átomo Cd, los seis S y el catión tetrafenilfosfonio de la interpretación del mapa de Patterson. Sucesivas síntesis de Fourier diferencias permitieron hallar el modelo para el resto de la estructura excepto los etilos terminales de los ditiocarbamatos.

La estructura se completó con sucesivas síntesis de Fourier diferencias, excepto los etilos terminales de los ditiocarbamatos, para los cuales fue necesario aplicar un procedimiento similar al de los compuestos anteriores.

El catión tetrafenilfosfonio apareció muy claramente desde la Patterson inicial.

Los etilos terminales fueron refinados con vínculos, restringiendo la distancia C-C a 1.52\AA . En el tetrafenilfosfonio los cuatro anillos fueron tratados como grupos rígidos e ideales y solo se refinó la posición del primer carbono de cada anillo

y tres ángulos rotacionales que definen la posición del resto del anillo respecto del primer carbono.

5. $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Cd}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: Para el compuesto 5, el átomo Cd se encuentra en un centro de inversión, que se tomó como origen de la celda, simplificando así la resolución de la estructura. De la interpretación del mapa de Patterson surgió el modelo de la estructura molecular casi completa.

El refinamiento isotrópico de los átomos alcanzó un factor de acuerdo $R=0.07$.

Los hidrógenos fueron ubicados en sus posiciones estereoquímicas esperadas para los compuestos 1, 2, 3 y 4. Los factores térmicos isotrópicos de todos los hidrógenos del mismo tipo en cada estructura fueron igualados a un valor común, el que fue refinado libremente.

En el compuesto 5 los átomos de hidrógeno pertenecientes a la molécula de guanidonio tienen la posición esperable para el grupo NH_2 . Por otra parte los de las moléculas de agua, que no tienen una posición esperable a priori, no surgieron de la búsqueda dentro del conjunto de los primeros máximos de la síntesis de Fourier diferencias. Un mapa de densidad electrónica, utilizando la síntesis de Fourier diferencias, mostró zonas con densidad electrónica positiva en las posiciones esperadas para los hidrógenos del guanidonio.

La figura 4.1 muestra el plano del ión guanidonio, sobre el cual se observa densidad electrónica en las posiciones esperadas para los seis hidrógenos, verificando que la molécula es plana. Estos átomos fueron refinados en las mismas condiciones que los hidrógenos de las estructuras anteriores.

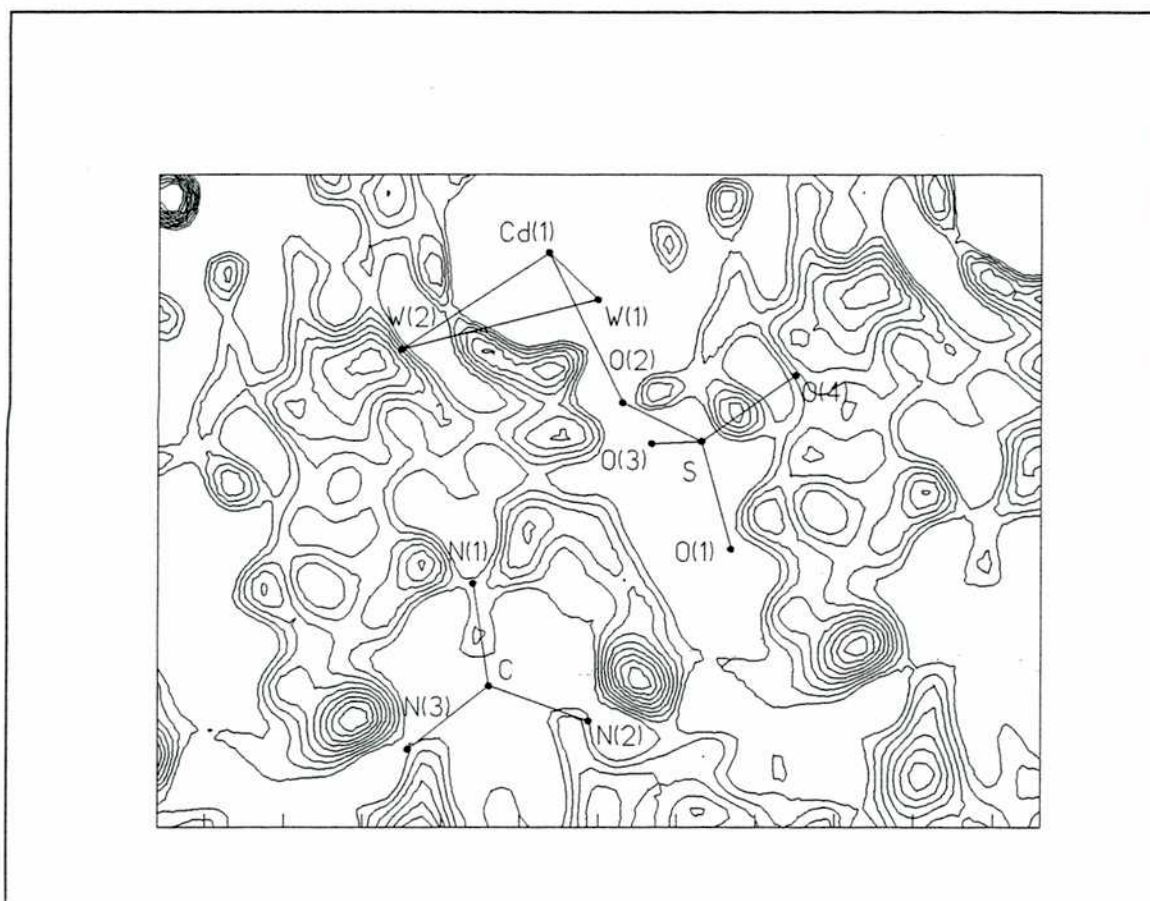


Figura 4.1: Mapa de la densidad electrónica de la síntesis de Fourier diferencias en el plano de la molécula de guanidonio.

Los hidrógenos de las aguas presentan una dificultad adicional, no hay forma de definir un criterio de coplanaridad para realizar el mapa de densidad electrónica sobre dicho plano. Teniendo en cuenta los posibles puentes hidrógeno con átomos de oxígeno del sulfato se pudieron determinar zonas de densidad electrónica máxima en las cuales se ubicaron los átomos de hidrógeno. Estos átomos fueron refinados en iguales condiciones que las estructuras anteriores, donde la distancia O-H considerada fue 0.85Å.

Manteniendo isotrópicos todos los factores térmicos de vibración, las cinco estructuras fueron refinadas hasta

convergencia, donde los incrementos calculados para cada una de las variables dividido las desviaciones standard eran menor o igual que 0.01.

El método semiempírico de programa DIFABS (capítulo 1.8) fue utilizado para la corrección de absorción en las cuatro primeras estructuras. Esta corrección condujo a una reducción significativa de los factores de acuerdo en todos los casos: de 0.118 a 0.094 para el compuesto 1, de 0.08 a 0.065 para el compuesto 2, de 0.128 a 0.106 para el 3 y de 0.117 a 0.089 para el 4. Para el compuesto 5 la corrección por absorción no fue necesaria pues el cristal era de pequeñas dimensiones.

4.2 Refinamiento de las estructuras por métodos de cristal único

El refinamiento final se realizó con factores térmicos anisotrópicos para algunos átomos pesados.

1. [NEt₄][Zn(S₂CNMe₂)₂NCS]: En el compuesto 1 todos los átomos (excepto los hidrógenos) fueron refinados con factores de temperatura anisotrópicos. Se incluyó un esquema de pesos con $\omega=1/(\sigma^2+0.000572 \cdot F^2)$ y se alcanzó un factor de acuerdo R=0.067 variando 229 parámetros con 2436 reflexiones. La última síntesis de Fourier diferencia mostró una densidad electrónica máxima $\rho_{\text{max}} = 0.5e/\text{Å}^3$.

La figura 4.2 muestra la molécula y la tabla 4.2 las posiciones atómicas (excepto de los hidrógenos y el tetraetilamonio) con los factores térmicos isotrópicos equivalentes. El empaquetamiento de los aniones se observa en la figura 4.3, donde se han omitido algunos cationes para una visión

Atomo	x	y	z	U_{eq}
Zn	198(1)	2824(1)	1503(1)	66(1)
S(11)	-1117(2)	2144(1)	2725(2)	77(1)
S(12)	757(2)	3561(1)	2745(1)	71(1)
S(21)	-1716(3)	3035(2)	453(1)	89(1)
S(22)	1126(3)	3732(2)	363(2)	93(1)
S	3139(3)	587(2)	1152(2)	111(1)
C	2121(9)	1357(5)	1272(5)	70(3)
N	1409(8)	1896(5)	1368(4)	83(3)
N(1)	-155(7)	2961(4)	4128(4)	74(3)
N(2)	-1020(10)	3816(5)	-899(5)	100(4)
C(1)	-161(7)	2890(4)	3295(4)	62(3)
C(11)	671(11)	3601(6)	4610(5)	98(4)
C(12)	-939(11)	2395(6)	4626(6)	98(4)
C(2)	-567(9)	3557(5)	-109(5)	78(3)
C(21)	-41(15)	4258(7)	-1382(8)	132(6)
C(22)	-2497(14)	3667(9)	-1309(7)	144(6)

Tabla 4.2: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del compuesto 1

más clara.

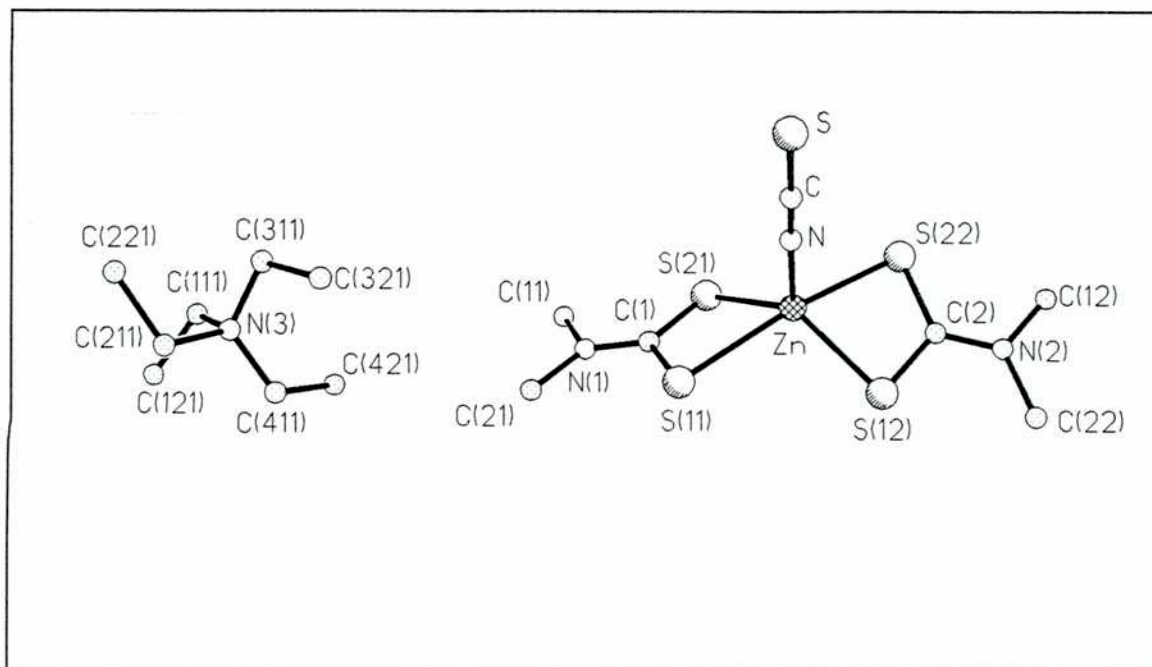


Figura 4.2: Proyección de la unidad molecular del compuesto 1

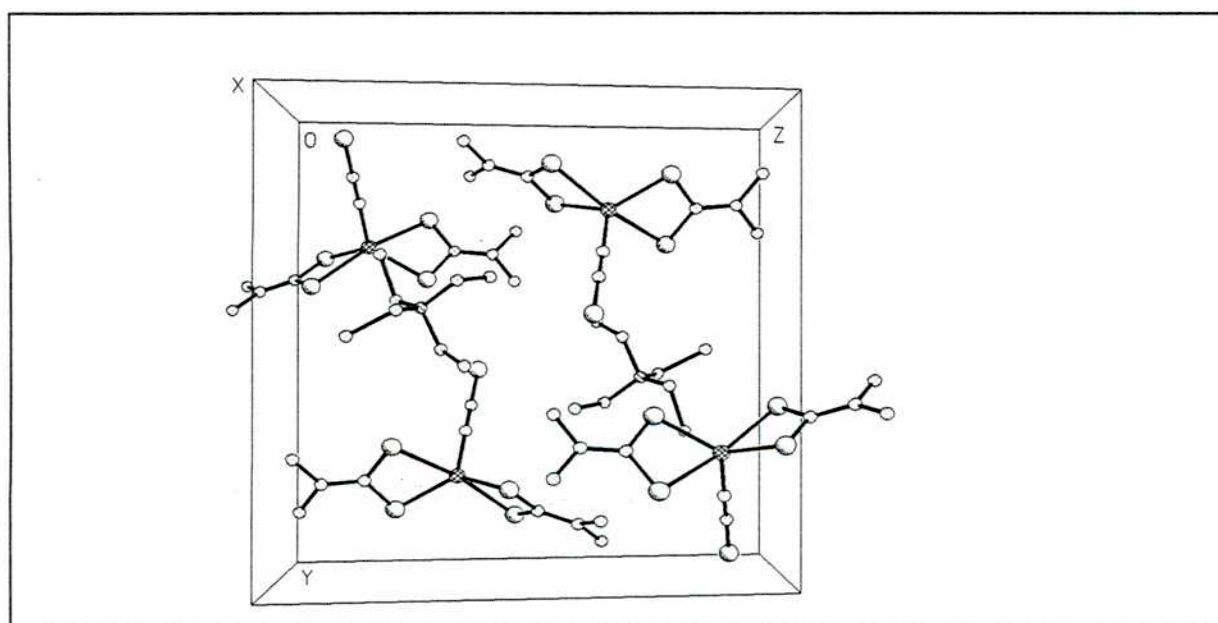


Figura 4.3: Empaquetamiento de los aniones en la celda para el compuesto 1 (se omitieron algunos cationes).

2. $[\text{NET}_4][\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{NCS}]$: En la estructura 2 todos los átomos, excepto los hidrógenos, fueron refinados con factores térmicos anisotrópicos. El esquema de pesos utilizado fue

$\omega=1/(\sigma^2+0.00002 \cdot F^2)$ y se alcanzó un factor de acuerdo $R=0.044$ al variar 263 parámetros con 2229 reflexiones. La última síntesis de Fourier diferencias mostró un $\rho_{\text{max}} = 0.4/\text{\AA}^3$.

Atomo	x	y	z	U_{eq}
Cd	2478(1)	2316(1)	6701(1)	68(1)
S(11)	2761(1)	4782(2)	6557(2)	80(1)
S(12)	3711(1)	2983(2)	7551(1)	71(1)
C(1)	3534(4)	4529(8)	7177(4)	57(3)
N(1)	3991(4)	5519(6)	7385(4)	71(2)
C(111)	3861(5)	6866(8)	7065(6)	76(3)
C(112)	4257(5)	7092(10)	6259(7)	96(4)
C(121)	4668(5)	5327(10)	7910(6)	79(3)
C(122)	4488(7)	5485(14)	8804(7)	117(5)
S(21)	2884(1)	138(2)	6028(1)	77(1)
S(22)	1685(1)	1833(3)	5344(2)	86(1)
C(2)	2160(4)	376(8)	5339(4)	58(2)
N(2)	1972(4)	-542(7)	4791(4)	69(2)
C(211)	2376(7)	-1806(11)	4733(6)	110(5)
C(212)	1926(11)	-2832(12)	5187(8)	192(10)
C(221)	1327(6)	-402(10)	4214(6)	89(4)
C(222)	1564(8)	256(11)	3436(7)	124(5)
S	519(2)	2442(4)	8875(2)	123(1)
C	1171(5)	2217(9)	8172(5)	75(3)
N	1614(5)	2066(10)	7684(5)	99(3)

Tabla 4.3: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA} \times 10^3$) del compuesto 2

La tabla 4.3 muestra las posiciones de todos los átomos, excepto los hidrógenos y el tetraetilamonio, con los factores térmicos isotrópicos equivalentes, y en la figura 4.4 se observa la unidad molecular. La figura 4.5 muestra el empaquetamiento de los aniones en la celda (por claridad también se han omitido algunos cationes).

3. $[\text{NBu}_4][\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2\text{S}_2\text{COEt}]$: Los átomos S, el N del tetrabutilamonio y el Zn del compuesto 3 se refinaron finalmente con factores térmicos anisotrópicos y se alcanzó un acuerdo $R=0.088$ ($R_w=0.093$) variando 188 parámetros sobre 1556 reflexiones

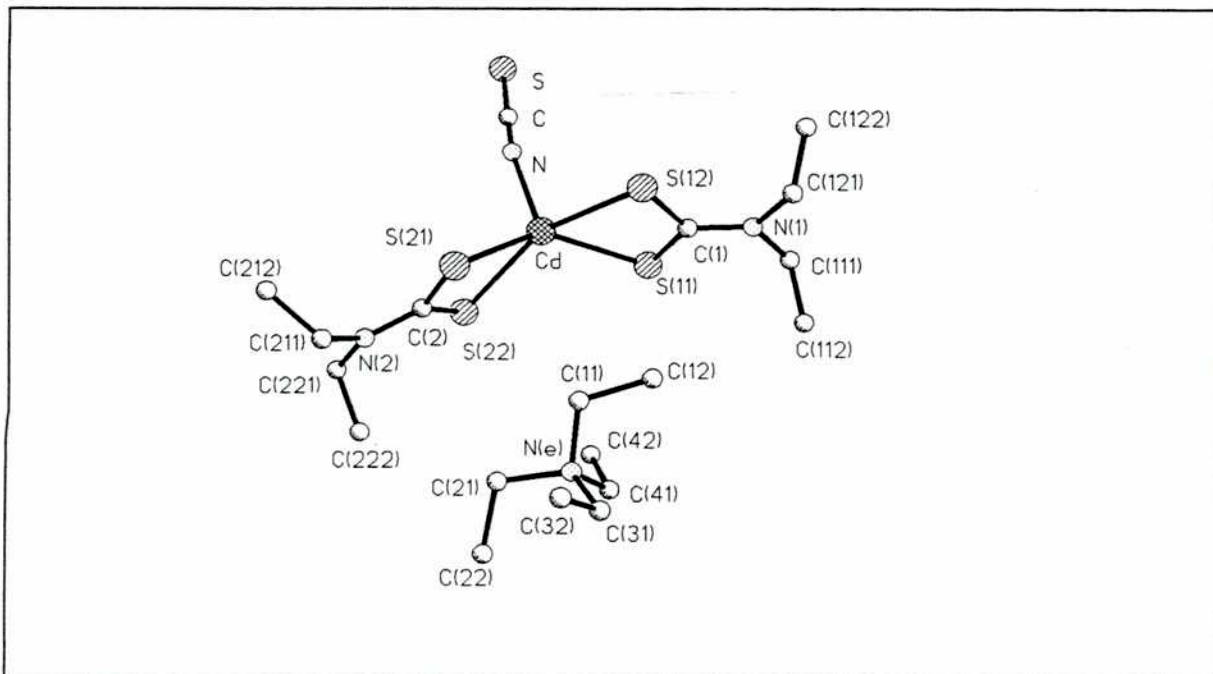


Figura 4.4: Proyección de la unidad molecular del compuesto 2

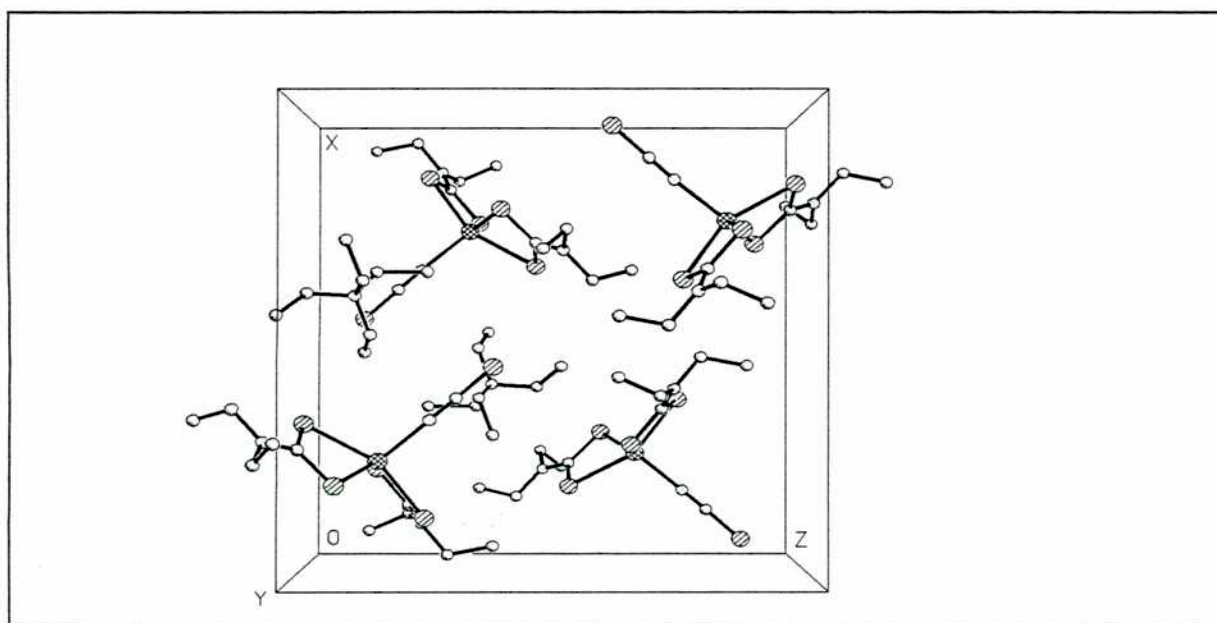


Figura 4.5: Empaquetamiento de los aniones para el compuesto 2 (se han omitido algunos cationes).

utilizando como esquema de pesos $\omega=1/(\sigma^2+0.0003 \cdot F^2)$.

La tabla 4.4 muestra las posiciones de un grupo selecto de átomos y los factores térmicos isotrópicos equivalentes. En la

Atomo	x	y	z	U _{eq}
Zn	1387(1)	893(2)	1578(1)	49(1)*
S(11)	612(3)	1907(4)	1726(3)	49(2)*
S(12)	-170(4)	2849(4)	817(8)	81(3)*
O(1)	406(8)	1444(10)	626(8)	76(5)
C(1)	287(12)	2072(14)	1002(11)	50(7)
C(12)	534(20)	975(22)	-389(19)	169(17)
C(11)	172(16)	1509(19)	-43(14)	105(12)
S(21)	2063(3)	866(4)	715(3)	61(3)*
S(22)	2550(3)	1946(4)	1705(3)	60(3)*
C(2)	2600(11)	1568(13)	979(10)	42(6)
N(2)	3071(11)	1833(13)	578(10)	73(7)
C(21)	3546(14)	2465(16)	733(12)	92(10)
C(22)	3141(16)	1496(18)	-51(14)	100(11)
S(31)	787(3)	-456(4)	1563(3)	65(3)*
S(32)	1671(3)	226(4)	2518(3)	60(3)*
C(3)	1189(11)	-561(14)	2254(11)	52(7)
N(3)	1147(10)	-1244(12)	2594(10)	63(6)
C(31)	795(13)	-1952(16)	2367(12)	73(9)
C(32)	1487(16)	-1346(20)	3185(14)	104(12)

* Átomos refinados con factores térmicos anisotrópicos.

Tabla 4.4: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del compuesto 3

figura 4.6 se observa una proyección de la unidad molecular. La figura 4.7 muestra fundamentalmente el empaquetamiento de los aniones para lo cual se omitieron algunos cationes.

4. $[\text{PPh}_3][\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{S}_2\text{COEt}]$: En el compuesto 4 el átomo Cd, los átomos S y el P fueron finalmente refinados con factor térmico anisotrópico. Se utilizó un esquema de pesos con $\omega = 1/(\sigma^2 + 0.012 \cdot F^2)$, obteniendo un acuerdo final $R = 0.063$ ($R_w = 0.065$) variando 162 parámetros y habiendo omitido reflexiones con $\sigma(F) > F/6$.

La tabla 4.5 muestra las posiciones de algunos átomos con sus factores térmicos isotrópicos equivalentes y la figura 4.8 la unidad molecular. La figura 4.9 muestra el empaquetamiento

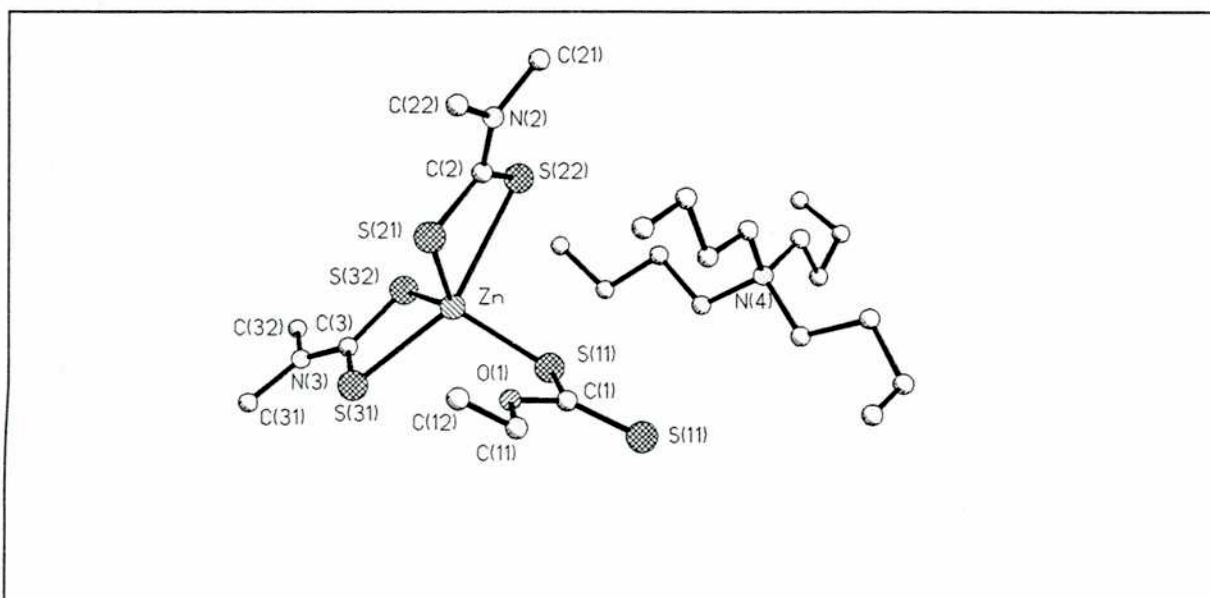


Figura 4.6: Proyección de la unidad molecular del compuesto 3

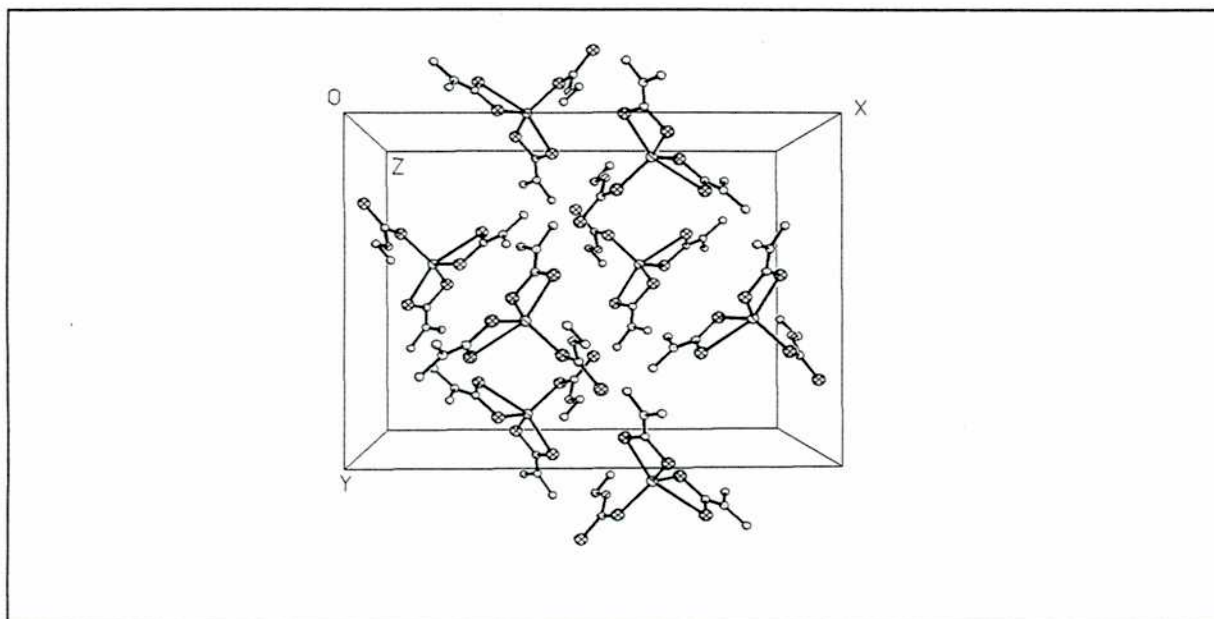


Figura 4.7: Empaquetamiento aniónico del compuesto 3 (se han omitido algunos cationes dentro de la celda).

aniónico habiéndose omitido algunos cationes dentro de la celda.

5. $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Cd}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: El compuesto 5 se refinó finalmente con los átomos de oxígeno de las aguas y el cadmio con factores térmicos anisotrópicos, alcanzando un factor de acuerdo

Atomo	x	y	z	U_{eq}
Cd	1591(1)	541(2)	0	68(1) [*]
S(11)	1581(6)	-1180(8)	-732(7)	83(5) [*]
S(12)	2767(6)	-688(9)	335(8)	113(6) [*]
C(1)	2329(19)	-1435(25)	-280(20)	71(11)
O(1)	2558(18)	-2371(25)	-387(21)	142(13)
C(11)	3064(44)	-3004(63)	-30(71)	335(46)
C(12)	3580(44)	-2674(63)	-338(57)	283(50)
S(21)	1790(5)	1434(7)	-1513(7)	82(4) [*]
S(22)	2288(6)	2166(7)	118(8)	107(5) [*]
C(2)	2221(18)	2249(25)	-965(22)	73(11)
N(2)	2554(17)	3024(23)	-1332(20)	95(10)
C(21)	3241(37)	3505(63)	-935(47)	270(41)
C(22)	2754(28)	4261(36)	-706(35)	192(22)
C(23)	2393(21)	3162(29)	-2228(26)	101(14)
C(24)	3059(28)	2735(36)	-2648(35)	153(23)
S(31)	1254(5)	241(8)	1639(7)	82(5) [*]
S(32)	269(5)	865(8)	367(7)	94(5) [*]
C(3)	444(15)	585(21)	1404(18)	43(8)
N(3)	-79(16)	669(21)	1927(18)	75(10)
C(31)	4(26)	203(35)	2852(27)	126(16)
C(32)	166(37)	957(51)	3259(45)	254(34)
C(33)	-805(26)	1177(42)	1800(38)	168(23)
C(34)	-1114(31)	435(41)	1633(38)	170(24)

^{*}Átomos refinados con factores térmicos anisotrópicos.

Tabla 4.5: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos equivalentes ($\text{\AA} \times 10^3$) del compuesto 4

$R=0.04$ ($R_w=0.05$) variando 62 parámetros con 1028 reflexiones y $\omega=1/(\sigma^2-0.00247 F^2)$, habiendo omitido reflexiones con $\sigma(F)>F/6$.

La tabla 4.6 muestra las posiciones atómicas y los factores térmicos isotrópicos equivalentes de los principales átomos y la figura 4.10 una proyección de la unidad molecular.

Se obtuvieron las curvas de descomposición termogravimétricas para todos los compuestos estudiados, como se describirá más adelante. Solo en el caso del compuesto 5 se detectó la formación de una nueva fase a 110°C. Se concluyó que esta nueva fase corresponde al compuesto 5 deshidratado y solo

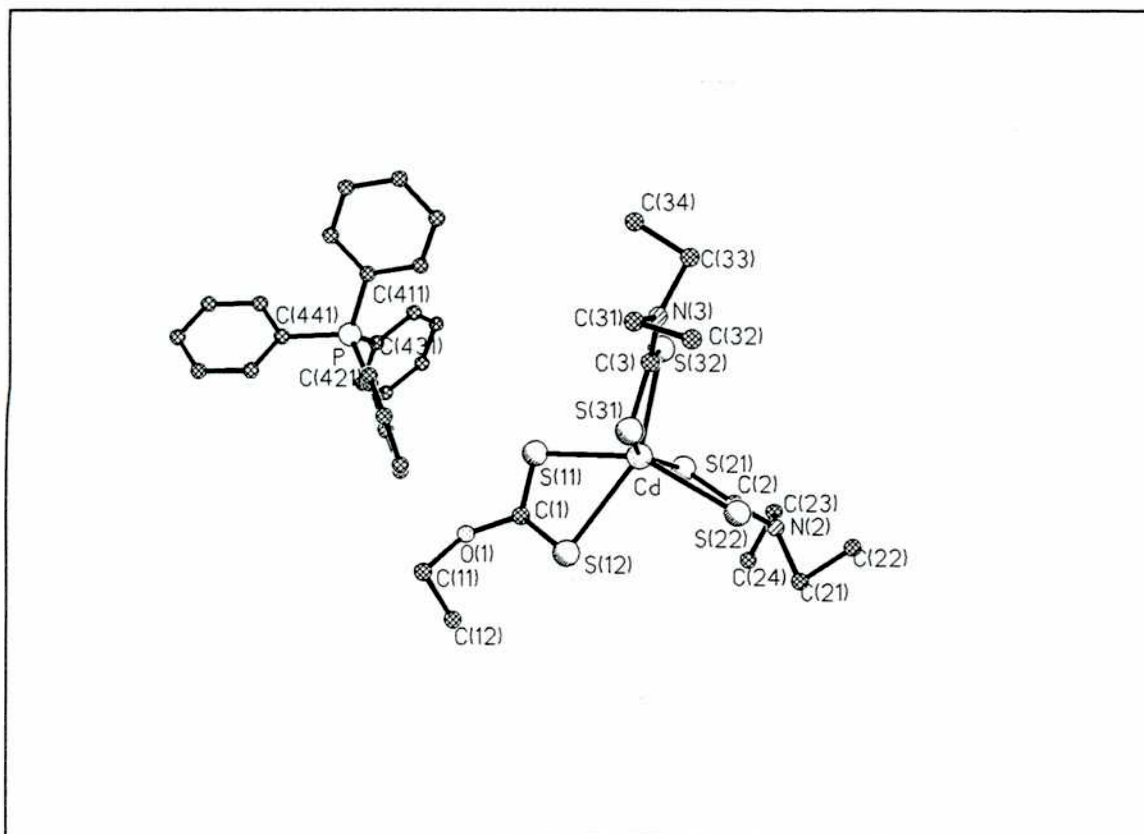


Figura 4.8: Proyección de la unidad molecular del compuesto 4

pudo ser obtenida en forma de polvo cristalino. Esta fase fue estudiada por el método de Rietveld como se describe más adelante.

Como material suplementario se encuentra el listado completo de los factores de estructura observados y calculados junto con las posiciones de todos los átomos para cada una de las cinco estructuras resueltas.

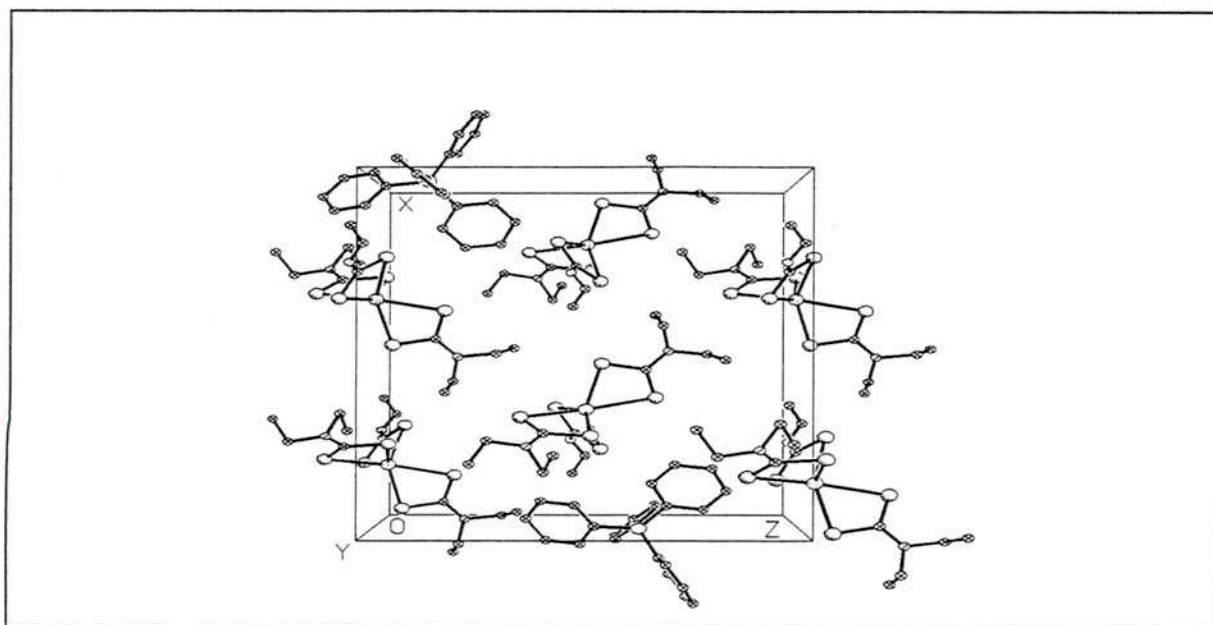


Figura 4.9: Empaquetamiento aniónico para el compuesto 4 (se omitieron algunos cationes dentro de la celda).

Atomo	x	y	z	U_{eq}
Cd(1)	0	0	-10000	15(1)*
S(1)	-3348(2)	-3568(2)	-7824(1)	15(1)
O(1)	-3042(6)	-3702(6)	-6360(4)	29(1)
O(2)	-1578(6)	-1568(6)	-8194(4)	28(1)
O(3)	-5544(6)	-3358(6)	-8254(4)	28(1)
O(4)	-3198(6)	-5539(6)	-8483(4)	25(1)
C(1)	-2267(7)	1645(8)	-4924(5)	18(1)
N(1)	-1950(7)	1770(8)	-6194(5)	30(1)
N(2)	-2379(8)	-190(8)	-4298(5)	26(1)
N(3)	-2403(7)	3346(7)	-4262(5)	28(1)
O(1W)	-3391(6)	-362(6)	-11230(4)	30(1)*
O(2W)	-417(6)	-3265(6)	-11034(4)	31(1)*

* Átomos refinados con factores térmicos anisotrópicos.

Tabla 4.6: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto 5

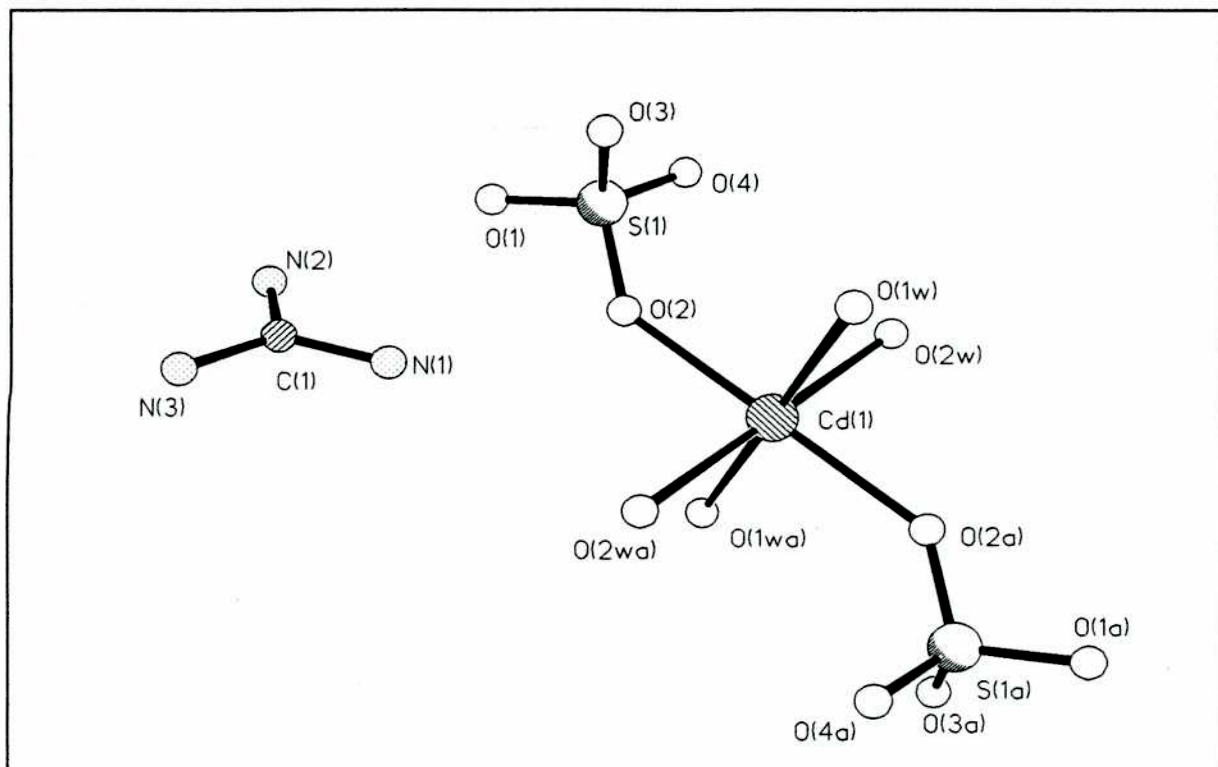


Figura 4.10: Proyección de la unidad molecular del compuesto 5

4.3 Refinamiento estructural por el método de polvo

La deshidratación completa del compuesto 5 se logró en pocos minutos a una temperatura de 110°C. Utilizando el sistema calentador descrito en el capítulo sobre detalles experimentales se obtuvieron difractogramas de polvo del compuesto anhidro, empleando radiación K_{α} de Cu.

Luego de calcular los espaciados para cada una de las reflexiones, se aplicó el método clásico de asignación de índices en el cual se calcula el cociente de espaciados al cuadrado (formas cuadráticas). Estas poseen secuencias conocidas en los sistemas cristalinos más simétricos y permiten asignar índices a cada reflexión observada. La tabla 4.7 muestra la posición angular de cada una de ellas hasta $2\theta=40^{\circ}$, junto con los respectivos espaciados.

El cálculo de las formas cuadráticas mostró que no se trataba de un grupo espacial cúbico. La secuencia de formas cuadráticas respecto de la tercera reflexión contenía los números 2, 2.5 y 4 que corresponde a una secuencia posible para índices de una celda tetragonal con tercer índice nulo. Esta puede ser $4/2$, $5/2$, $8/2$ ó $8/4$, $10/4$, $16/4$ si se suponen índices bajos. En tal caso, la tercer reflexión sería 110 ó 020. Para ambas situaciones la primer reflexión debería tener el tercer índice no nulo y, dado que pueden suponerse índices bajos, por prueba y error fue posible asignar índices a todo el difractograma suponiendo una celda tetragonal con $a=9.41\text{\AA}$ y $c=14.91\text{\AA}$, como se

2θ	d_{hkl}	h	k	l
11.04	8.01	1	0	1
17.78	4.99	1	1	2
18.77	4.73	2	0	0
20.12	4.41	1	0	3
21.86	4.07	2	1	1
22.25	3.99	2	0	2
23.78	3.74	0	0	4
26.70	3.34	2	2	0
27.68	3.22	2	1	3
28.99	3.08	3	0	1
29.93	2.98	3	1	0
30.50	2.94	2	0	4
31.37	2.85	1	0	5
32.29	2.77	3	1	2
33.69	2.66	3	0	3
34.79	2.58	3	2	1
36.08	2.49	2	2	4
36.83	2.44	2	1	5
38.15	2.35	4	0	0
38.57	2.33	1	1	6
38.71	2.33	3	1	4
38.87	2.32	3	2	3
39.85	2.26	4	1	1

Tabla 4.7: Posiciones angulares, espaciados e índices asignados para la fase anhidra tetragonal.

observa en la tabla 4.7. Del listado de índices asignados a cada reflexión surge que la celda tetragonal puede ser centrada en el cuerpo.

En la literatura, el compuesto equivalente de Zn posee una celda unitaria tetragonal⁵³, grupo espacial I -42d, con $a=9.515\text{Å}$ y $c=14.351\text{Å}$, lo que señala que ambos compuestos son isomorfismos métricamente.

Por otro lado, el análisis de las reflexiones observadas para el compuesto de Cd y los índices asignados evidenció que el grupo espacial I -42d era compatible con la sistemática de intensidades observadas.

Los datos cristalográficos del sistema de Zn fueron utilizados para elaborar un modelo para la estructura del compuesto de Cd. En dicho modelo se consideró en primera aproximación a la estructura del compuesto de Cd anhidro como completamente isomorfa a la del Zn. Este modelo se refinó utilizando el método de Rietveld.

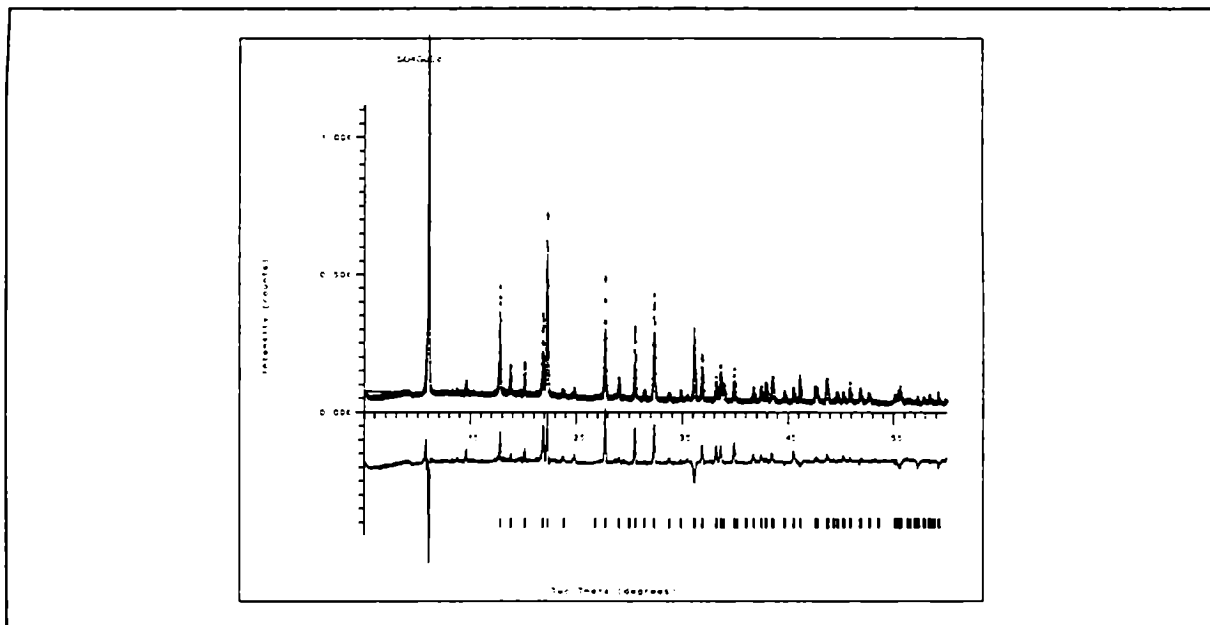


Figura 4.11: Mejor ajuste refinando por el método de Rietveld parámetros no posicionales.

La figura 4.11 muestra el mejor ajuste obtenido utilizando el programa DBWS⁵⁴, en donde no se refinaron parámetros posicionales. La figura muestra el espectro observado (en puntos), el calculado (en línea llena) y en la parte inferior la diferencia de ambos.

Para iniciar el refinamiento de las posiciones atómicas, fue necesario reformar el programa agregando una rutina que impidiera el refinamiento hacia situaciones con mejor índice de ajuste pero con moléculas deformadas. Dicha rutina mantiene al ión sulfato como un tetraedro sobre el eje cristalográfico C_2 y al ión

At.	x	y	z	B
Cd	0.0000	0.0000	0.0000	2.1(2)
S	-.059(1)	0.2500	0.1250	2.6(6)
O1	0.024(4)	0.213(2)	0.050(1)	5.1(8)
O2	-.149(2)	0.132(3)	0.151(2)	5.1(8)
C	0.2500	-.021(2)	0.375	2.9(6)
N1	0.2500	-.162(2)	0.375	2.9(6)
N2	0.317(2)	0.050(2)	0.440(1)	2.9(6)

Tabla 4.8: Coordenadas atómicas y factores térmicos de la fase anhidra tetragonal.

guanidonio como triangular plano bisectado por el plano de simetría. En estas condiciones se llegó al ajuste que muestra la figura 4.12 y los valores hallados para los parámetros atómicos se encuentran en la tabla 4.8, alcanzando un acuerdo del 11%. La figura 4.13 muestra un dibujo de la coordinación del Cd y las principales uniones, mientras que en la figura 4.14 se observa el empaquetamiento cristalino en la celda unitaria.

Para analizar la reversibilidad estructural de la transformación, se rehidrató la muestra y nuevamente se la deshidrató observando la aparición de nuevos máximos de difracción, no perteneciente a la fase tetragonal, en el diagrama de rayos X. Este conjunto de reflexiones aumenta en intensidad a medida que se repiten sucesivos ciclos de hidratación-deshidratación sobre la muestra, mientras que los de la fase tetragonal disminuyen.

Se realizaron hasta ocho ciclos sucesivos logrando obtener mayoritariamente esta nueva fase, pero la tetragonal no

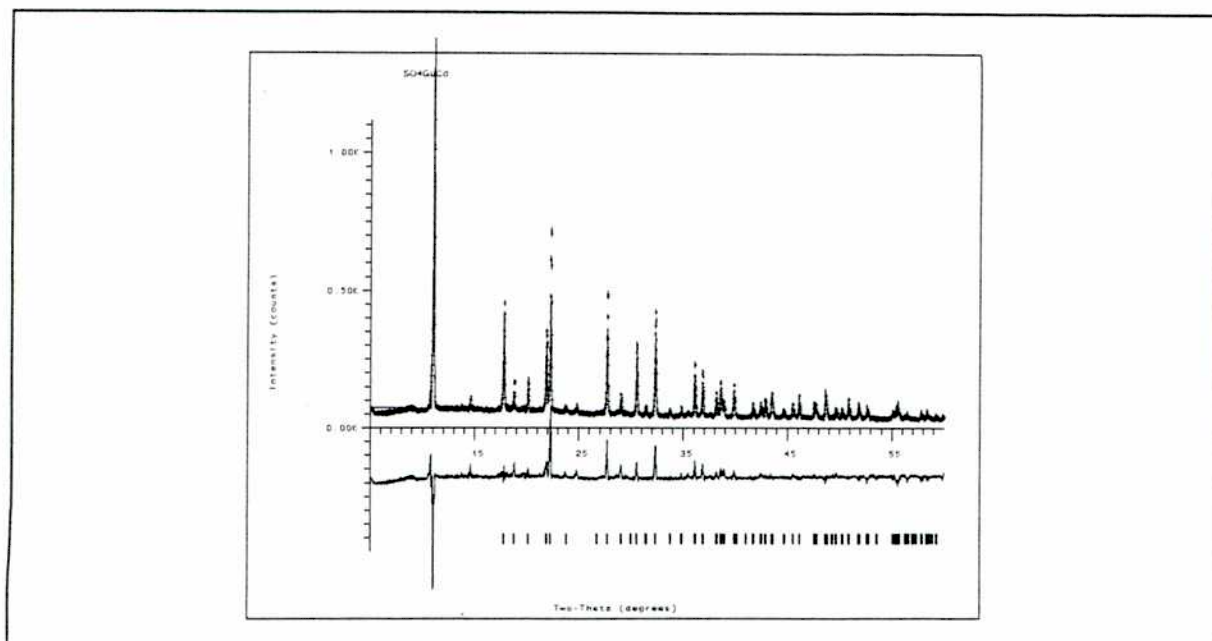


Figura 4.12: Ajuste final de la estructura por el método de Rietveld.

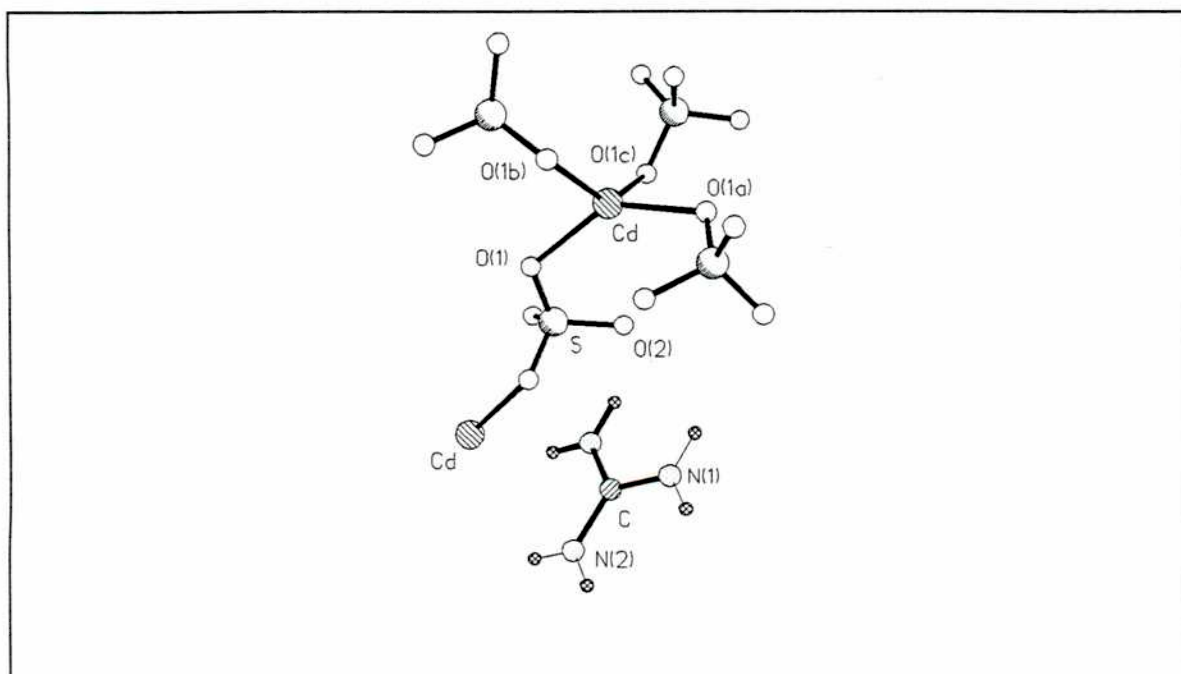


Figura 4.13: Coordinación y unidad molecular del compuesto sulfato de guanidonio y cadmio anhidro.

desapareció por completo.

La tabla 4.9 muestra el listado de las posiciones de los máximos de difracción para esta nueva fase. La asignación de

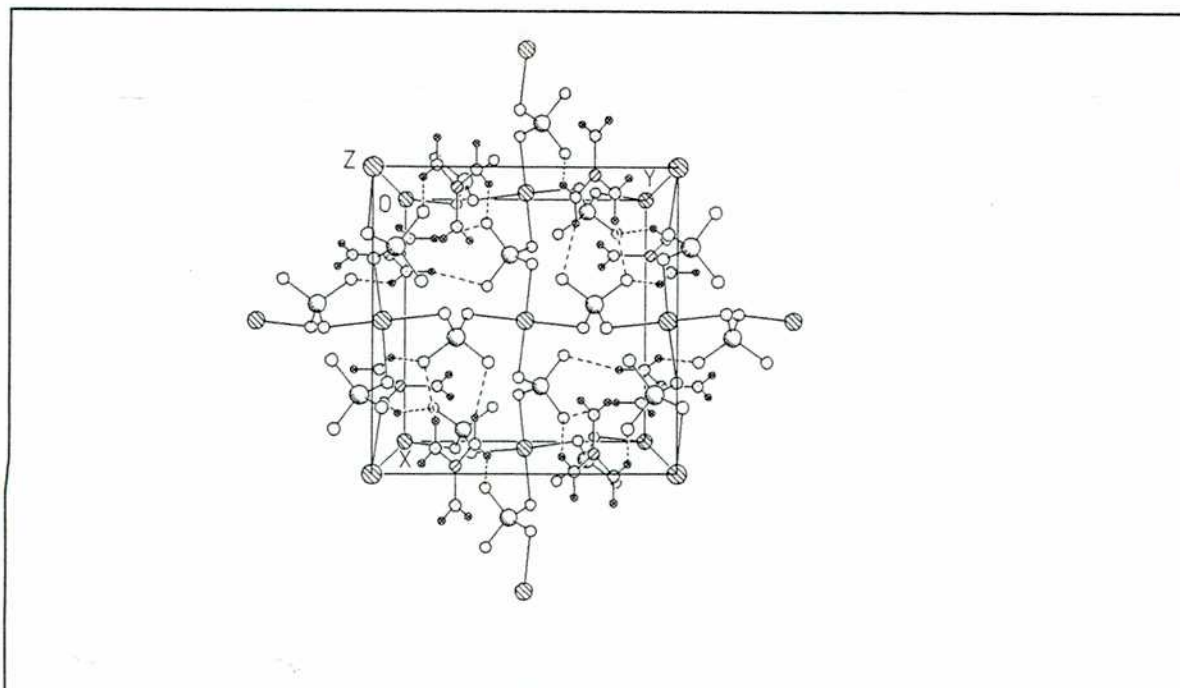


Figura 4.14: Proyección a lo largo de z de la celda unitaria del sulfato de guanidonio y cadmio anhidro.

2 θ	h	k	l	2 θ	h	k	l
14.8	2	1	0	27.35	4	1	0
16.3	2	1	1	28.2	3	2	2
19.8	3	0	0	28.75	4	1	1
	2	2	1	29.65	3	3	0
22.9	2	2	2	32.7	3	3	1
23.8	3	2	0		4	2	0
24.65	3	2	1		4	2	2

Tabla 4.9: Posiciones angulares e índices asignados a las reflexiones del compuesto anhidro cúbico.

índices fue inmediata y la celda resultó, dentro de los errores experimentales, cúbica. El valor obtenido para el parámetro de celda fue $a=13.45\text{\AA}$ y los índices asignados a cada reflexión se muestran en la misma tabla.

El listado de índices asignados no muestra más extinciones sistemáticas que las de un posible eje 2_1 , resultando compatibles

con cualquiera de los siguientes grupos espaciales: P23 (195), P2,3 (198), Pm-3 (200), P432 (207), P4,32 (208), P4,32 (212), P4,32 (213), P-43m (215) y Pm-3m (221).

Intentando hallar un modelo estructural para esta nueva fase cúbica se realizó un análisis detallado de todas las posiciones posibles que el átomo de Cd puede ocupar en cada uno de los grupos espaciales, suponiendo un total de 8 átomos de Cd en la celda. Fueron excluidas situaciones en las cuales los átomos de Cd se ubican estructuralmente en forma similar a la fase tetragonal, pues el diagrama de difracción de la fase cúbica observado no es similar al de la fase tetragonal. También se excluyeron las opciones que determinaban una estructura con distancias Cd-Cd demasiado próximas y fuera de los valores esperados. Las únicas posiciones posibles se muestran en la tabla 4.10.

G. Esp.	Posición
195	2x4e ó 1a+1b+6h
198	2x4a
200	8i
208	8g
212	8c ó 4a+4b
213	8c ó 4a+4b
221	8g

Tabla 4.10: posibles posiciones para el Cd en la fase anhídrica cúbica.

Para evaluar los posibles modelos se desarrolló un programa que examina el conjunto de posiciones calculando las intensidades de las reflexiones del diagrama de difracción considerando solamente los átomos de Cd y las compara con las intensidades

experimentales. Cada grupo espacial presentó un conjunto de posiciones posibles, en función de uno o dos parámetros, los cuales fueron considerados como variables y examinados a intervalos de 0.02 unidades de parámetro de red.

Se calculó un índice de acuerdo entre diagramas de difracción calculado y teórico en función de dichas variables. Este índice es intuitivamente similar al factor de acuerdo en un refinamiento por el método de Rietveld pues es la suma de diferencias de intensidades observadas y calculadas al cuadrado para cada reflexión.

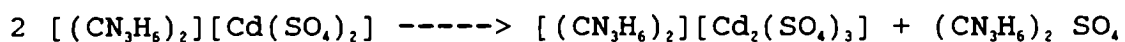
El mejor acuerdo ocurrió en el caso del grupo espacial 198 con dos átomos Cd en posición 4a, del tipo (x,x,x) , para $x=0.125$ y $x=0.875$. Otra posibilidad con buen acuerdo resultó en el grupo 195 con un Cd en posición 1a $(0,0,0)$, otro en posición 1b $(1/2,1/2,1/2)$ y seis en posición 6h, del tipo $(x,1/2,0)$, con $x=1/4$.

La densidad calculada de la fase hidratada triclinica es 2.11 gr/cm^3 y la de la fase anhidra tetragonal es 2.15 gr/cm^3 . Si la nueva fase anhidra cúbica conservara la fórmula química de la tetragonal su densidad debería ser 2.4 gr/cm^3 , por lo que la nueva fase puede razonablemente asociarse con una composición química diferente.

Se conocen compuestos de fórmula $[(\text{NH}_4)_2][\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_2]$ (M=metal de transición) que pertenecen al grupo de compuestos conocidos como sales de Tuttom⁵⁵, en los cuales el amonio puede ser reemplazado por el guanidonio con cambios menores en la estructura, dando lugar a condiciones de isomorfismo. Estos compuestos presentan celdas monoclinicas $P2_1/a$, donde el metal se

encuentra coordinado octaédricamente por las aguas y cada octaédro está conectado con su vecino por puentes sulfatos formando planos. Estos planos están conectados entre sí por puentes de hidrógeno provistos por el amonio.

Los compuestos $[(\text{CN}_3\text{H}_6)_2][\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) también cristalizan con celdas monoclinicas $\text{P2}_1/\text{c}$, donde el metal se encuentra coordinado octaédricamente a las aguas y cada octaedro está conectado con su vecino por puentes sulfatos formando planos. Entre los planos se ubican los guanidonio y la estructura es totalmente similar a la de la correspondiente sal de amonio. Es interesante señalar que el $[(\text{NH}_4)_2][\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_2]$ cristaliza en forma cúbica⁵⁶ y en el grupo espacial 198, P2_13 . Teniendo en cuenta estos datos es razonable suponer que en el reciclado del proceso de deshidratación se segrega sulfato de guanidonio de acuerdo a la siguiente reacción:



En cualquier caso un estudio más detallado de esta reacción excede los objetivos del presente trabajo.

Capítulo 5

Descripción de las estructuras cristalinas

5.1 Estructuras de los complejos de Zn con núcleos ZnS_4N y ZnS_5 (compuestos 1 y 3)

Los compuestos 1 y 3 resultaron monoméricos con núcleos pentacoordinados de ZnS_4N y ZnS_5 , respectivamente.

Para este tipo de coordinación resulta útil definir un estimador τ que permita diferenciar esferas de coordinación en base al grado de trigonalidad. La figura 5.1a muestra el caso general de pentacoordinación, donde A, B, C, D y E representan los átomos ligantes y M el átomo central (Zn o Cd en nuestro caso).

Para una pirámide cuadrada (figura 5.1b), $\alpha=\beta=180^\circ$ y A se ubica en posición axial. Para una bipirámide trigonal (figura 5.1c), $\beta=120^\circ$ y el eje principal pasa por los átomos BMC. En general, para una pirámide cuadrada, M se desplaza del plano BCDE hacia A ($\alpha=\beta<180^\circ$). Por lo tanto, resulta adecuado definir $\tau=(\beta-$

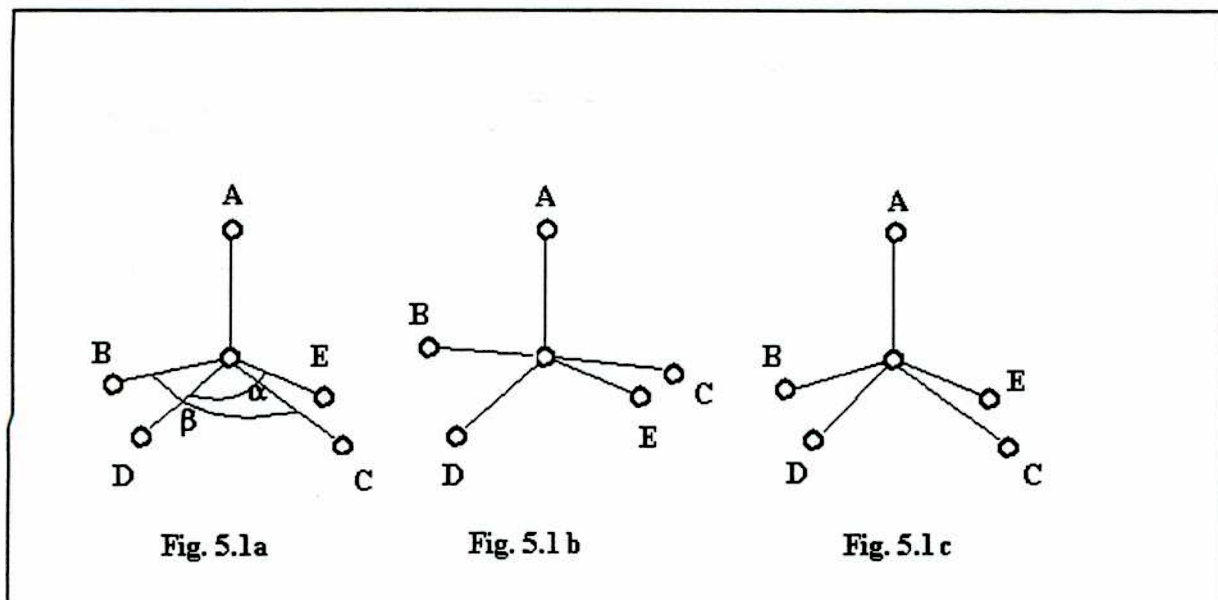


Figura 5.1: Definición de τ para la pentacoordinación

$\alpha)/60$ como indicador del grado de trigonalidad⁵⁷.

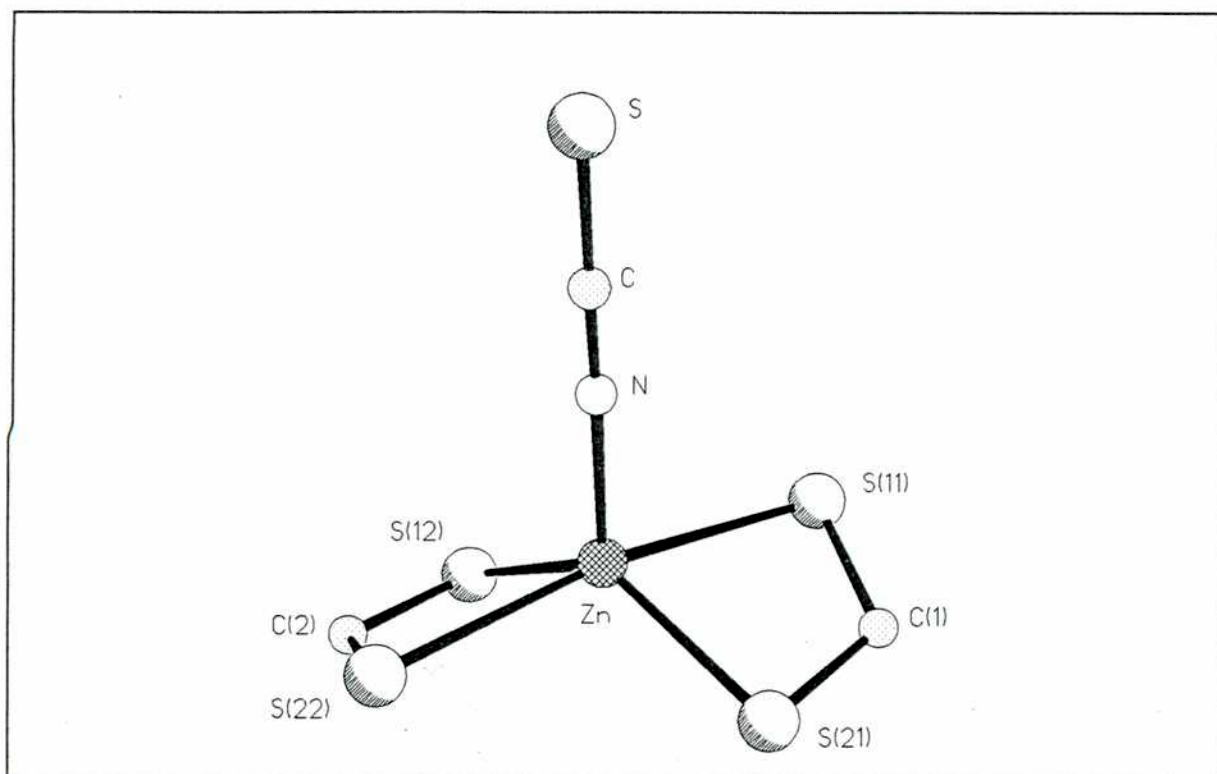


Figura 5.2: Representación esquemática del compuesto 1

ZnS₄N. La figura 5.2 muestra la esfera de coordinación del compuesto 1, mientras que la tabla 5.1 presenta las principales distancias y ángulos. El metal está coordinado a los cuatro átomos S y al N del ión tiocianato. La geometría de la coordinación es la de una bipirámide trigonal distorsionada. El plano trigonal está determinado por los átomos S(11) y S(21), uno de cada ligando ditiocarbamato, y por el N del ligando tiocianato.

La esfera de coordinación es análoga a la encontrada para el compuesto $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{py})]^{58}$, donde el átomo donador del ligante, N, se une en forma apical.

Los ligandos ditiocarbamatos son casi planares y normales al plano ecuatorial, estando asimétricamente ubicados respecto del metal, con una unión corta ecuatorial y una unión larga

At.-at	Distancia(Å)	At.-at.-at.	Angulo(°)
Zn-S(11)	2.674 (3)	S(11)-Zn-S(12)	72.0(1)
Zn-S(12)	2.320 (2)	S(11)-Zn-S(21)	101.0(1)
Zn-S(21)	2.325 (2)	S(12)-Zn-S(11)	126.9(1)
Zn-S(22)	2.588 (3)	S(11)-Zn-S(22)	168.1(1)
Zn-N	1.951 (8)	S(12)-Zn-S(22)	102.6(1)
S(11)-C(1)	1.723 (7)	S(21)-Zn-S(22)	73.4(1)
S(12)-C(1)	1.715 (8)	S(11)-Zn-N	94.3(2)
S(21)-C(2)	1.721 (9)	S(12)-Zn-N	115.9(2)
S(22)-C(2)	1.705 (9)	S(21)-Zn-N	117.2(2)
S-C	1.629 (9)	S(22)-Zn-N	97.7(2)
C-N	1.143 (12)	Zn-S(11)-C(1)	79.2(3)
N(1)-C(1)	1.323 (10)	Zn-S(12)-C(1)	90.4(3)
N(1)-C(11)	1.476 (11)	Zn-S(21)-C(2)	87.7(3)
N(1)-C(12)	1.483 (12)	Zn-S(22)-C(2)	79.9(3)
N(2)-C(21)	1.468 (16)	S-C-N	179.1(8)
N(2)-C(22)	1.486 (15)	C(1)-N(1)-C(11)	121.0(7)
N(2)-C(2)	1.340 (11)	C(1)-N(1)-C(12)	122.1(7)
		C(11)-N(1)-C(12)	116.9(7)
		Zn-N-C	178.6(7)
		C(21)-N(1)-C(22)	118.4(8)
		C(21)-N(2)-C(2)	119.8(9)
		C(22)-N(2)-C(2)	121.8(9)
		S(11)-C(1)-S(12)	118.1(4)
		S(11)-C(1)-N(1)	121.5(6)
		S(12)-C(1)-N(1)	120.4(6)
		S(21)-C(2)-S(22)	118.6(5)

Tabla 5.1: Distancias y ángulos de enlace para el compuesto 1

axial.

La diferencia entre la unión Zn-S más larga y la más corta es de 0.355 Å. El rango de distancias de unión Zn-S es similar al encontrado para el $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{py})]$ y muestra que al agregar $[\text{NCS}]^-$ o py al complejo $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$, aumenta la asimetría de la coordinación en los ligandos bidentados $[\text{S}_2\text{CNMe}_2]^-$. La unión Zn-S más corta se aproxima a los valores dados para unidades tetraédricas, sugiriendo que el ión Zn prefiere uniones más fuertes y un menor número de sitios de azufre, provocando que el ligando ditiocarbamato se torne más monodentado.

El grupo tiocianato es prácticamente lineal (ángulo SCN: 179.1°). La distancia Zn-N ($1.954(9)\text{\AA}$) es significativamente menor que la suma de los radios covalentes (2.06\AA) y que el valor encontrado para $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{py})]$ ($2.097(8)\text{\AA}$).

Los principales apartamientos de la simetría trigonal son el ángulo S(11)-Zn-S(21) de $126.9(1)^\circ$ (en lugar de 120°) y la desviación axial de las uniones Zn-S de 18° respecto de la normal al plano ecuatorial. El valor calculado de τ resultó de 0.69, indicando un alto grado de trigonalidad.

ZnS₅. En la figura 5.3 y en la tabla 5.2 se puede observar la información análoga correspondiente al compuesto 3.

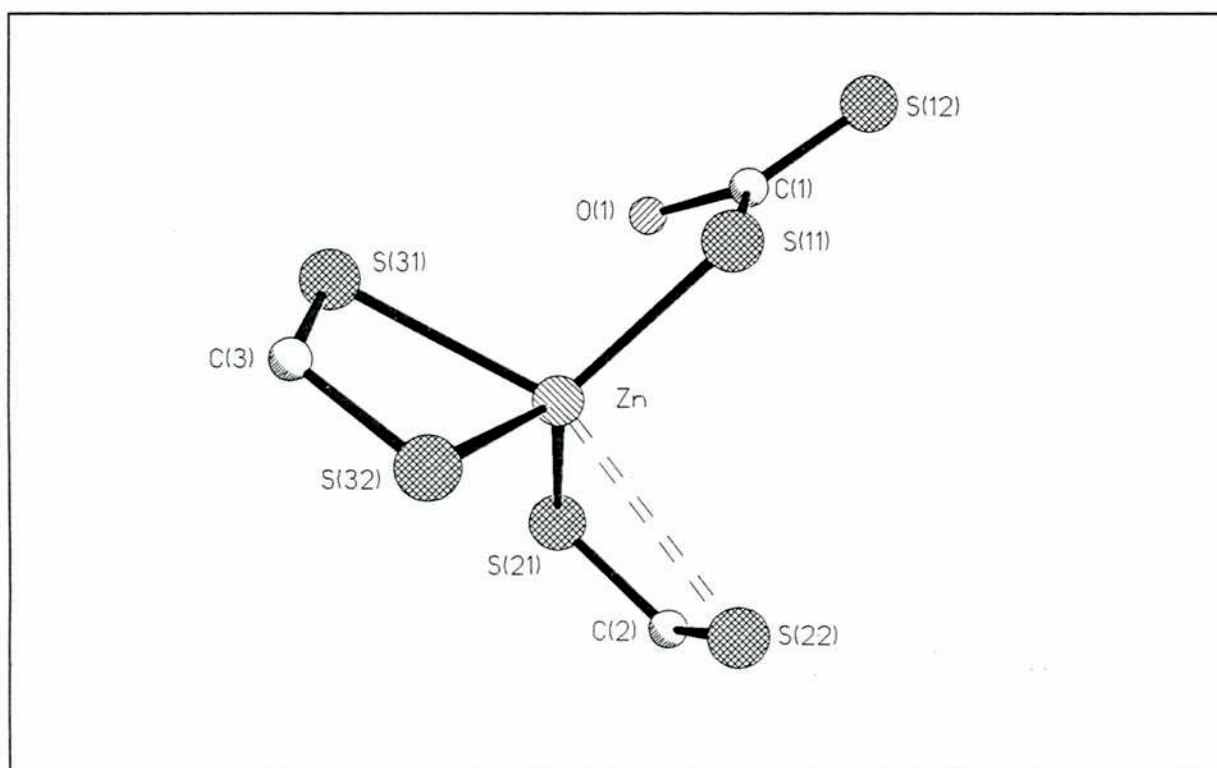


Figura 5.3: Representación esquemática del compuesto 3

El átomo Zn se encuentra coordinado a un átomo S del xantato y a los cuatro átomos S de los ditiocarbamatos. Las distancias Zn-S para los ligandos ditiocarbamatos presentan un rango muy amplio

At. - At.	Distancia(Å)	At.-at.-at.	Angulo(°)
Zn-S(11)	2.314 (7)	S(11)-Zn-S(21)	121.5(3)
Zn-S(21)	2.301 (7)	S(11)-Zn-S(31)	108.6(2)
Zn-S(22)	2.933 (7)	S(21)-Zn-S(31)	104.7(3)
Zn-S(31)	2.541 (7)	S(11)-Zn-S(32)	112.7(2)
Zn-S(32)	2.367 (7)	S(21)-Zn-S(32)	122.3(3)
S(11)-C(1)	1.709 (24)	S(31)-Zn-S(32)	73.5(2)
S(11)-C(1)	1.630 (24)	Zn-S(11)-C(1)	104.6(8)
S(21)-C(2)	1.686 (22)	C(1)-O(1)-C(11)	117.4(20)
S(22)-C(2)	1.681 (22)	S(11)-C(1)-O(1)	110.8(17)
S(31)-C(3)	1.698 (24)	S(11)-C(1)-S(11)	124.3(15)
S(32)-C(3)	1.722 (23)	O(1)-C(1)-S(11)	124.6(18)
C(12)-C(11)	1.367 (51)	O(1)-C(11)-C(12)	107.6(28)
O(1)-C(1)	1.338 (29)	Zn-S(21)-C(2)	95.4(8)
O(1)-C(11)	1.515 (36)	S(21)-C(2)-S(22)	122.1(13)
C(2)-N(2)	1.335 (31)	S(21)-C(2)-N(2)	117.3(17)
N(2)-C(21)	1.457 (35)	S(22)-C(2)-N(2)	120.7(17)
N(2)-C(22)	1.466 (37)	C(2)-N(2)-C(21)	123.3(21)
C(3)-N(3)	1.348 (30)	C(2)-N(2)-C(22)	121.9(21)
N(3)-C(31)	1.455 (33)	C(21)-N(2)-C(22)	114.9(22)
N(3)-C(32)	1.452 (38)	Zn-S(31)-C(3)	81.4(8)
		Zn-S(32)-C(3)	86.4(8)
		S(31)-C(3)-S(32)	118.6(13)
		S(31)-C(3)-N(3)	121.9(17)
		S(32)-C(3)-N(3)	119.5(17)
		C(3)-N(3)-C(31)	121.8(20)

Tabla 5.2: Distancias y ángulos de enlace para el compuesto 3

[2.366(7)-2.540(7)Å y 2.301(7)-2.937(7)Å]. Los primeros tres valores están dentro del rango observado en complejos tetra y pentacoordinados con diferentes ligandos sulfurados. Sin embargo, la cuarta distancia Zn-S es mucho más larga que las observadas en unidades mononucleares. Se trata de una distancia de enlace significativamente mayor que la suma de los radios covalentes (2.33Å), pero menor que la distancia de Van der Waals (3.27Å), indicando una débil interacción de enlace. La distancia de enlace Zn-S para el ligando unidentado es 2.316(7)Å, mientras que para el segundo azufre es 4.798(8)Å, demasiada larga para un enlace covalente.

El grupo S₂CO es prácticamente planar (con una desviación máxima de 0.04Å para O1 respecto del plano medio definido por S11 S12 C1 y N1) y las distancias C-S son 1.71(2)Å para el S unido al Zn y 1.64(2) para el no ligado. La coordinación de este compuesto corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada, siendo $\tau=0.70$ una indicación del grado de trigonalidad que es prácticamente igual a la del compuesto 1.

Las mayores desviaciones de la trigonalidad son los ángulos S(22)-Zn-S(31) de 154.8(2)° en lugar de 180° y S(11)-Zn-S(31) de 108.6(2)° en lugar de 90°.

5.2 Estructuras de los complejos de Cd con núcleos CdS₄N, CdS₅, CdO₄ y CdO, (compuestos 2, 4 y 5)

CdS₄N. La estructura del compuesto 2 es similar a su análoga de Zn. La tabla 5.3 muestra las distancias y ángulos más relevantes, mientras que la figura 5.4 muestra la esfera de coordinación. Esta resultó ser una unidad monomérica CdS₄N pentacoordinada con los cuatro átomos S de los ligandos bidentados ditiocarbamatos y el átomo N del ligando tiocianato. La geometría de los átomos del ligando alrededor del metal es la de una pirámide cuadrada con leve distorsión trigonal, siendo el valor $\tau=0.27$ un indicador claro de la poca trigonalidad de la pirámide.

El plano basal está formado por los cuatro átomos S de los ditiocarbamatos y el N del tiocianato se ubica en posición axial.

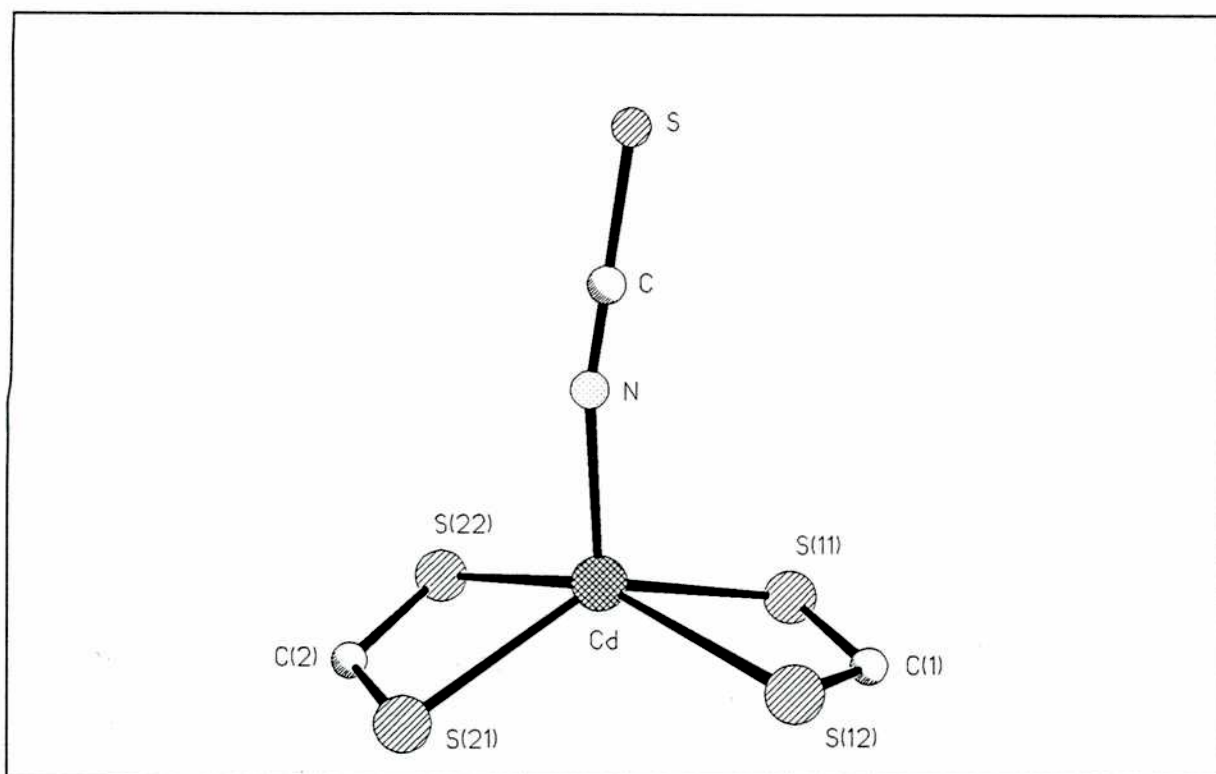


Figura 5.4: Representación esquemática del compuesto 2

También aquí los ligandos ditiocarbamatos son casi planares (desviación promedio de 0.003\AA y 0.004\AA respecto de los planos medios definidos por S11, S12, C1, N1 y S21, S22, N2, C2 respectivamente), asimétricamente enlazados al ión metálico a través de una unión corta ($2.584(4)\text{\AA}$) y otra larga ($2.648(4)\text{\AA}$).

La diferencia entre las uniones Cd-S más larga y más corta es de 0.068\AA . La pequeña distorsión en las uniones Cd-S muestra la tendencia del átomo de Cd a formar uniones más largas y más débiles con los ligandos.

El grupo tiocianato también es bastante lineal (ángulo SCN: 179.4°), con una unión Cd-N de $2.208(8)\text{\AA}$ que está dentro de los valores esperados⁵⁹.

CdS₆. En la figura 5.5 se muestra una proyección de la esfera de coordinación para el compuesto 4, mientras que la tabla

At.-At.	Dist.(Å)	At.-At.-At.	Ang.(°)
Cd-S(11)	2.585 (2)	S(11)-Cd-S(12)	68.8(1)
Cd-S(12)	2.650 (2)	S(11)-Cd-S(21)	138.8(1)
Cd-S(21)	2.583 (3)	S(12)-Cd-S(21)	102.6(1)
Cd-S(22)	2.647 (3)	S(11)-Cd-S(22)	102.0(1)
Cd-N	2.212 (8)	S(12)-Cd-S(22)	155.1(1)
S(11)-C(1)	1.706 (8)	S(21)-Cd-S(22)	68.4(1)
S(12)-C(1)	1.723 (8)	S(11)-Cd-N	108.0(3)
C(1)-N(1)	1.335 (10)	S(12)-Cd-N	102.2(2)
N(1)-C(111)	1.491 (11)	S(21)-Cd-N	113.1(3)
N(1)-C(121)	1.472 (11)	S(22)-Cd-N	102.7(2)
C(111)-C(112)	1.497 (14)	Cd-S(11)-C(1)	87.2(3)
C(121)-C(122)	1.493 (15)	Cd-S(12)-C(1)	84.7(3)
S(21)-C(2)	1.707 (8)	S(11)-C(1)-S(12)	119.3(4)
S(22)-C(2)	1.709 (8)	S(11)-C(1)-N(1)	120.6(6)
C(2)-N(2)	1.335 (10)	S(12)-C(1)-N(1)	120.1(6)
N(2)-C(211)	1.477 (13)	C(1)-N(1)-C(111)	121.6(7)
N(2)-C(221)	1.474 (12)	C(1)-N(1)-C(121)	121.8(7)
C(211)-C(212)	1.505 (18)	C(111)-N(1)-C(121)	116.6(7)
C(221)-C(222)	1.490 (15)	N(1)-C(111)-C(112)	112.1(7)
S-C	1.628 (9)	N(1)-C(121)-C(122)	112.1(8)
C-N	1.119 (12)	C(2)-S(21)-C(2)	87.1(3)
		C(2)-S(22)-C(2)	85.0(3)
		S(21)-C(2)-S(22)	118.9(4)
		S(21)-C(2)-N(2)	121.2(6)
		S(22)-C(2)-N(2)	119.9(6)
		C(2)-N(2)-C(211)	122.8(7)
		C(2)-N(2)-C(221)	122.8(7)
		C(211)-N(2)-C(221)	114.3(7)
		N(2)-C(211)-C(212)	109.3(10)
		N(2)-C(221)-C(222)	111.6(8)

Tabla 5.3: Distancias y ángulos de enlace para el compuesto 2

5.4 presenta las distancias y ángulos más relevantes de la estructura. El mayor radio iónico del cadmio permite que los tres ligandos se coordinen en forma bidentada. La coordinación de los tres ligandos presenta una geometría prismática trigonal distorsionada.

La distancia promedio Cd-S del ligando ditiocarbamato es 2.628(6)Å y 2.731(6)Å entre las más cortas y largas respectivamente, mientras que en el complejo⁶⁰ [Cd(S₂CNEt₂)₂]⁻ son de 2.680(3)Å y 2.742(3)Å respectivamente, evidenciando un

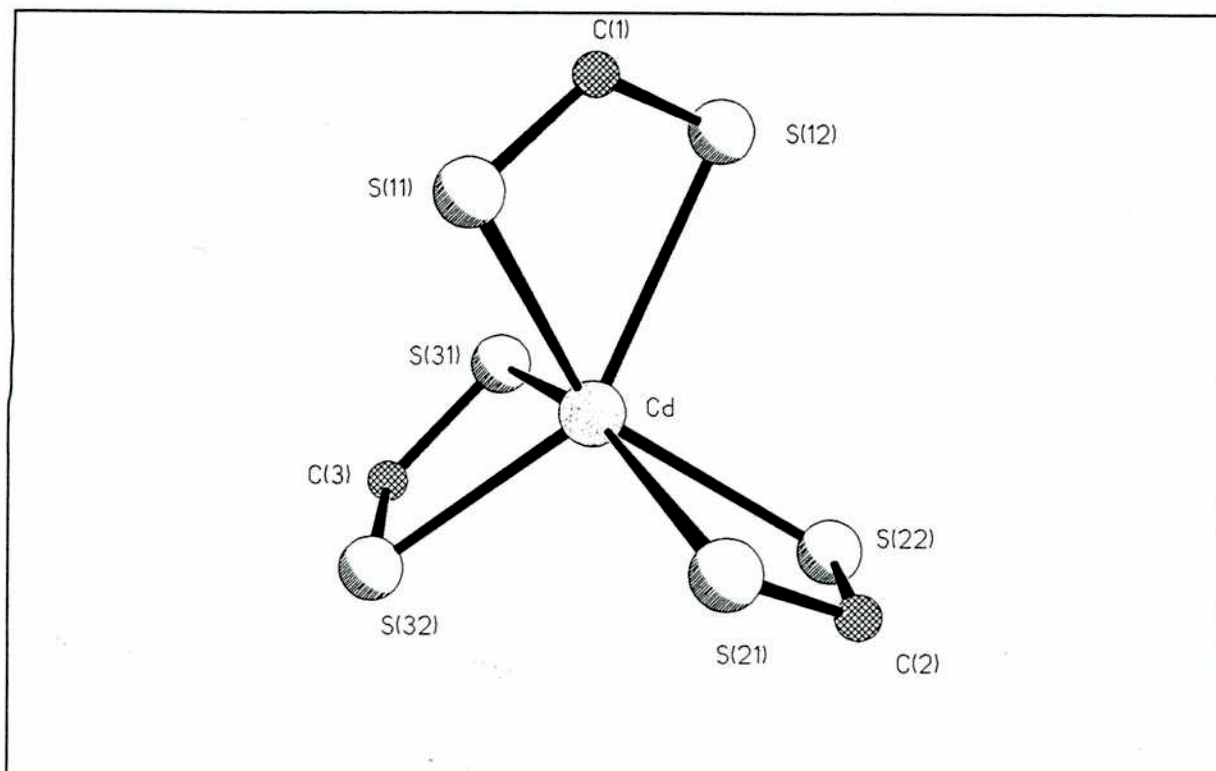


Figura 5.5: Representación esquemática del compuesto 4.

acortamiento de las distancias Cd-S para estos ligandos. Para el xantato los valores correspondientes son de 2.653(6)Å y 2.861(6)Å mientras que en el complejo⁶¹ $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt}_2)_3]^-$, para el ligando más simétrico es 2.647(4)Å y 2.716(4)Å, notándose en este caso un alargamiento en la distancia de enlace.

CdO₆. En la estructura del compuesto 5 (ver figura 5.6), el átomo de cadmio está coordinado con seis átomos de oxígeno, formando una geometría octaédrica levemente distorsionada con cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a las moléculas de agua ocupando el plano ecuatorial y dos oxígenos de las moléculas de sulfatos en posiciones apicales. La tabla 5.5 muestra el conjunto de distancias y ángulos más relevantes de la estructura.

El átomo de Cd se encuentra sobre el centro de simetría de la celda y su esfera de coordinación tiene una distancia promedio

At.-At.	Distancia(Å)	At.-At.-At.	Angulo(°)
Cd-S(11)	2.651 (11)	S(11)-Cd-S(12)	63.5(3)
Cd-S(12)	2.860 (12)	S(11)-Cd-S(21)	91.1(3)
Cd-S(21)	2.735 (10)	S(12)-Cd-S(21)	108.9(3)
Cd-S(22)	2.616 (11)	S(11)-Cd-S(22)	143.8(4)
Cd-S(31)	2.721 (11)	S(12)-Cd-S(22)	95.7(3)
Cd-S(32)	2.620 (11)	S(21)-Cd-S(22)	66.7(4)
S(11)-C(1)	1.634 (37)	S(11)-Cd-S(31)	106.5(3)
S(12)-C(1)	1.649 (37)	S(12)-Cd-S(31)	85.1(3)
S(21)-C(2)	1.644 (35)	S(21)-Cd-S(31)	161.3(3)
S(22)-C(2)	1.735 (37)	S(22)-Cd-S(31)	100.4(4)
S(31)-C(3)	1.656 (31)	S(11)-Cd-S(32)	104.2(4)
S(32)-C(3)	1.729 (31)	S(12)-Cd-S(32)	144.2(3)
C(1)-O(1)	1.378 (49)	S(21)-Cd-S(32)	104.6(3)
O(1)-C(11)	1.419 (95)	S(22)-Cd-S(32)	108.9(4)
C(11)-C(12)	1.189 (123)	S(31)-Cd-S(32)	65.5(3)
C(2)-N(2)	1.375 (47)	Cd-S(11)-C(1)	89.6(13)
N(2)-C(21)	1.598 (80)	Cd-S(12)-C(1)	82.3(13)
N(2)-C(23)	1.474 (52)	Cd-S(21)-C(2)	84.9(13)
C(21)-C(22)	1.445 (96)	Cd-S(22)-C(2)	87.0(12)
C(23)-C(24)	1.549 (67)	Cd-S(31)-C(3)	87.6(11)
C(3)-N(3)	1.304 (42)	Cd-S(32)-C(3)	89.5(10)
N(3)-C(31)	1.616 (53)	S(11)-C(1)-S(12)	124.6(22)
N(3)-C(33)	1.562 (60)	S(11)-C(1)-O(1)	115.1(27)
C(31)-C(32)	1.267 (84)	S(12)-C(1)-O(1)	120.1(28)
C(33)-C(34)	1.212 (81)	C(1)-O(1)-C(11)	138.2(49)
		O(1)-C(11)-C(12)	99.0(79)
		S(21)-C(2)-S(22)	121.3(21)
		S(21)-C(2)-N(2)	122.5(27)
		S(22)-C(2)-N(2)	116.2(26)
		C(2)-N(2)-C(21)	122.2(39)
		C(2)-N(2)-C(23)	114.7(30)
		C(21)-N(2)-C(23)	119.9(38)
		N(2)-C(21)-C(22)	82.8(44)
		N(2)-C(23)-C(24)	101.5(34)
		S(31)-C(3)-S(32)	117.3(17)
		S(31)-C(3)-N(3)	126.3(24)
		S(32)-C(3)-N(3)	116.4(23)
		C(3)-N(3)-C(31)	118.2(30)
		C(3)-N(3)-C(33)	129.2(33)
		C(31)-N(3)-C(33)	112.6(33)

Tabla 5.4: Distancias y ángulos de enlace para el compuesto 4

O-Cd de 2.288(5)Å en el plano ecuatorial y 2.258(4)Å en la dirección apical. La mayor distorsión del octaedro se debe al ángulo de 85.2(1)° entre los átomos de oxígeno pertenecientes a las moléculas de agua.

At.-At.	Distancia(Å)	At.-At.-At.	Angulo(°)
Cd(1)-O(2)	2.258 (4)	O(2)-Cd(1)-O(1W)	93.3(1)
Cd(1)-O(1W)	2.307 (4)	O(2)-Cd(1)-O(2W)	93.9(1)
Cd(1)-O(2W)	2.268 (4)	O(1W)-Cd(1)-O(2W)	85.2(1)
S(1)-O(1)	1.464 (4)	O(1)-S(1)-O(2)	108.5(2)
S(1)-O(2)	1.485 (3)	O(1)-S(1)-O(3)	109.3(2)
S(1)-O(3)	1.476 (4)	O(2)-S(1)-O(3)	108.5(2)
S(1)-O(4)	1.473 (4)	O(1)-S(1)-O(4)	110.3(2)
C(1)-N(1)	1.313 (7)	O(2)-S(1)-O(4)	109.9(2)
C(1)-N(2)	1.330 (7)	O(3)-S(1)-O(4)	110.3(2)
C(1)-N(3)	1.318 (7)	Cd(1)-O(2)-S(1)	140.9(2)
		N(1)-C(1)-N(2)	119.4(5)
		N(1)-C(1)-N(3)	120.4(5)

Tabla 5.5: distancias y ángulos de enlace del compuesto 5

Los cationes guanidonio se encuentran bastante aislados y no son parte de la esfera de coordinación del Cd.

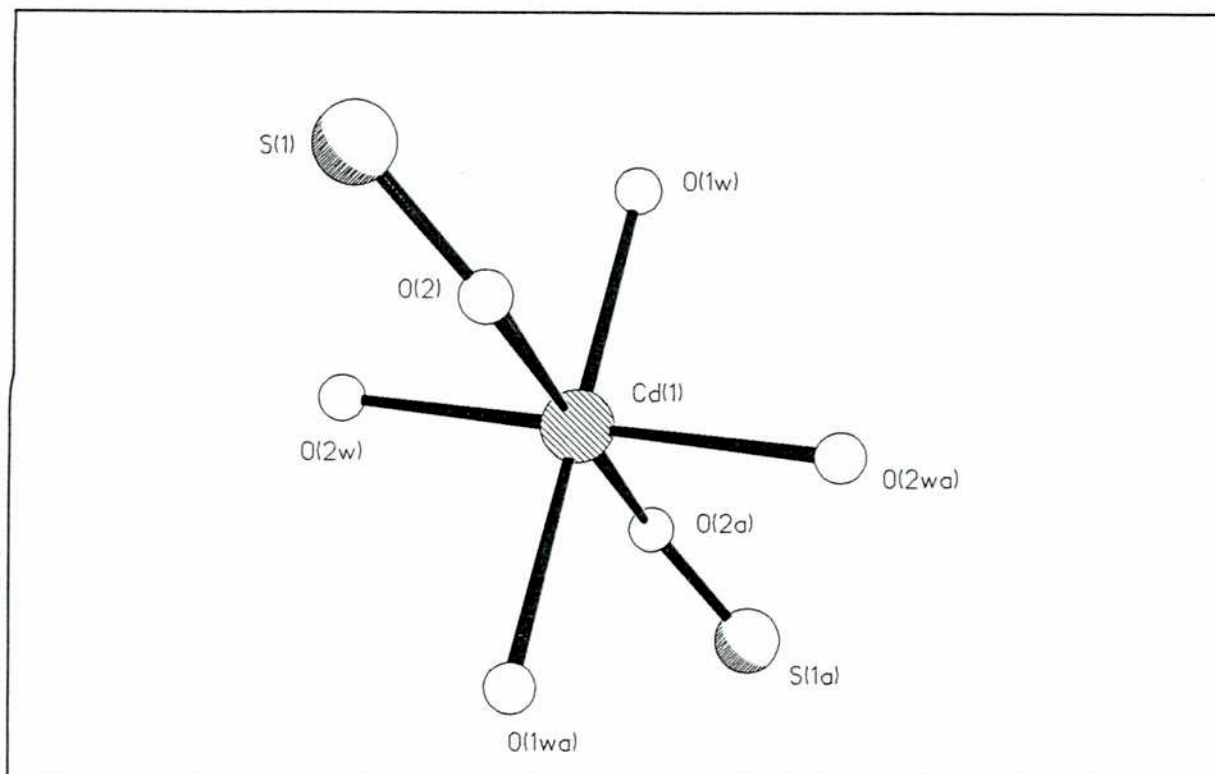


Figura 5.6: Representación esquemática del compuesto 5

El ión sulfato posee un átomo de oxígeno unido al metal con una distancia de unión S-O(2):1.485(3)Å, algo mayor que las otras tres, lo que evidencia su debilitamiento al unirse al metal.

El plano determinado por las aguas y el átomo de cadmio forma un ángulo de 89.7° con el determinado por los átomos S(1), O(2) y Cd(1), mostrando la cercana perpendicularidad de la unión entre el sulfato y el átomo metálico respecto del plano de las aguas.

El análisis de las distancias interatómicas indica un complejo esquema de puentes hidrógeno que determina una fuerte cohesión cristalina.

Las moléculas de agua proveen un sistema de enlaces a través de hidrógenos casi planar, donde los oxígenos y los hidrógenos determinan un plano medio con un apartamiento promedio máximo de

0.07Å. La figura 5.7 muestra este esquema y en la tabla 5.6 se encuentran los átomos y distancias de unión de todos los puentes hidrógenos.

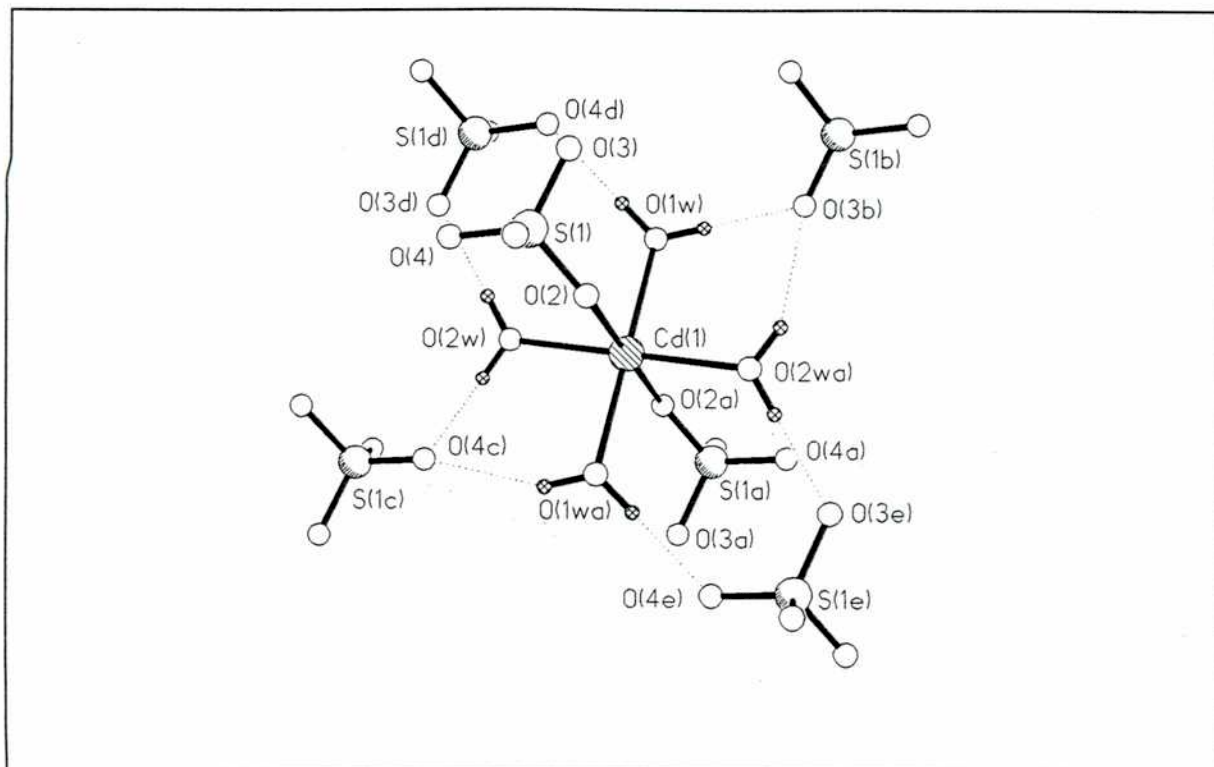


Figura 5.7: Esquema de puentes hidrógenos de las aguas.

El ión guanidonio participa de la cohesión estructural a través de un esquema de puentes de hidrógeno también planar, que se observa en la figura 5.8, prácticamente paralelo a la línea de unión sulfato-cadmio y por lo tanto casi perpendicular al plano de puentes hidrógenos de las aguas. El plano medio de los cationes forma un ángulo de $84(1)^\circ$ con el plano medio de las aguas mostrando que la cohesión es volumétrica.

Los ángulos determinados entre los átomos receptores y el átomo donador están dentro de los valores esperados, en especial para las aguas: $O(4D)-O(1W)-O(3B)=119.0(7)$, $O(4C)-O(2W)-O(3D)=112.1(6)$, $O(3F)-N(3)-O(1g)=118.0(6)$ y $O(4G)-N(1)-$

At.-At....At.	Dist. (Å)
O1W-H11W...O4D	2.790(7)
O1W-H12W...O3B	2.755(6)
O2W-H21W...O4C	2.782(7)
O3W-H22W...O3D	2.771(7)
N1 -H11 ...O4G	3.081(9)
N1 -H12 ...O2	3.032(8)
N2 -H21 ...O1	2.953(8)
N3 -H31 ...O3F	2.989(7)
N3 -H32 ...O1G	2.934(7)

B: -1-x, -y, -2-z; C: -x, -1-y, -2-z;

D: -1-x, -1-y, -2-z; F: -1-x, -y, -1-z; G: x, 1+y, z

Tabla 5.6: átomos y distancias de enlace de los puentes hidrógenos.

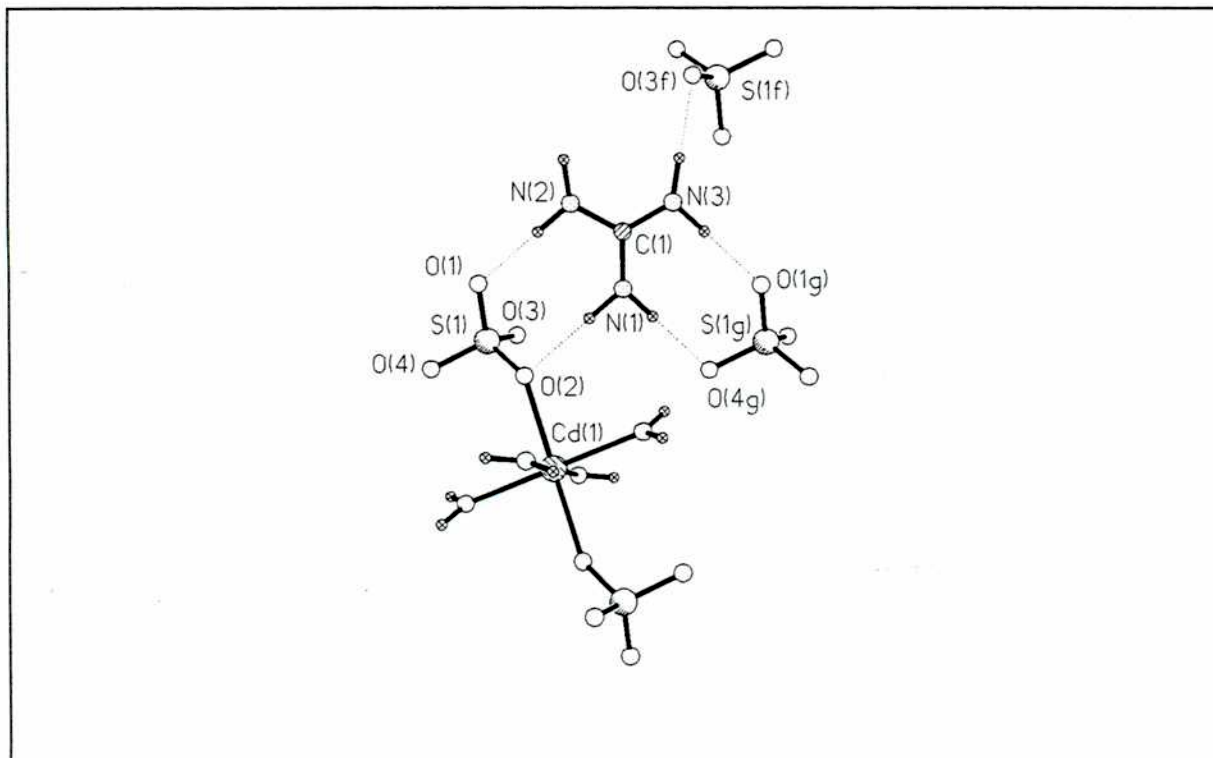


Figura 5.8: Esquema de puentes hidrógenos del guanidonio.

O(2)=91.4(6)°. En este último caso se observa un ángulo más cerrado que los anteriores, una situación algo forzada, cuyos

efectos se observan en la figura 5.8 donde O(2) está inclinado hacia N(1), distorsionando levemente la coordinación del Cd.

Los átomos O(4) y O(3) participan en tres puentes de hidrógeno, O(1) en dos y O(2) solamente en uno.

CdO₄. El compuesto anterior puede ser deshidratado y la forma anhidra es estable a alta temperatura. Esta nueva fase puede ser descripta como átomos Cd ligados entre sí por 4 grupos SO₄ en forma casi tetraédrica. Los iones SO₄²⁻ son bidentados y forman puentes entre los átomos de Cd a modo de un arreglo tipo diamante como se observa en la figura 5.9. La tabla 5.7 muestra las distancias y ángulos principales de la estructura.

At.1-at.2	Dist.(Å)	At.at.at.	Ang.(°)
Cd - O1	2.153(2)	O1-Cd-O1a	139.1
S - O1	1.409(2)	O1-Cd-O1b	97.0
S - O2	1.444(2)	O1-Cd-O1c	111.5
C - N1	1.330(2)	O1-S-O2	110.3
C - N2	1.328(2)	O2-S-O1c	107.9
		O2-S-O2c	109.0
		N1-C-N2	120.1
		N2-C-N2d	119.9

a: -X,-Y,Z; b: Y,-X,-Z; c: X,.5-Y,.25-Z; d: .5-X,Y,.75-Z

Tabla 5.7: Distancias y ángulos de enlace en la estructura cristalina del compuesto anhidro tetragonal.

Los iones guanidonio, por otra parte, se encuentran bastante aislados manteniendo la cohesión de la estructura a través de un esquema de puentes de hidrógeno. Los hidrógenos fueron incluidos en las posiciones esperadas y los puentes están determinados por los átomos H2A y H2B unidos a N2: H2A...O2(.5-

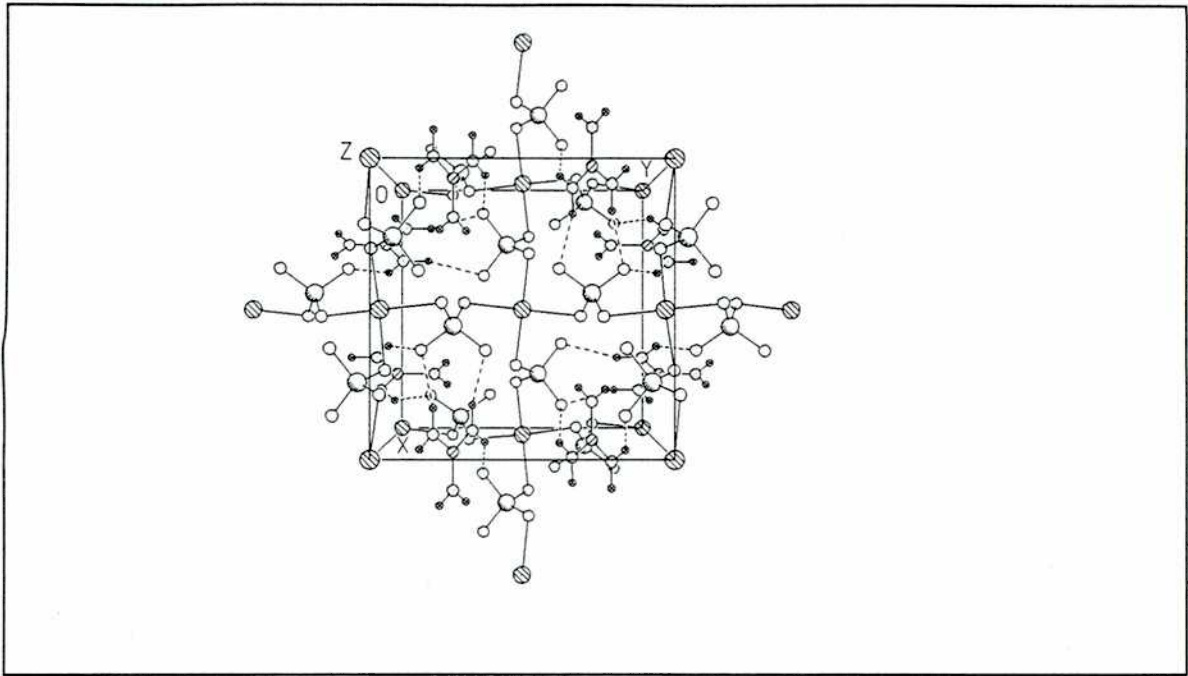


Figura 5.9: Proyección a lo largo de z de la celda unitaria del sulfato de guanidonio y cadmio anhidro.

$Y, .5+X, .5-Z): 2.136(4)\text{\AA}$ y $H2B...O2(.5+X, -Y, .75-Z): 2.411(4)\text{\AA}$. Los átomos de oxígeno intervienen en una manera fundamental en la estructura pues O1 sostiene un esquema de puentes sulfatos entre átomos Cd y O2 el esquema de puentes de hidrógeno entre dos guanidionios diferentes.

Capítulo 6

Análisis de las esferas de coordinación

6.1 *Método de Kepert*

La actividad química en los complejos de coordinación ha sido frecuentemente estudiada en función del grado de distorsión de la geometría de coordinación. Es necesario, por lo tanto, dar una descripción clara y unívoca de la primera esfera de coordinación del metal.

Basado fundamentalmente en las ideas de Gillespie⁶² ⁶³, Kepert⁶⁴ y luego Kepert y Favas⁶⁵ desarrollaron un método para estudiar la estereoquímica de los complejos de coordinación. En este método se considera que el arreglo estereoquímico de cualquier número de átomos donores de ligandos que rodean a un átomo central se obtiene por minimización de una energía de repulsión U , obtenida sumando sobre todas las repulsiones (átomo donador)-(átomo donador) (u_{ij}). La interacción u_{ij} entre tales átomos i, j se supone puramente repulsiva y proporcional a la inversa de la distancia d_{ij} que los separa elevada a una potencia n .

Si todas las longitudes de enlace al metal son consideradas iguales, los átomos donores se encuentran sobre una superficie esférica de radio r y se puede escribir:

$$U = \sum_{i,j} u_{ij} = \sum_{i,j} a_n d_{ij}^{-n}$$

donde a_n es una constante de proporcionalidad.

Se considera también que la función del átomo central es la de soportar los átomos donores sobre la superficie de la esfera, lo que constituye una fuerte condición de vínculo al momento de minimizar U .

Esta forma de expresar la energía no es más que la suma de la parte repulsiva de un potencial de interacción de Lennard-Jones. El exponente n utilizado en la ley de repulsión no resulta de fundamental importancia, pues la geometría de coordinación correspondiente a cada mínimo en la superficie de energía depende muy suavemente del valor n utilizado.

Para ligandos bidentados se define un enlace normalizado b que es la distancia entre los átomos donores dividida por la distancia media (átomo central)-(átomo donador). Estos ligandos son considerados rígidos y la interacción entre los átomos donores constante. Estas condiciones constituyen una fuerte restricción en el tratamiento de este tipo de ligandos.

6.2 Complejos de coordinación 5 con dos ligandos bidentados

El punto de partida de cualquier discusión estereoquímica de coordinación 5 debe considerar la bipirámide trigonal (bpt), la pirámide cuadrada (pc) y la relación entre ellas. La figura 6.1 muestra una esfera de coordinación que contempla ambos casos. En el centro de la esfera se ubica el átomo metálico, siendo (A, B) y (D, C) pares de átomos donores de cada ligando bidentado, E es el átomo del ligando unidentado que completa la esfera. Kepert encontró que la estereoquímica con un mínimo de menor energía potencial es la que posee un eje 2 pasando por el metal y el átomo donador E. Hay muchos casos donde no existe un verdadero eje 2 entre el metal y E, en los cuales se trata de considerar la simetría en promedio cuando esto es posible. Bajo estas condiciones, la estereoquímica queda definida por el ángulo entre el eje principal y cada uno de los pares de átomos donores (A,C) y (B,D) denominados ϕ_A y ϕ_B , respectivamente (figura 6.1) y por el enlace normalizado b.

La bpt queda definida por $\phi_A=90^\circ$ y $\phi_B=120^\circ$, y la pc por $\phi_A=\phi_B$ que en el caso ideal es de 110° . La superficie de energía potencial calculada es simétrica respecto de la línea $\phi_A=\phi_B$, con lo cual hay dos mínimos para una geometría bpt ($\phi_A=90^\circ$, $\phi_B=120^\circ$ y $\phi_A=120^\circ$, $\phi_B=90^\circ$).

Kepert encontró que la estereoquímica de la pentacoordinación presenta diferencias en los sitios del ligante. El sitio apical de la bpt tiene tres primeros vecinos a distancia $2^{1/2}r$ (r radio de la esfera), comparado con el sitio ecuatorial

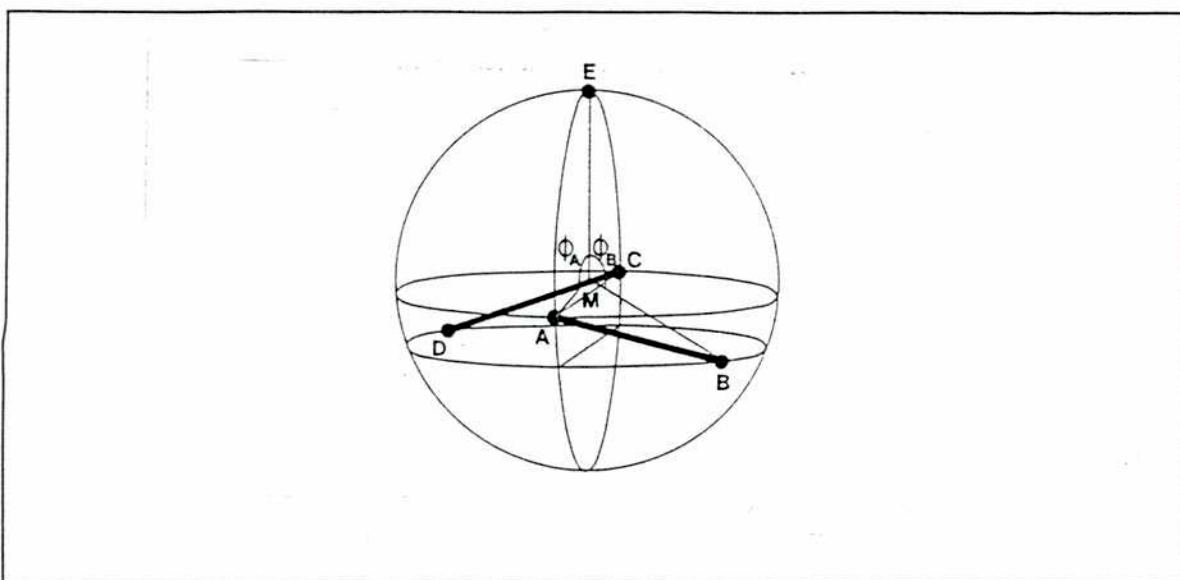


Figura 6.1: Esfera de pentacoordinación con dos ligandos bidentados considerando la presencia de un eje de orden 2

que solo tiene dos vecinos cercanos; los otros dos están a $3^{1/2}r$. Para $n=6$, átomos en el sitio apical experimentan un 20.5% más de repulsión que aquellos de los sitios ecuatoriales, con lo cual es esperable uniones metal-ligando apical más largas. Con idéntico razonamiento, cada ligando de la base cuadrada de una pc experimenta un 27.3% más de repulsión que los del sitio apical.

Al analizar el comportamiento respecto del enlace normalizado b , para valores pequeños (0.9 a 1.2), en general, hay un solo mínimo con $\Phi_A = \Phi_B$, correspondiente a una pc (más correctamente rectangular para la mayoría de los casos). Cuando b aumenta, el mínimo se ensancha y se separa simétricamente en dos mínimos que corresponden a dos bpt irregulares equivalentes con Φ_A y Φ_B intercambiados.

Aunque los cuatro átomos donores de los ligandos bidentados se suponen iguales, el átomo donador del ligando unidentado puede

ser de naturaleza diferente. En estos casos se puede definir una unión efectiva R , como la distancia entre el átomo central y el centro efectivo de repulsión de la unión metal-ligando unidentado normalizado a la distancia entre el átomo central y el centro efectivo de repulsión metal-ligando bidentado. En estos casos se observa que la ruptura de la pc a la bpt ocurre a valores mayores de b cuando R disminuye de 1.0 a 0.6, pero el comportamiento se invierte para R menores que 0.6.

El compuesto 2 se ajusta razonablemente a las hipótesis del método según esta descripción para pentacoordinados. Se trata de un complejo bastante regular, en gran medida debido al tamaño del átomo Cd que permite un mejor acomodamiento de los átomos S en el entorno. Los dos ligandos bidentados ditiocarbamatos son muy similares y poseen una distancia S-Cd corta y otra larga. En promedio la distancia S-S es de $2.91(1)\text{\AA}$, mientras que las distancias S-Cd son de $2.584(2)\text{\AA}$ la más corta y $2.649(2)\text{\AA}$ la más larga, obteniéndose $b=1.13(1)$. La geometría de coordinación se describe bastante bien como la de una conformación pc .

La distancia efectiva de unión (R) entre el metal y el ligando unidentado ($R=0.84$) fue considerada en los cálculos pero no produjo cambios importantes en la zona de U mínimo.

La figura 6.2 muestra que la zona de U mínimo para $b=1.13$ y $R=0.84$ se extiende alrededor de una pc con $\phi=109^\circ$, pudiendo alcanzar pequeñas deformaciones bpt hasta $\phi_a=112^\circ$ y $\phi_b=100^\circ$. Los ángulos observados experimentalmente son $\phi_a=110(3)^\circ$ y $\phi_b=102.4(3)^\circ$, mostrando que la geometría de coordinación del complejo se ubica cerca de una pc y dentro de la zona de U mínimo.

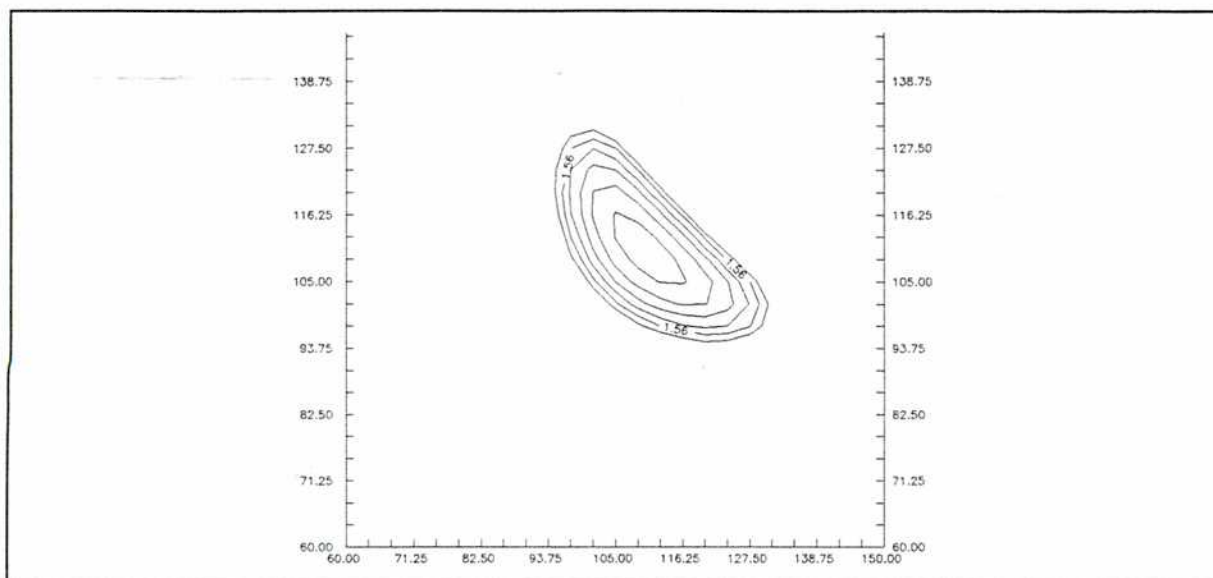


Figura 6.2: Vista topográfica de la zona donde U es mínimo para $b=1.13$ y $R=0.84$ ($n=6$) (horizontal Φ_A , vertical Φ_B)

Aplicar el método al compuesto 1 exige un análisis previo. Aparece una esfera de coordinación con una pequeña asimetría en su radio, pues si bien los ligandos bidentados poseen distancias S-S promedio de $2.95(1)\text{\AA}$, tienen, en cambio, una distancia Zn-S corta y otra larga ($2.320(2)\text{\AA}$ y $2.674(3)\text{\AA}$ para el ligando 1 y $2.325(2)\text{\AA}$ y $2.588(3)\text{\AA}$ para el ligando 2). Esta asimetría provoca dispersión en el cálculo de b ($b=1.20(7)$).

La distancia Zn-N es algo menor a las Zn-S y el efecto puede ser tomado en consideración a través de la distancia de unión efectiva R , definida anteriormente. Se realizó el cálculo obteniéndose $R=0.79$, lo cual indica que la distancia metal-ligando unidentado es un 21% más corta que el promedio de las distancias Zn-S.

Para calcular la zona donde la energía de repulsión U es mínima, se obtuvo un b efectivo de 1.20 como el promedio de los b para cada uno de los ligandos.

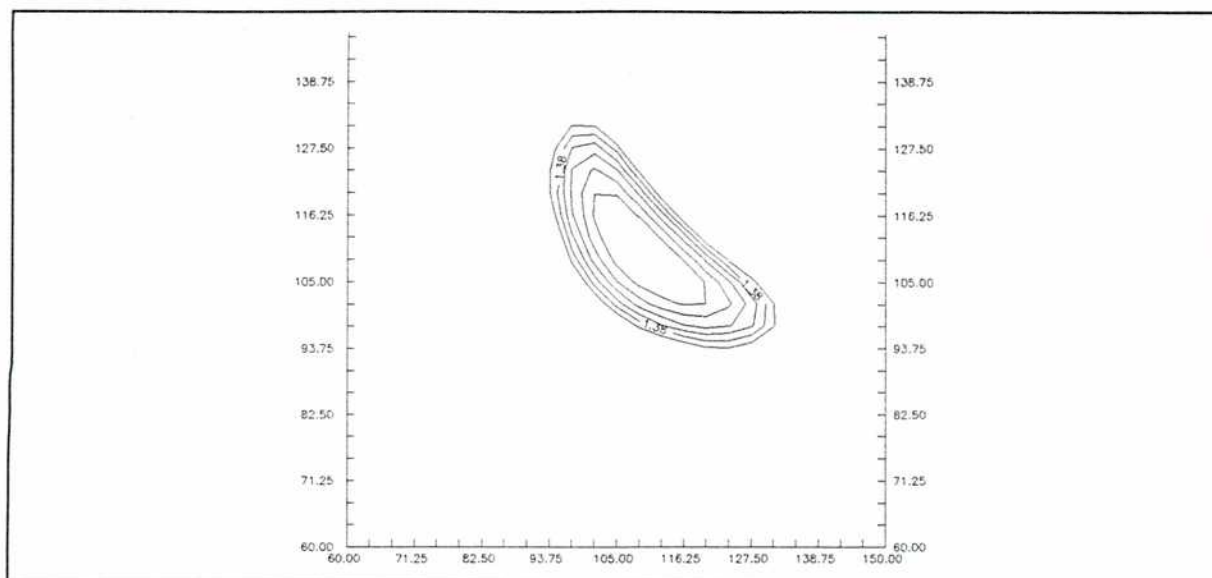


Figura 6.3: Vista topográfica de la zona de U mínimo para $b=1.20$ y $R=0.79$ ($n=6$) (horizontal Φ_A , vertical Φ_B)

La figura 6.3 muestra la zona de U mínimo para $b=1.20$ y $R=0.79$. Se observó que la zona está definida por un conjunto de ángulos que se extiende desde $\Phi_A=119$ y $\Phi_B=100$ hasta $\Phi_A=\Phi_B=109$, poniendo en evidencia la existencia de una coordenada de reacción a lo largo de la cual es posible deformar una pc hacia una bpt sin apartarse de la zona donde la energía de repulsión es mínima. Esta zona es muy extendida y el límite se encuentra cerca de los valores $\Phi_A=116.5(6)$ y $\Phi_B=96(2)$ hallados experimentalmente. El acuerdo es pobre y puede ser conveniente introducir una extensión del método para el caso en que exista una simetría menor que la considerada anteriormente.

Un caso general puede observarse en la figura 6.4, donde el eje de orden 2 no existe y se han cambiado los nombres de los átomos respecto de la figura 6.1, colocando B al ligando unidentado para enfatizar que ABC son coplanares y de esta forma se elige un sistema de ejes para el cual $\Phi_A=\Phi_B=\Phi_C$.

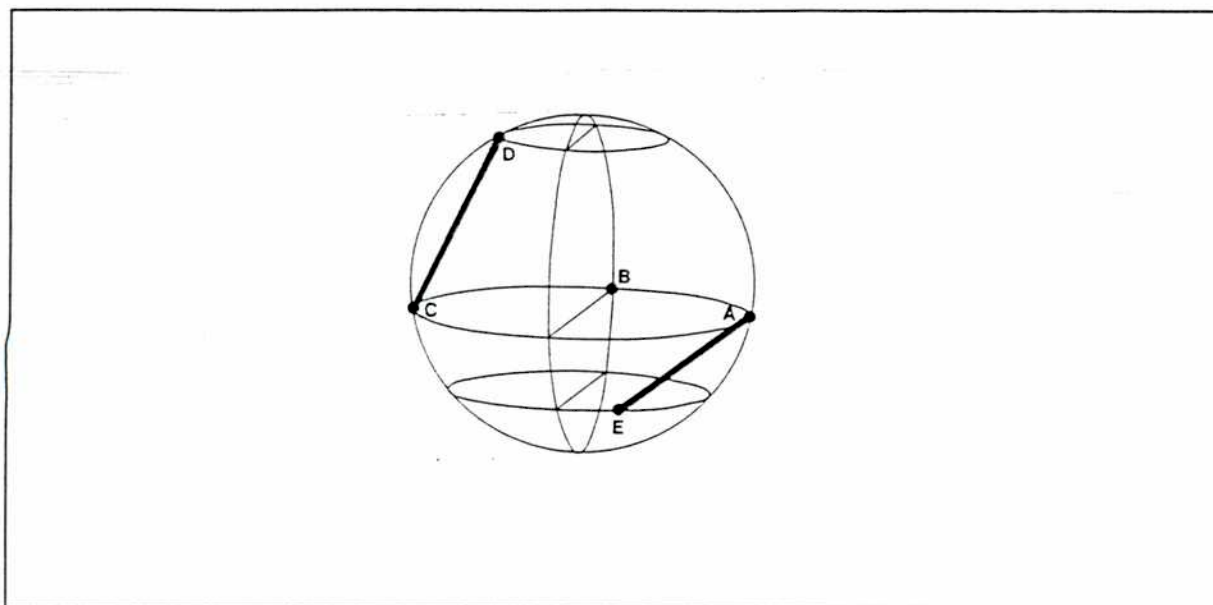


Figura 6.4: Esfera de coordinación considerando menor simetría.

La coordinación queda descrita completamente con cinco variables angulares y b . Estas variables son Φ_A , Φ_D , Φ_E , θ_A y θ_C , estas últimas dos son los ángulos formados por los átomos A y C respecto de B teniendo en cuenta que ABC determinan un círculo al cortar el plano que determina la esfera de coordinación. Los ángulos Φ son los que están determinados por la unión metal-átomo donador con la normal al plano ABC.

La proyección de la superficie de energía potencial sobre el plano $\Phi_D-\Phi_E$ se observa en la figura 6.5. Se encuentran marcados tres puntos correspondientes a tres mínimos A, B y C. El mínimo A se ubica en $\Phi_D=180^\circ-\Phi_E=20.3^\circ$ y $\Phi_A=90^\circ$. Este mínimo mantiene la condición de simetría del eje de orden 2 alrededor del ligando unidentado B y corresponde al movimiento a lo largo de una coordenada de reacción que estaba presente en el caso anterior, permitiendo deformar la pc en bpt sin mayores cambios energéticos. El movimiento a lo largo de esta coordenada de reacción es la llamada pseudo-rotación de Berry⁶⁶. Sin embargo,

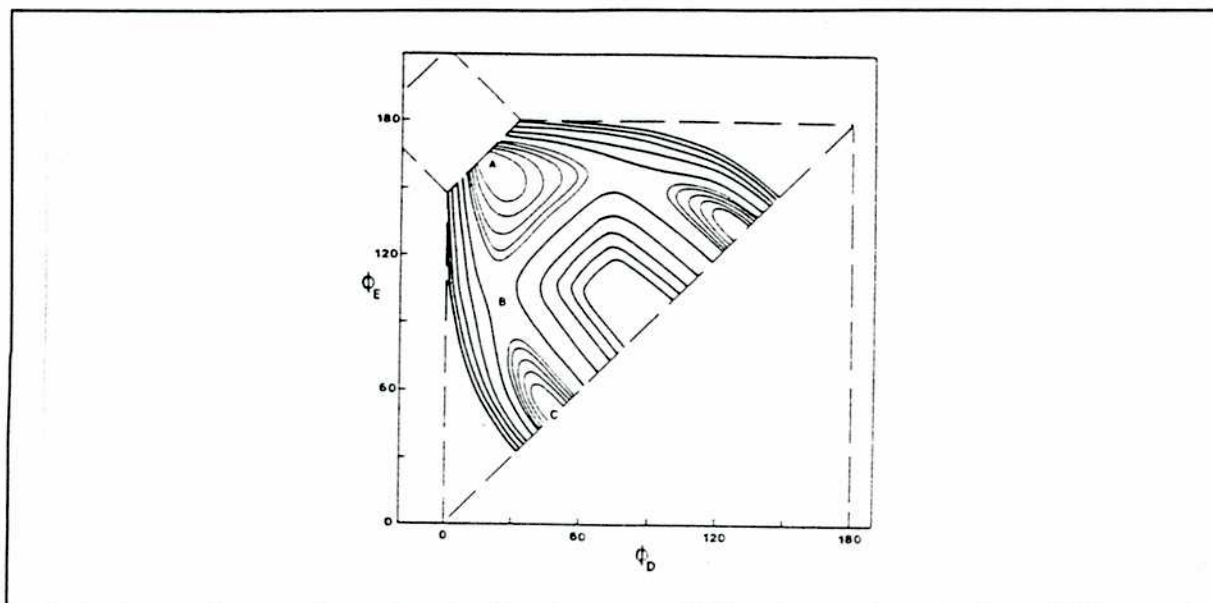


Figura 6.5: Proyección de la superficie de energía potencial sobre el plano $\Phi_D-\Phi_E$

la figura 6.5 muestra que también es posible distorsionar perdiendo el eje 2 hacia una pc distorsionada (mínimo B), poniendo en evidencia otra coordenada de reacción.

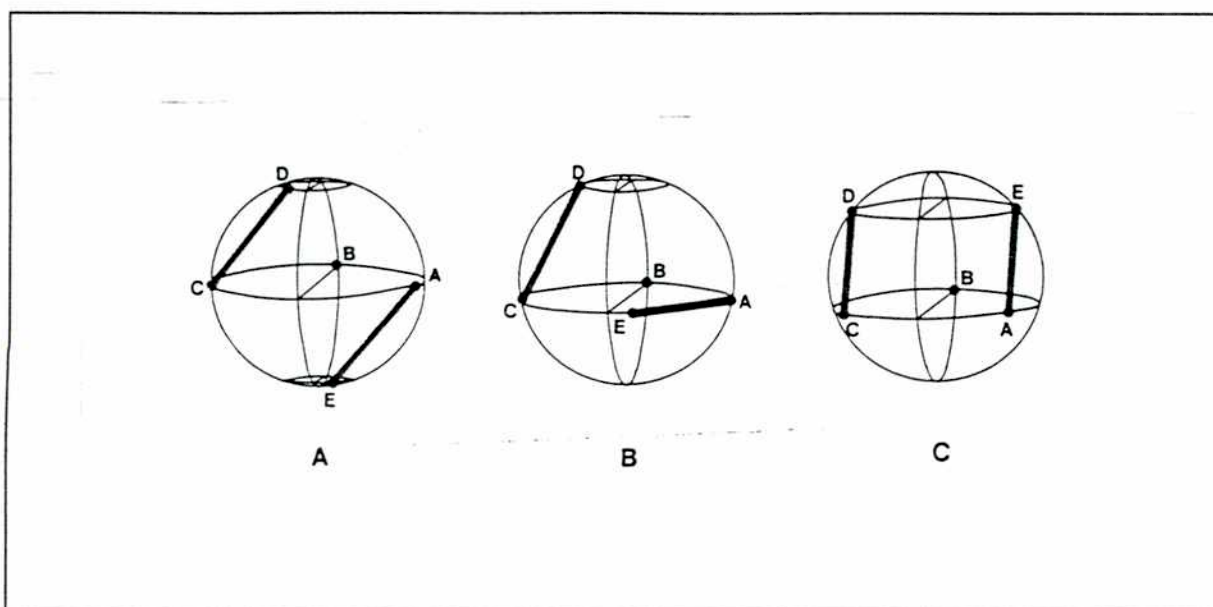


Figura 6.6: Estereoquímica correspondiente a los mínimos marcados como A B C en la figura 6.5

La figura 6.6 muestra la estereoquímica correspondiente a los mínimos marcados como A B C en la figura 6.5. Pasar del mínimo A al B y de B a C puede verse como una rotación del ligando AE alrededor de sí mismo.

Con esta última descripción la esfera de coordinación del compuesto 1 puede entenderse considerando S(22), N, S(11), S(12) y S(21) como los ligandos A, B, C, D y E respectivamente.

Los átomos S(11), S(22) y N determinan un plano del cual el Zn se aparta solamente $0.0011(2)\text{\AA}$ indicando que los cuatro son prácticamente coplanares y $\phi_A = \phi_B = \phi_C = 90^\circ$ y $\phi_E = 148.8^\circ$, $\phi_D = 30.6^\circ$ mostrando que se ubican casi sobre la línea $\phi_D = 180^\circ - \phi_E$ para $\phi_D \sim 30^\circ$ evidenciando que se conserva en promedio un eje 2 y que existe una pseudo-rotación de Berry en los ligandos.

Aplicando esta descripción al compuesto 3 y considerando S(31), S(11), S(22), S(21) y S(32) como A, B, C, D y E respectivamente se puede ver que $\phi_A = \phi_B = \phi_C \sim 93.2^\circ$ y $\phi_E = 153.1^\circ$,

$\phi_0=37.4^\circ$. Este complejo se encuentra en una situación estereoquímica como la que describe el mínimo B de la figura 6.5, mostrando que no cumple $\phi_0=180^\circ-\phi_t$.

De esta manera se han observado tres esferas diferentes para complejos pentacoordinados. La primera, en el compuesto 2, es bastante sencilla y se describe como una pc con una pequeña deformación bpt. La segunda, en el compuesto 1, muestra una pseudo-rotación de Berry, que es una posible coordenada de reacción a lo largo de la línea $\phi_0=180^\circ-\phi_t$ que particularmente conserva en promedio el eje de orden 2. La tercera, en el compuesto 3, presenta el desarrollo de una nueva coordenada de reacción que puede describirse como el giro radial de uno de los ligandos bidentados de la esfera de coordinación.

Las figuras 6.3 y 6.5 que muestran las superficies de energía de repulsión U, ponen en evidencia que es posible deformar una geometría como la observada para el compuesto 2 para alcanzar la descrita para el compuesto 1 con una pseudo-rotación de Berry y llegar finalmente a una geometría como la del compuesto 3 con una rotación radial de un ligante bidentado moviéndose a lo largo de estas dos coordenadas de reacción sin que esto implique cambios energéticos significativos. Pero el proceso de cambiar una estereoquímica como la del compuesto 3 para llegar a otra como la del compuesto 2 sin pasar por una intermedia como la del compuesto 1, debería requerir más energía.

6.3 Complejos de coordinación 6 con tres ligandos bidentados

Los cálculos de la energía de repulsión realizados por Kepert muestran que la estereoquímica correspondiente a un solo mínimo sobre cualquier superficie de energía potencial siempre contiene un eje 3.

La figura 6.7 muestra la estereoquímica de hexacoordinación donde A y D, B y E, C y F son pares de átomos donores pertenecientes cada par a un ligando bidentado. Los átomos donores A B C y D E F determinan una cara triangular superior e inferior respectivamente, perpendiculares al eje 3 que pasa por el centro de ambos triángulos y el metal.

La estereoquímica queda definida por el enlace normalizado b y el ángulo de rotación θ entre la cara triangular superior e inferior como se observa en la figura 6.7.

La coordinación octaédrica corresponde a un arreglo con $\theta=30^\circ$ y todos los lados del octaedro son de igual longitud cuando $b=2^{1/2}$. El prisma trigonal se obtiene con $\theta=0^\circ$.

A medida que el enlace normalizado de los ligandos bidentados disminuye, la energía mínima se mueve hacia valores angulares θ menores acompañado por un ensanchamiento en la vecindad del mínimo.

Para moléculas que no posean un eje 3 cristalográfico, el ángulo de rotación se calcula por una extensión sencilla del método consistente en definir dicha simetría en promedio:

$$\alpha = (\text{AMD} + \text{BME} + \text{CMF}) / 3$$

$$\gamma = (\text{AMB} + \text{BMC} + \text{AMC} + \text{DME} + \text{EMF} + \text{DMF}) / 6$$

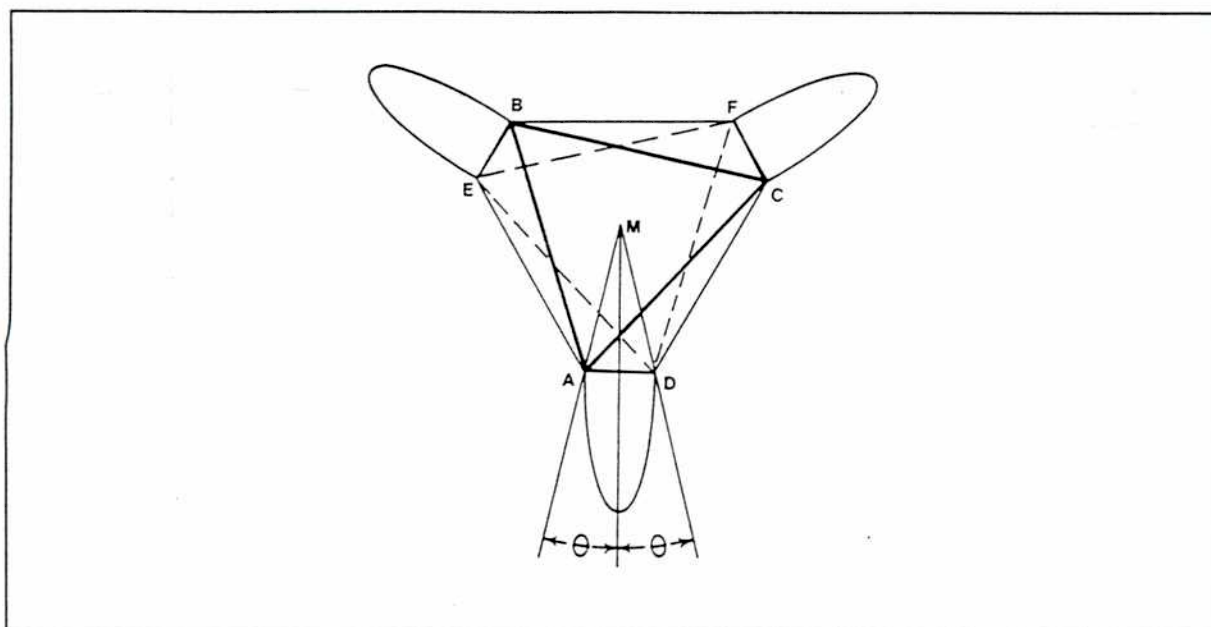


Figura 6.7: Estereoquímica de la hexacoordinación con tres ligandos bidentados.

$$b=2 \sin \alpha/2$$

$$\theta=\arcsin[\sqrt{3}/2 \{ \cos(\alpha/2)/\sin(\gamma/2) \}]$$

El acuerdo entre la teoría y los resultados experimentales es razonablemente satisfactorio y demuestra claramente que un octaedro regular no es generalmente esperable en compuestos con tres ligandos bidentados.

En el compuesto 4, hexacoordinado, los átomos S(11), S(21) y S(31) forman la cara triangular superior y los otros tres la inferior. La esfera de coordinación es bastante regular, con distancias S-S de 2.911(10)Å, 2.938(10)Å y 2.899(10)Å para los ligandos 1, 2 y 3, respectivamente.

El ligando 1 (xantato) evidencia una fuerte asimetría, con uniones S-Cd de 2.651(11) y 2.860(12), a pesar de lo cual es razonable pensar en una simetría promedio C_3 , dentro de la cual el valor calculado para b es de 1.08(3).

La figura 6.8 muestra el gráfico de U en función de θ , alcanzando el mínimo cerca de $\theta=14^\circ$, mientras que experimentalmente el ángulo es $\theta=13^\circ$ (1).

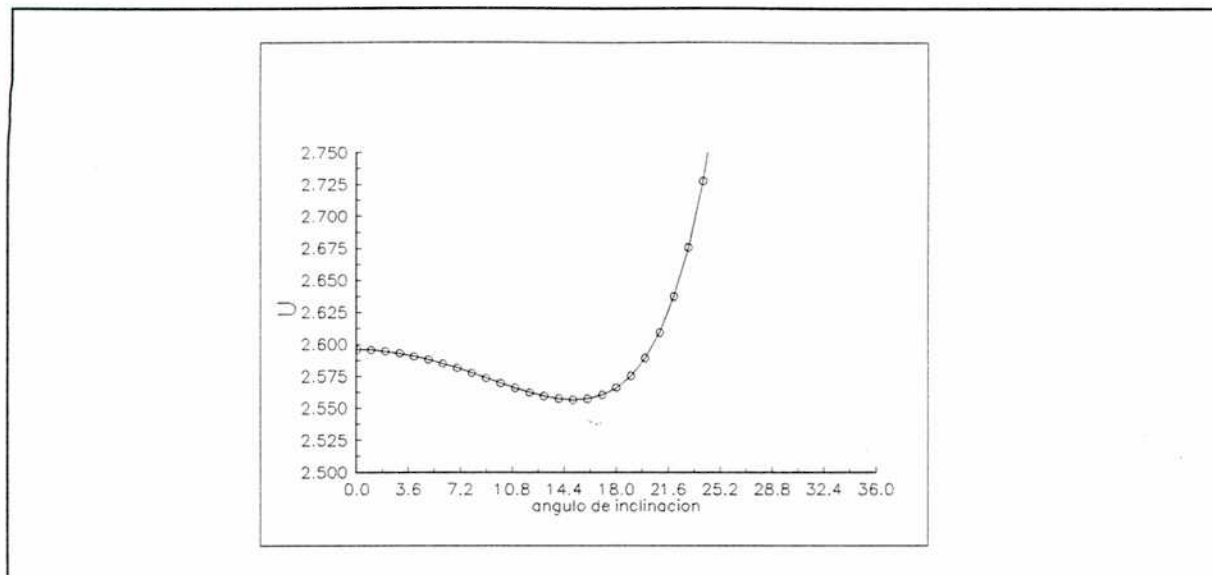


Figura 6.8: U en función de θ para $b=1.08$ ($n=6$)

La aplicación de este método al compuesto 5, que no posee ligandos bidentados, es trivial pues la geometría de la coordinación que minimiza la energía de repulsión U es un octaedro. En nuestro caso el octaedro está levemente distorsionado y la mayor distorsión se produce en los oxígenos de las aguas que determinan un ángulo O(W)-Cd-O(W) de 85.2° . El ión sulfato se inclina muy poco respecto de la vertical del plano formado por las aguas y el Cd, determinando un ángulo de 89.7° como se describió en el capítulo anterior. La causa principal que provoca estas leves distorsiones puede atribuirse a la presencia de puentes hidrógenos.

Con fines comparativos, se analizó la esfera de coordinación del compuesto $[\text{NMe}_4][\text{Cd}(\text{S}_2\text{P}(\text{OPr})_2)_3]$ que se ajusta mejor a las hipótesis establecidas por el método de Kepert. El anión posee una simetría cristalográfica de orden 3, el grupo espacial es R-3 con distancias S-S de $3.31(1)\text{Å}$ y Cd-S $2.777(7)\text{Å}$ y $2.658(7)\text{Å}$ la más corta y la más larga, respectivamente, calculándose un valor promedio de $b=1.22(3)$.

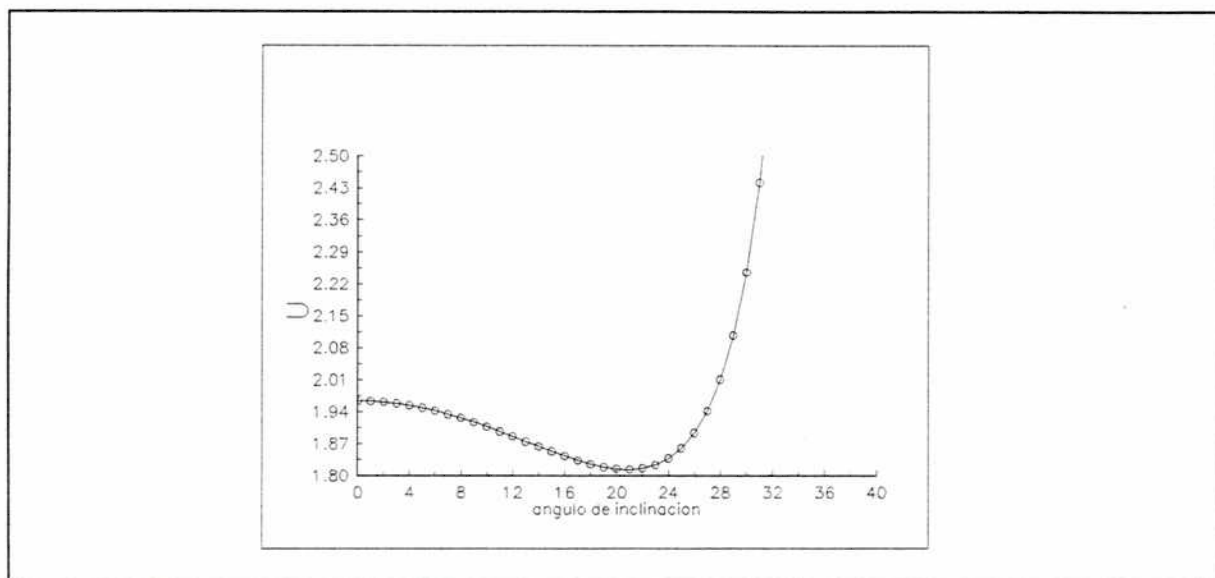


Figura 6.9: U en función de θ para $b=1.22$ ($n=6$)

El ángulo de rotación experimental es $\theta=21.5(7)^\circ$ y la figura 6.9 muestra la curva de U en función de θ , donde se observa que el ángulo de rotación teórico correspondiente al mínimo es $\theta=21^\circ$. En base al análisis presentado en este capítulo se concluyó que el método es adecuado para interpretar las distorsiones de las esferas de coordinación de los compuestos estudiados.

Capítulo 7

Estudios térmicos

7.1 Estudios termogravimétricos

Se estudiaron las descomposiciones térmicas de los compuestos $[\text{NBu}_4][\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2\text{S}_2\text{COEt}]$ y $[\text{NBu}_4][\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{S}_2\text{COEt}]$. Este último fue sintetizado y caracterizado por microanálisis, RMN de ^1H y espectroscopía infrarroja. De esta manera se intentó comparar las estabilidades y analizar los productos finales de descomposición.

Los compuestos no son volátiles y fueron descompuestos al aire con una velocidad de calentamiento de $5^\circ/\text{min}$ en la microbalanza termogravimétrica descrita en el capítulo 2.

El compuesto de Zn fue llevado a una temperatura máxima de 300°C para alcanzar su descomposición. Por otro lado fue necesario llegar a 400°C para descomponer completamente el compuesto de Cd, permaneciendo en dicha temperatura durante tres horas para verificar que el proceso se había completado.

Las figuras 7.1 y 7.2 muestran la descomposición térmica de los compuestos de Zn y de Cd, respectivamente. A la derecha se

encuentran las mediciones termogravimétricas (TGA), a la izquierda el análisis diferencial termogravimétrico (DTG). La escala de la izquierda muestra la temperatura en °C, en la parte superior se encuentra una escala de pérdida porcentual de masa para TGA y en la inferior una escala (en mg/seg) de pérdida diferencial para el DTG.

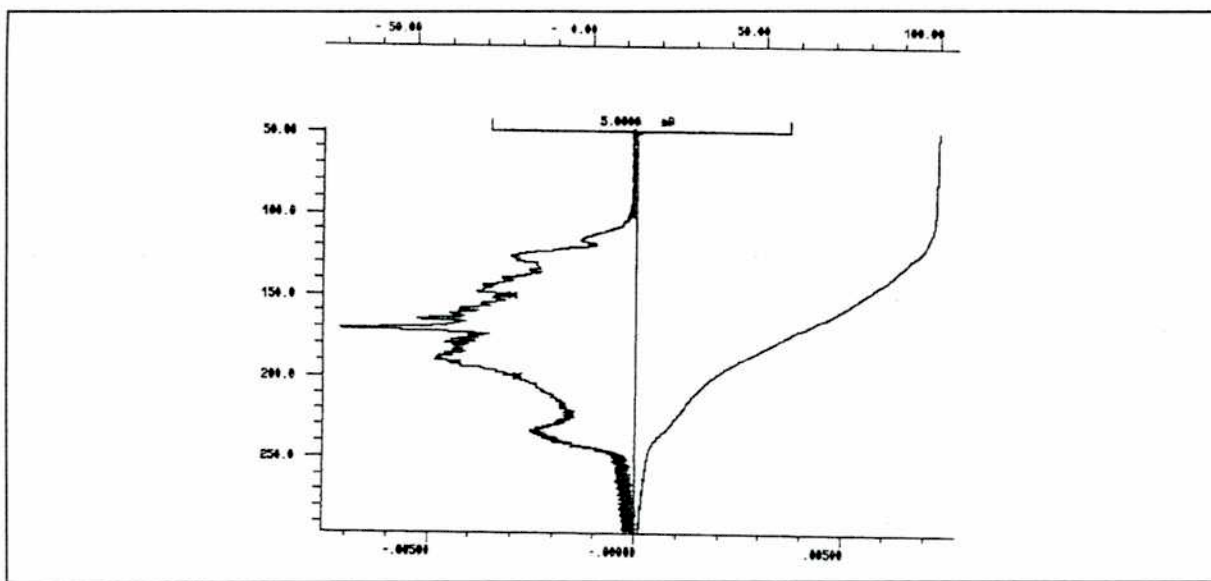


Figura 7.1: Descomposición térmica del compuesto de Zn. (Izquierda DTG, derecha TGA)

Las descomposiciones ocurrieron en varias etapas. Este efecto es más evidente al observar el DTG que muestra varios máximos a lo largo del proceso indicando los cambios en la pendiente de la curva TG.

Las temperaturas de inicio y finalización de pérdida de masa son 105(5)°C y 240(10)°C para el compuesto de Zn y 115(10)°C y 305(10)°C para el de Cd. Como resultado de comparar estas temperaturas, se infiere que el compuesto de Cd es más estable a la descomposición térmica que el de Zn.

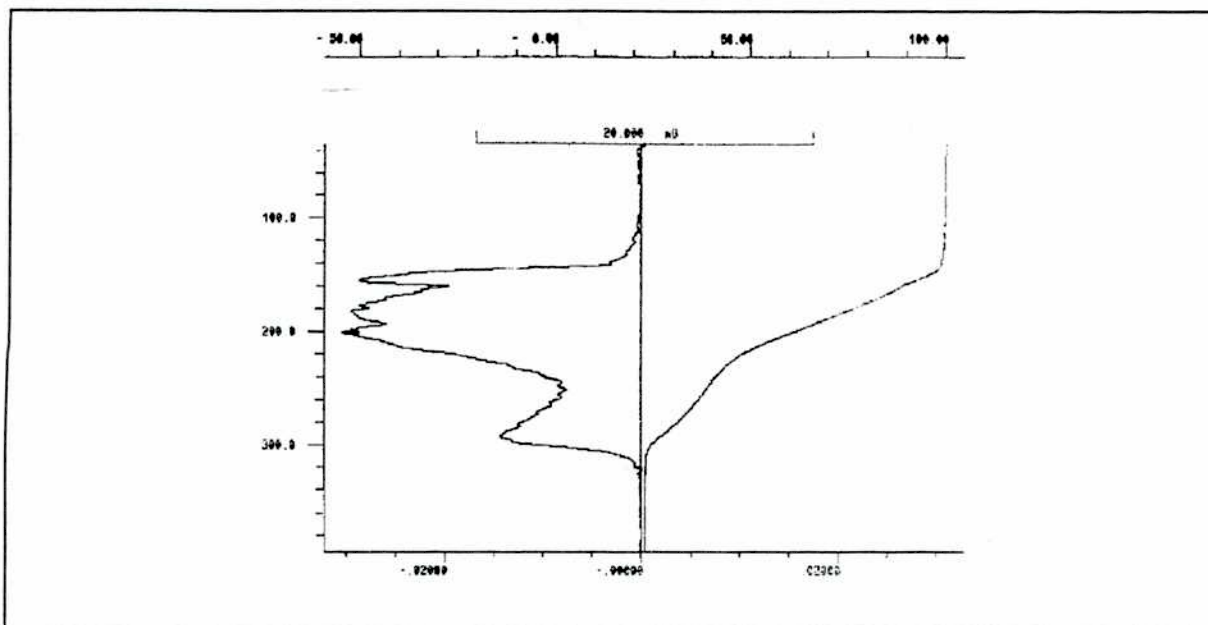


Figura 7.2: Descomposición térmica del compuesto de Cd.

Las pérdidas de masa porcentuales fueron 84(1)% y 77(1)% para los compuestos de Zn y Cd respectivamente. Suponiendo que las descomposiciones térmicas finalizan al llegar a los respectivos sulfuros, las pérdidas de masa porcentuales debieron haber sido 86% y 76% respectivamente.

Los materiales residuales fueron analizados por difracción de rayos X. El residuo de Zn presentó un gran fondo típico de un material amorfo, y no mostró reflexiones de Bragg. El compuesto de Cd también presentó un gran fondo de material amorfo sobre el cual apareció una pequeña señal de difracción de material cristalino cuyos máximos se correspondían satisfactoriamente con las reflexiones más intensas de los patrones de CdS en sus fases α y β . La tabla 7.1 muestra el listado de las reflexiones observadas comparadas con las de estos últimos.

Es de interés señalar que Osaka y Yamamoto⁶⁷ obtuvieron las formas cristalinas puras de las fases α y β del ZnS y CdS,

d (fase α)	d (fase β)	d(observado)
3.58		3.54
3.36	3.36	3.34
3.16		3.14
2.068		2.06
1.898	2.058	1.89
1.761	1.753	1.76

Tabla 7.1: Posiciones de las reflexiones observadas en la descomposición del compuesto 4 y las más intensas de los patrones de CdS en sus fases α y β .

respectivamente, por descomposición térmica de tiolatos bajo condiciones controladas. La obtención de los sulfuros a partir de tiolatos o ditionoácidos involucra la ruptura de uniones C-S en M-S-C que son más débiles que las C-O de los alcóxidos M-OR extensamente empleados en la obtención de óxidos puros.

Los sulfuros metálicos son difíciles de purificar y requieren alta temperatura (800°C o más), por lo tanto la posibilidad de obtenerlos a partir de compuestos fácilmente purificables y a temperaturas sensiblemente menores puede resultar muy atractiva.

El estudio termogravimétrico del compuesto 5 fue realizado también con una rampa térmica de 5°C/min, comenzando en 35°C y finalizando en 300°C.

Las mediciones preliminares mostraron comportamientos diferentes entre muestras de polvo cristalino y monocristales. En las figuras 7.3 y 7.4 se observa la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura para muestras de polvo y monocristal, respectivamente. Las figuras muestran el análisis diferencial del cual se determina con mayor claridad la temperatura de deshidratación.

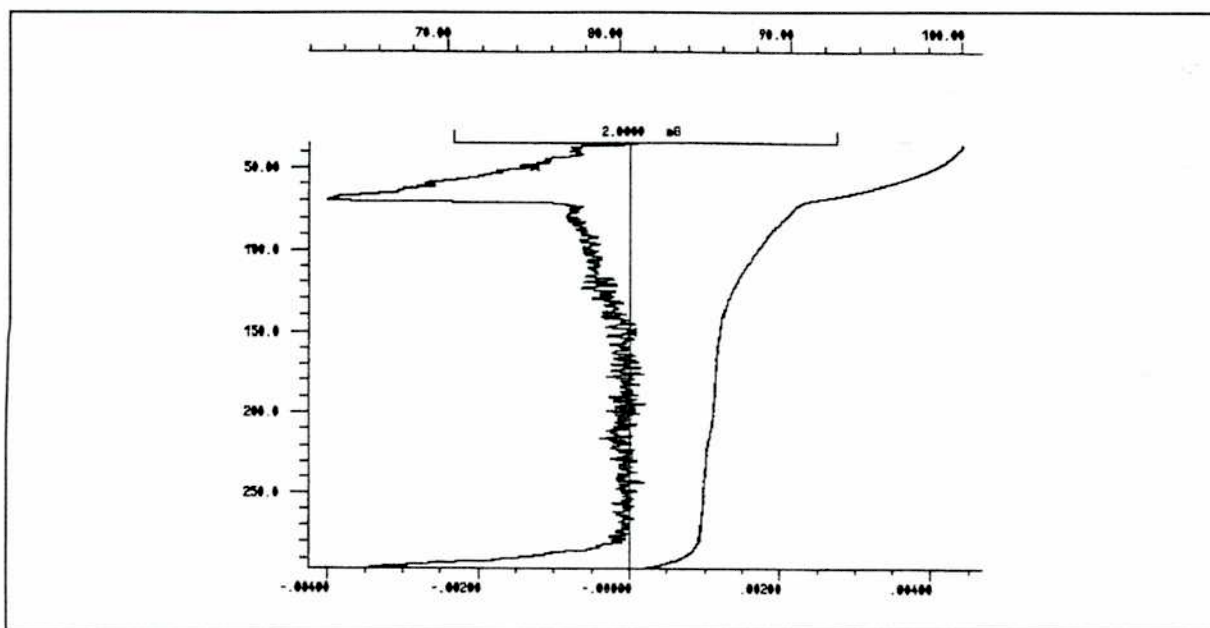


Figura 7.3: Deshidratación de polvo cristalino de la muestra 5.

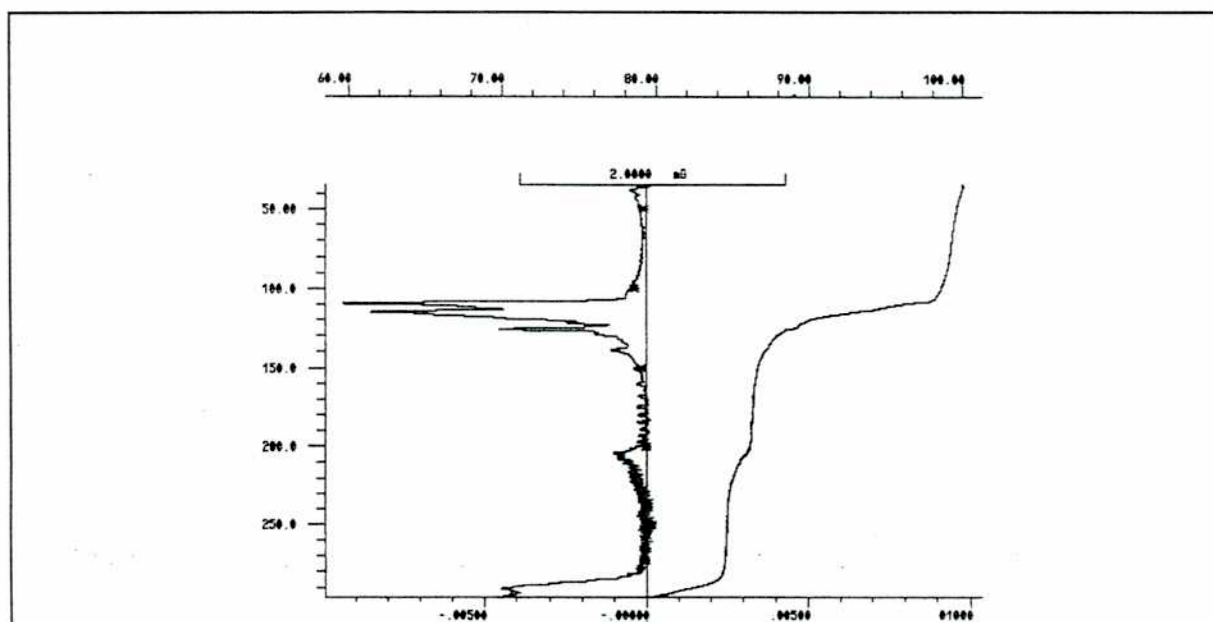


Figura 7.4: deshidratación de monocristal de la muestra 5.

El polvo inicia su deshidratación muy rápidamente en 41°C, alcanzando la máxima velocidad de pérdida de masa a 70°C. Hasta dicha temperatura la muestra pierde un 10% de masa. A partir de allí el proceso cambia bruscamente y se extiende hasta 132°C para

perder el 4% de masa restante. Teóricamente, la pérdida total de aguas representa un 14.4%, pues cada agua significa un 3.6% en peso.

La muestra monocristalina presenta una pérdida inicial muy pequeña del 0.6% que se extiende hasta 61°C. Esta pérdida puede atribuirse a la formación inicial del compuesto anhidro, principalmente sobre la superficie, que no aumenta mucho su volumen hasta llegar a una temperatura cercana a los 70°C. A partir de esta temperatura, la pérdida de masa es gradual hasta los 100°C donde comienza un proceso que alcanza la máxima velocidad de pérdida de agua a 110°C. Hasta esta temperatura el sistema perdió 10% de masa y se inicia un proceso que finaliza en 162°C completando un 14% de pérdida de peso.

La deshidratación es reversible. Luego de 48hs. en condiciones ambientales, la muestra recupera las cuatro moléculas de agua. Tanto el monocristal rehidratado como el polvo cristalino rehidratado responden ante una nueva deshidratación como un polvo cristalino (diagrama mostrado en figura 7.3).

7.2 *Espectroscopía Raman*

Con el fin de obtener información complementaria sobre el proceso de deshidratación del compuesto 5 se realizaron mediciones espectroscópicas Raman en función de la temperatura, y se analizaron las variaciones de intensidad, los desdoblamientos y los corrimientos de bandas que pudieran correlacionarse con modificaciones estructurales. El estudio se

focalizó en las bandas de los iones guanidonio y sulfatos que idealmente son triangulares planos y tetraédricos respectivamente.

El ión guanidonio debería poseer cuatro modos normales de vibración (v_1^g a v_4^g). De acuerdo a las posibles simetrías puntuales que puede admitir este ión las bandas mencionadas se descomponen de la siguiente forma:

Simetría de sitio	v_1^g	v_2^g	v_3^g	v_4^g
D_{3h}	$A_1'(R)$	$A_2''(I)$	$E'(I,R)$	$E'(I,R)$
D_3	$A_1(R)$	$A_2(I)$	$E(I,R)$	$E(I,R)$
C_{2v}	$A_1(I,R)$	$B_1(I,R)$	$A_1(I,R)+B_2(I,R)$	$A_1(I,R)+B_2(I,R)$
C_s	$A'(I,R)$	$A''(I,R)$	$A'(I,R)+A'(I,R)$	$A'(I,R)+B'(I,R)$

donde I y R indican que la vibración es activa infrarroja o Raman, respectivamente.

El ión sulfato también posee cuatro modos normales (v_1^s a v_4^s) a saber:

Simetría de sitio	v_1^s	v_2^s	v_3^s	v_4^s
T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(I,R)$	$F_2(I,R)$
C_{3v}	$A_1(I,R)$	$E(I,R)$	$A_1(I,R)+E(I,R)$	$A_1(I,R)+E(I,R)$
C_{2v}	$A_1(I,R)$	$A_1(I,R)+A_2(I,R)$	$A_1(I,R)+B_1(I,R)+B_2(I,R)$	$A_1(I,R)+B_1(I,R)+B_2(I,R)$

Nótese que para algunas simetrías se esperan desdoblamientos de algunas bandas.

Ante la dificultad de hallar en la literatura asignaciones confiables de las bandas características del ión guanidonio⁶⁸, se obtuvieron los espectros de algunas sales de modo de poder asignar las del compuesto en estudio.

Los compuestos elegidos a tal fin se encuentran en la tabla 7.2 donde además se indican las asignaciones de las bandas de interés, que en el caso del sulfato coinciden satisfactoriamente con las asignaciones dadas en la bibliografía⁶⁹.

		Número de ondas (cm ⁻¹)				
Gu ₂ SO ₄	107	450-455	530-550		975	1004
NiSO ₄		430,460		590-610	980	
[Gu] ₂ [Ni(SO ₄) ₂]	102	445	530	608		
[Gu] ₂ [Zn(SO ₄) ₂]	107	420	498,518	607,664	980	1000
[NH ₄] ₂ [Ni(SO ₄) ₂]		450		630	985	
[Gu] ₂ [Cd(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆]	107	446	530		986	1012
[Gu] ₂ [Cd(SO ₄) ₂]	106	419	494,518	606,638	967	1009
Asignación (Gu = Guanidonio)		v ₂ ^e	v ₄ ^g	v ₄ ^e	v ₁ ^e	v ₁ ^g

Tabla 7.2: Asignación de las bandas Raman.

Para los estudios térmicos se utilizaron muestras cristalinas cuyo tamaño era del orden de 5x2x1 mm³. Los cristales fueron pegados a una termocupla y la temperatura elevada con un sistema calefactor equipado con una resistencia alimentada a través de un transformador (220/12V) por un variador de voltaje (0-240V).

El compuesto fue calentado desde temperatura ambiente (25°C) hasta 100°C. La figura 7.5 muestra un esquema del comportamiento de las bandas observadas al variar la temperatura y la tabla 7.3 describe la misma información. Las flechas hacia arriba/abajo indican que la intensidad de una banda aumenta/disminuye al cambiar la temperatura.

La banda en 206cm⁻¹ podría ser asignada a modos Cd-OH₂, pues desaparecen al deshidratar y exhibe una intensidad aceptable para dichos modos. De la observación de la tabla 7.3 se infiere que

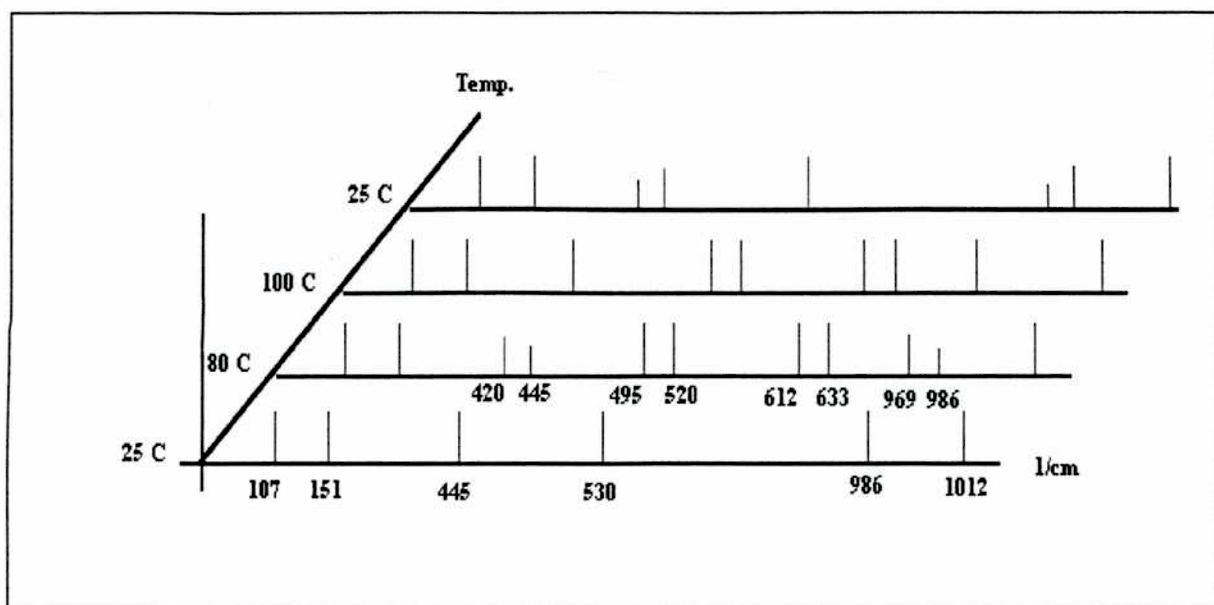


Figura 7.5: evolución de las bandas Raman con la temperatura.

T(°C)	25	80	100	25
v (cm ⁻¹)	107	106	106	106
	151	151	151	151
	206			206
v ₂ ^s	445	420↑ y 445↓	420	420↓ y 445↑
v ₄ ^g	530	495 y 520	495 y 520	530
v ₄ ^s		612 y 633	612 y 633	
v ₁ ^s	986	969↑ y 986↓	969	969↓ y 986↑
v ₁ ^g	1012	1012	1012	1012

Tabla 7.3: Modificación del espectro Raman con la temperatura.

la banda en 107cm⁻¹ puede asociarse al ión guanidonio, pues se encuentra en todos los compuestos que lo contienen y está ausente en el resto. En la fase hidratada, el guanidonio se encuentra bastante aislado, pudiendo considerarse una simetría cercana a D_{3h}. Al deshidratar se observa que la banda v₄ comienza a desdoblarse, lo que constituye un indicio de disminución de

simetría, en coincidencia con el modelo estructural refinado por el método de Rietveld.

En la fase hidratada, la simetría del ión sulfato se acerca a C_{3v} por ser unidentado, pero al deshidratar sólo se observa el desdoblamiento de la banda ν_1 que no provee información acerca del posible cambio de simetría del ión en la nueva fase.

Tanto la banda ν_1' como la ν_2' asignadas al sulfato se corren casi 20cm^{-1} hacia valores menores con el aumento de la temperatura. También a medida que la deshidratación avanza, las bandas de menor frecuencia comienzan a aumentar su intensidad a expensas de las otras (figura 7.5). Esta característica puede tomarse como evidencia de que la transformación tiene un frente que avanza a partir de un núcleo inicial que crece.

El corrimiento observado en las bandas ν_1' del compuesto hidratado y anhidro hizo posible realizar un estudio isotérmico del avance de la reacción (deshidratación) en función del tiempo.

El análisis del corrimiento observado en las bandas ν_1' del compuesto hidratado y anhidro permitió obtener información sobre la ley cinética que controla el proceso de deshidratación. Como es usual en este tipo de estudios se representó el grado de avance de la reacción α definida como el volumen del compuesto transformado (producto) a tiempo t sobre el volumen final del producto en función del tiempo reducido ($t_{0,}=(t-t_0)/(t_{0,}-t_0)$). Los valores de α se tomaron como la relación entre las intensidades de las bandas de 986cm^{-1} y 967cm^{-1} , suponiendo que la intensidad de dichas bandas es proporcional al volumen de cada una de las fases.

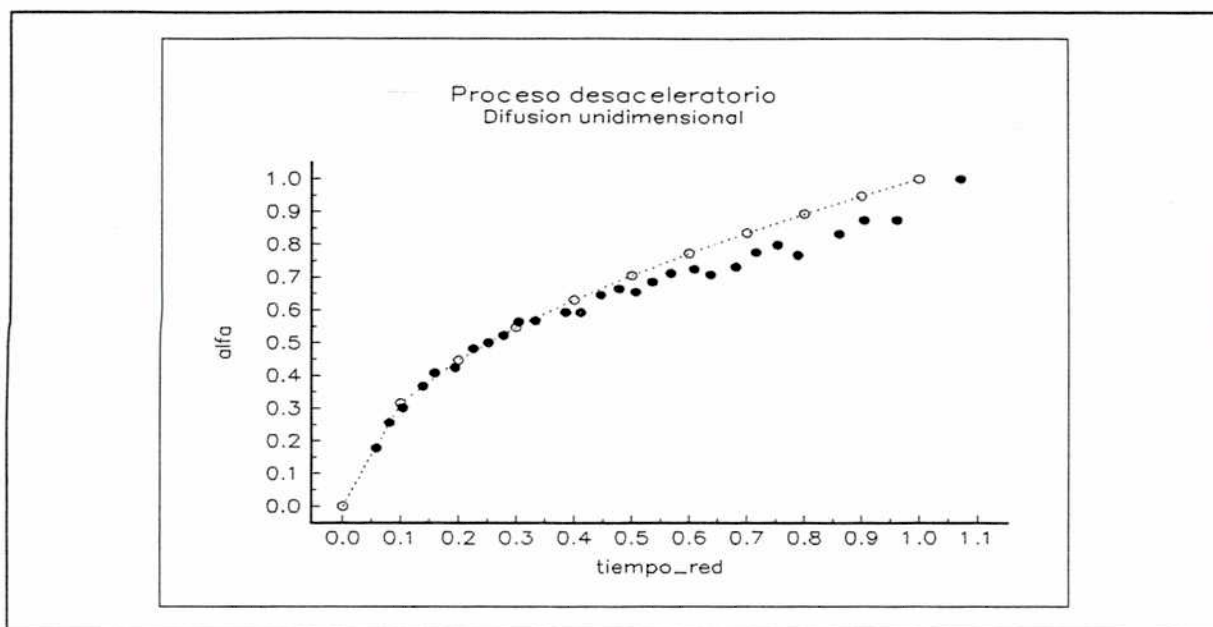


Figura 7.6: Evolución de la banda Raman ν_1^5 a $T=70^\circ\text{C}$.

En la figura 7.6 se representa α en función del tiempo a 70°C . El gráfico obtenido muestra que el proceso de deshidratación se desacelera y que responde a una ley de velocidad del tipo $\alpha^2=kt$. Los estudios cinéticos de deshidratación mostraron que este comportamiento corresponde a un proceso regulado por un mecanismo de difusión unidimensional⁷⁰.

En este tipo de procesos se considera que la deshidratación comienza en algunos sitios donde la reactividad local se encuentra aumentada, para avanzar progresivamente sobre el material no deshidratado definiendo una superficie denominada interfaz o pared de transición. Esta pared avanza y la velocidad de formación del compuesto anhidro resulta proporcional al área total de la interfaz presente.

Debido a que la posible formación de una barrera disminuye el contacto entre el material anhidro e hidratado, y que

posiblemente el grosor de dicha barrera aumente a medida que la reacción progresa, el proceso es del tipo desaceleratorio.

Cuando el área de interacción es constante y la disminución se debe sólo al aumento del grosor de la barrera, el comportamiento produce una "ley parabólica", donde el avance de la reacción toma la forma $\alpha^2=kt$ (difusión unidimensional).

Los resultados obtenidos, sugieren que el compuesto 5 puede ser adecuado para un estudio de la cinética de deshidratación.

Capítulo 8

Conclusiones

El estudio de los compuestos de coordinación de Zn(II) y Cd(II) con ligandos conteniendo O, N y S como átomos donores son interesantes pues pueden tomarse como modelos estructurales y/o funcionales de sitios activos presentes en una variedad de metaloproteínas que contienen dichos metales. En esta tesis se resolvieron las estructuras cristalinas y moleculares de seis nuevos compuestos de Zn y de Cd con esferas de coordinación ZnS₄N, ZnS₅, CdS₄N, CdS₆, CdO₄ y CdO₆ (compuestos 1, 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente). Entre éstos, la unidad mononuclear ZnS₅, propuesta como estado de transición en algunas reacciones catalíticas, no había sido descripta anteriormente en forma de un compuesto estable bien caracterizado.

El análisis estructural se realizó por medio de técnicas de difracción de rayos X en cristales únicos (compuestos 1 a 5) y en muestras en polvo empleando el método de Rietveld (compuesto 6). Los iones Zn(II) y Cd(II) de configuración electrónica d¹⁰

carecen del término de estabilización por campo cristalino y por lo tanto en estos casos la coordinación alrededor del átomo metálico queda determinada exclusivamente por factores electrostáticos y estereoquímicos impuestos por los ligandos. El formalismo desarrollado por Kepert para estos sistemas, permitió analizar de manera unificada dichas estructuras.

Para el caso de los compuestos pentacoordinados con núcleo MS₄X con dos ligandos sulfurados bidentados, los valores de los enlaces normalizados b definidos por Kepert mostraron valores promedios con alta dispersión, particularmente acentuada en los complejos de Zn. Las geometrías estimadas para esos valores se distribuyen a lo largo de varias posibles curvas de coordenadas de reacción que difieren escasamente en energía potencial, por lo que podría esperarse una fácil deformabilidad e interconvertibilidad entre las diferentes conformaciones. Los complejos pentacoordinados presentaron una coordinación regular en el compuesto 2 de cadmio (coordinación pc) y dos deformadas en los compuestos de cinc. El compuesto 1 se describe como una pc deformada hacia una bpt a lo largo de una pseudorotación de Berry y el compuesto 3 como un estado intermedio a lo largo de una segunda coordenada de reacción, ortogonal a la anterior.

El resultado más significativo de este trabajo es que han podido aislarse y caracterizarse varias estructuras pentacoordinadas distorsionadas, confirmando así la viabilidad de las hipótesis sobre la formación de estados intermedios pentacoordinados de fácil deformabilidad e interconvertibilidad

en algunos procesos catalíticos en los cuales intervienen complejos de estos metales, particularmente el cinc.

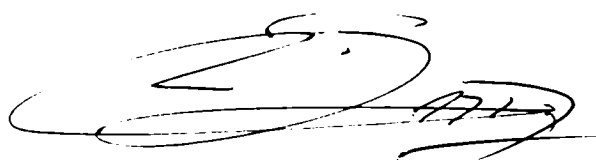
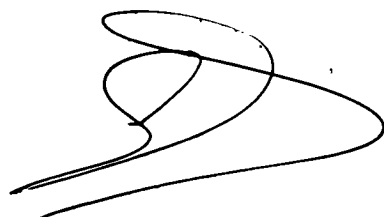
Otro resultado significativo de estos estudios estructurales surge al comparar los compuestos 3 y 4. El ditionxantato, ligando potencialmente mono- o -bidentado se adiciona a un núcleo ZnS_4 en forma monodentada dando lugar a un núcleo pentacoordinado, mientras que bajo iguales condiciones coordina en forma bidentada al núcleo CdS_4 , produciendo la unidad estable CdS_6 . La preferencia del Cd por las estructuras octaédricas puede atribuirse a su mayor radio iónico (1.09Å , para $NC=6$) en comparación con el correspondiente al $Zn(II)$ (0.82Å , $NC=5$). Esta diferencia de tamaño determina la mayor longitud de las uniones Cd-S y Cd-N, respecto de aquellas que involucran al $Zn(II)$ y que se analizan a lo largo de la tesis. Esta mayor tendencia, aquí comprobada, del $Cd(II)$ a formar compuestos con mayor número de coordinación que el $Zn(II)$ puede ser relevante en la interpretación de las diferentes actividades de metaloproteínas de Zn sustituidas por Cd.

En líneas generales se ha comprobado que comparativamente el Zn forma complejos con número de coordinación bajos y uniones fuertes, mientras que el Cd tiende a un mayor número de coordinación, en una esfera más regular y con uniones más débiles.

Las descomposiciones térmicas de los complejos de Zn y de Cd con ligandos sulfurados mostraron que a temperaturas

relativamente bajas se pueden obtener los sulfuros de ambos metales. Dado el gran interés industrial que reviste la obtención de estos sulfuros, el estudio de dichas reacciones constituye una interesante vía alternativa de preparación de depósitos de sulfuros cristalinos de cinc y de cadmio, a ser explorada.

Por otro lado, se ha aplicado satisfactoriamente el método de Rietveld para polvos a una temperatura de 110°C para refinar la estructura del compuesto 6, isomorfo con su análogo de Zn y obtenido por deshidratación del compuesto 5. Es de señalar, asimismo, que el estudio de los difractogramas de polvo ciclando el proceso de deshidratación permitió detectar la presencia de una segunda fase anhidra, para la que se pudo determinar el grupo espacial.



Bibliografia

1. Davidov A., "Theorie du solid", 1980, Editorial Mir, Moscú, Rusia.
2. Born M., Oppenheimer J. R., *Ann. Physik*, 1927, 84, 457.
3. Feil D., *Israel J. Chem.*, 1977, vol 16, 103.
4. Parrat L.G., Hempstead C.F., *Phys. Rev.*, 1953, 94, 1593.
5. Platt J.R., *Handb. Phys.*, 1961, 3772, 173.
6. Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864.
7. Kohn W., Shan L.J., *Phys. Rev A*, 1965, 140, 1133.
8. Cromer D.T., Waber J.T., *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1974, Vol IV, The Kynoch Press, Birmingham, Inglaterra.
9. Cromer D.T., *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1974, Vol IV, The Kynoch Press, Birmingham, Inglaterra.
10. B.T.M Willis, A.W. Pryor, "Thermal vibrations in Crystallography", Cambridge University Press, 1975.
11. Castellano E., Main P., *Acta Cryst. A*, 1985, 41, 156.
12. Willis B.T.M., Pryor A.W., *Thermal Vibrations in Crystallography*, 1977, Cambridge University Press, Inglaterra.
13. Harker D., Kasper J.S., *Acta Cryst.*, 1948, 1, 70.

14. Karle D., Hauptman H., *Acta Cryst.*, 1950, 3, 181.
15. Cochran W., *Acta Cryst.*, 1955, 8, 473.
16. Bricogne G., *Acta Cryst. A*, 1988, 44, 517.
17. Piro O. E., *Acta Cryst. A*, 1983, 39, 61.
18. Cruickshank D.W.J., *Acta Cryst.*, 1956, 9, 747.
19. Rietveld H.M., *Acta Cryst.*, 1967, 22, 151.
20. Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, 65.
21. Batterman B.W., Cole H., *Rev. Mod. Phys.*, 1964, 36, 381.
22. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, 1967, 23, 558.
23. Coppens P., Hamilton W.C., *Acta Cryst. A*, 1970, 26, 71.
24. Becker P.J., Coppens P., *Acta Cryst. A*, 1974, 30, 129.
25. Walker N., Stuart D., *Acta Cryst. A*, 1983, 39, 158.
26. Busing W.R., Levy H.A., *Acta Cryst.*, 1967, 22, 457.
27. U. W. Arndt, B. T. M. Willis, *Single Crystal Diffractometry*, Cambridge University Press (1966), 265.
28. Alexander, Smith, *Acta Cryst.*, 1962, 15, 983 y 1964, 17, 447.
29. Burbank, *Acta Cryst.*, 1964, 17, 434.
30. Prince R.H., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, England, 1987, Vol. 5, 925
31. Kato M., Ito T., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 504; y 1985, 24, 509.

32. Leboida L., Stec B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8511.
33. Kirchner C., Krebs B., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3569.
34. Pocker Y., Dets T.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2424.
35. Al Juaid S.S., Buttrus N.H., Eaborn C., Hitchcock P.B., Roberts A.T.L., Smith J.D., Sullivan A.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 908.
36. Harrison P.G., Bagley M.J., Kikabhai T., Killer F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 929.
37. Kimura E., Koika T., Toriumi K., *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 3687.
38. Mc.Mahon T.B., Heinis T., Nicol G., Horey J.K., Kebarle P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 7591.
39. Silverman D.N., Lindshog S., *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21,30.
40. Haffner P.H., Coleman J.E., *J. Biol. Chem.*, 1975, 250, 996.
41. Bertini I., Luchinat C., Messori L., Monnani R., Auld D.S., Riordan J.F., *Biochemistry*, 1988, 27, 8318.
42. Monzingo A.F., Matthews B.W., *Biochemistry*, 1984, 23, 5724.
43. Corwin D.T., Fiker R., Koch S.A., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3079.
44. Geissner C., Jacob O., *J. Comput-Aided Mol. Design*, 1989, 3, 23.
45. Liang J., Lipscomb W., *Biochemistry*, 1988, 28, 9724.
46. Reynolds J.C.L., Cooke K.F., Northrup S.H., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 985.
47. Bertini I., Luchinat C., Rosi M., Sgamellotti A., Tarantelli F., *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 1460.

48. Sola, lledos, Duram, Bertran, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 2523.
49. Brown R.S., Huguet J., Curtis N.J., **Models for Zn(II) Binding in Enzymes**, in *Metal Ions in Biological Systems*, Siegel J., Ed: Marcel Dekker, New York, 1983, Vol. 15.
50. Trofinenko S., Calabrese J. C., Thompson J. C., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1507.
51. R. Baggio, A. Frigerio, E.B. Halac, D. Vega, M. Perec, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 549.
52. R. Baggio, A. Frigerio, E.B. Halac, D. Vega, M. Perec, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1887.
53. Morimoto C.N., Lingafelter E.C., *Acta Cryst. B*, 1970, 26, 335.
54. Sakthivel A., Young R.A., **DBWS-9006PC**, Programa de análisis de diagramas de polvo de Rayos X y Neutrones, Atlanta, U.S.A.
55. H. Montgomery, R.V. Chatain, J.J. Natt, A.M. Witkowska, E.C. Lingafelter, *Acta Cryst.*, (1967) 22, 775.
56. Powder Diffraction File, ficha N° 22-503; Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25,8 5(1970).
57. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Van Rijn J., Verschoor G.C.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349.
58. K.A. Fraser and M.M. Harding, *Acta Cryst.*, 1967, 22, 75.
59. Orpen A.G., Brammer L., Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Taylor R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, S1.
60. McCleverty J.A., Gill S., Kowalsky S.Z., Bailey N.A., Adams H., Lumbard K.W., Murphy M.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 493.
61. Hoskins B.F., Kelly B.P., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1972, 8, 875.

62. Gillespie G., *J. Chem. Soc.*, 1963, 4672.
63. Gillespie G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2234.
64. Keppert D.L., *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 23, Ed.: S.J. Lippard, 1977, John Wiley & Sons.
65. Favas M.C., Keppert D.L., *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 27, Ed.: S.J. Lippard, 1980, John Wiley & Sons.
66. Berry R.S., *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 933.
67. Osaka K., Yamamoto T., *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 10, 2328.
68. Fuchs J., Foederich R., Pickard J., *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, 1982, 37 B(5), 587.
69. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc. 1986.
70. Heide K., Holand W., Golker H., Seyfarth K., Muller B., Sauer R., *Thermochimica Acta*, 1975, 13, 365.