



UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

## **Tesis Doctoral**

**Compuestos de coordinación derivados de pirazol,  
3,5-dimetilpirazol y 2-tiazolina e iones de  
metales del bloque d**

Rosario Pedrero Marín



UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA  
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

**Compuestos de coordinación derivados de pirazol,  
3,5-dimetilpirazol y 2-tiazolina e iones de  
metales del bloque d**

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en  
Ciencias Químicas

por

Rosario Pedrero Marín

Los Directores de la Tesis Doctoral

Dr. D. Álvaro Bernalte García

Dr. D. Francisco Luna Giles



**DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA ORGÁNICA  
E INORGÁNICA**

Campus Universitario  
Avda. de Elvas, s/n  
06071-BADAJOS  
Tf. +34-924-289300 y 289395

ÁLVARO BERNALTE GARCÍA Y FRANCISCO LUNA GILES, Catedrático de Universidad y Profesor Titular de Universidad, respectivamente, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura,

INFORMAN:

Que el trabajo de investigación que se expone en la presente Memoria, titulada "*Compuestos de coordinación derivados de pirazol, 3,5-dimetilpirazol y 2-tiazolina e iones de metales del bloque d*", que presenta D<sup>a</sup>. Rosario Pedrero Marín, se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura bajo nuestra dirección, y

AUTORIZAN

su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor.

Y para que así conste, firman el presente conjuntamente en Badajoz a seis de septiembre de dos mil diez

Álvaro Bernalte García

Francisco Luna Giles

Deseo expresar mi gratitud:

A los profesores D. Álvaro Bernalte García y D. Francisco Luna Giles, por su acertada dirección, consejo y dedicación, así como al profesor D. Fernando Barros García, por su estímulo y ayuda en la realización de esta Tesis Doctoral.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura.

Al profesor D. Francisco Javier Higes Rolando, cuyo recuerdo permanece, tanto en lo personal como en lo profesional, en todos los que le conocimos.

A todas las personas que de alguna forma me ayudaron.

***Edita: Universidad de Extremadura  
Servicio de Publicaciones***

Caldereros 2. Planta 3ª  
Cáceres 10071  
Correo e.: [publicac@unex.es](mailto:publicac@unex.es)  
<http://www.unex.es/publicaciones>

*A mi familia*

# ÍNDICE

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	14
<b>1.1. Los compuestos de coordinación</b> .....	14
<b>1.2. Aplicaciones de los compuestos de coordinación</b> .....	18
<b>1.3. Ligandos</b> .....	22
<b>1.4. Pirazoles</b> .....	23
1.4.1. Estructura, propiedades y aplicaciones .....	23
1.4.2. Compuestos de coordinación .....	26
<b>1.5. Tiazolinas</b> .....	29
1.5.1. Estructura, propiedades y aplicaciones .....	29
1.5.2. Compuestos de coordinación .....	33
<b>1.6. Interés biológico de los iones metálicos</b> .....	38
1.6.1. Importancia biológica del cobalto .....	39
1.6.2. Importancia biológica del níquel .....	41
1.6.3. Importancia biológica del cobre .....	42
1.6.4. Importancia biológica del cinc .....	45
1.6.5. Metales y compuestos tóxicos. Toxicidad del cadmio .....	46
<b>1.7. Objeto del trabajo</b> .....	48
<b>1.8. Bibliografía</b> .....	50
<b>CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES</b> .....	60
<b>2.1. Síntesis de los ligandos</b> .....	60
2.1.1. Síntesis del precursor 2-cloroetilisotiocianato .....	60
2.1.2. Síntesis de 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) .....	60
2.1.3. Síntesis de 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn) .....	61
<b>2.2. Caracterización de los ligandos</b> .....	62
2.2.1. Análisis elemental .....	62
2.2.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	62
2.2.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	62
2.2.4. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible .....	63

2.2.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ ...	63
<b>2.3. Síntesis y caracterización de las fases sólidas obtenidas a partir de los sistemas M(II)/PiTn y M(II)/DMPiTn</b> .....	63
2.3.1. Síntesis de las fases sólidas a partir de los sistemas M(II)/PiTn	63
2.3.2. Síntesis de las fases sólidas a partir de los sistemas M(II)/DMPiTn .....	65
2.3.3. Análisis elemental .....	66
2.3.4. Difracción de rayos X de monocristal .....	66
2.3.5. Espectroscopia electrónica .....	67
2.3.6. Medidas de susceptibilidad magnética .....	68
2.3.7. Espectroscopia de resonancia de espín electrónico (RSE) .....	68
2.3.8. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	68
<b>2.4. Pruebas biológicas</b> .....	69
2.4.1. Actividad antimicrobiana .....	69
2.4.1.1. Preparación de los potenciales compuestos antimicrobianos .....	70
2.4.1.2. Preparación del cultivo y del inóculo microbiano .....	70
2.4.1.3. Incubación y lectura de resultados .....	71
2.4.1.4. Estudio de la sensibilidad de los microorganismos frente a los compuestos .....	71
<b>2.5. Reactivos y otros materiales utilizados</b> .....	71
<b>2.6. Bibliografía</b> .....	73
<b>CAPÍTULO III. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS</b> .....	75
<b>3.1. Análisis elemental</b> .....	75
<b>3.2. Difracción de rayos X de monocristal</b> .....	75
<b>3.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo</b> .....	82
<b>3.4. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible</b> .....	94
<b>3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <math>^1\text{H}</math> y <math>^{13}\text{C}</math></b> .....	97
<b>3.6. Bibliografía</b> .....	108

<b>CAPÍTULO IV. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Co(II)/PiTn y Co(II)/DMPiTn</b> .....	111
<b>4.1. Sistemas CoCl<sub>2</sub>/PiTn y CoCl<sub>2</sub>/DMPiTn</b> .....	111
4.1.1. Análisis elemental .....	111
4.1.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	112
4.1.2.1. <i>trans</i> -[CoCl <sub>2</sub> (PiTn) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O y <i>cis</i> -[CoCl(H <sub>2</sub> O)(DMPiTn) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O .....	112
4.1.2.2. [CoCl <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Co(PiTn) <sub>2</sub> ] y [CoCl <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Co(DMPiTn) <sub>2</sub> ] .....	120
4.1.2.3. <i>trans</i> -[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PiTn) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	130
4.1.2.4. [Co(DMPiTn) <sub>3</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ] .....	132
4.1.3. Espectroscopia electrónica .....	136
4.1.3.1. <i>trans</i> -[CoCl <sub>2</sub> (PiTn) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O y <i>cis</i> -[CoCl(H <sub>2</sub> O)(DMPiTn) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O .....	138
4.1.3.2. [CoCl <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Co(PiTn) <sub>2</sub> ] y [CoCl <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Co(DMPiTn) <sub>2</sub> ] .....	144
4.1.3.3. <i>trans</i> -[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PiTn) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> y <i>cis</i> -[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DMPiTn) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	148
4.1.3.4. [Co(DMPiTn) <sub>3</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ] .....	151
4.1.4. Estudio del comportamiento magnético .....	155
4.1.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	162
4.1.6. Propuesta de mecanismo de reacción .....	176
<b>4.2. Sistemas Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn</b> .....	189
4.2.1. Análisis elemental .....	189
4.2.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	189
4.2.3. Espectroscopia electrónica .....	198
4.2.4. Estudio del comportamiento magnético .....	201
4.2.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	202
<b>4.3. Bibliografía</b> .....	211

**CAPÍTULO V. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE  
LOS SISTEMAS Ni(II)/PiTn..... 217**

<b>5.1. Sistema NiCl<sub>2</sub>/PiTn.....</b>	<b>217</b>
5.1.1. Análisis elemental .....	217
5.1.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	217
5.1.3. Espectroscopia electrónica .....	222
5.1.4. Estudio del comportamiento magnético .....	227
5.1.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	227
<b>5.2. Sistema Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn.....</b>	<b>232</b>
5.2.1. Análisis elemental .....	232
5.2.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	232
5.2.3. Espectroscopia electrónica .....	235
5.2.4. Estudio del comportamiento magnético .....	237
5.2.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	238
<b>5.3. Bibliografía.....</b>	<b>241</b>

**CAPÍTULO VI. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE  
LOS SISTEMAS Cu(II)/PiTn y Cu(II)/DMPiTn ..... 244**

<b>6.1. Sistemas CuCl<sub>2</sub>/PiTn y CuCl<sub>2</sub>/DMPiTn.....</b>	<b>244</b>
6.1.1. Análisis elemental .....	244
6.1.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	244
6.1.3. Espectroscopia electrónica .....	252
6.1.4. Estudio del comportamiento magnético .....	256
6.1.5. Resonancia de espín electrónico.....	261
6.1.6. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	270
<b>6.2. Sistemas Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn.....</b>	<b>272</b>
6.2.1. Análisis elemental .....	272
6.2.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	273
6.2.3. Espectroscopia electrónica .....	279
6.2.4. Estudio del comportamiento magnético .....	281
6.2.5. Resonancia de espín electrónico.....	285

6.2.6. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	289
<b>6.3. Bibliografía.....</b>	<b>293</b>
<b>CAPÍTULO VII. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Zn(II)/PiTn y Zn(II)/DMPiTn.....</b>	<b>299</b>
<b>7.1. Sistemas ZnCl<sub>2</sub>/PiTn y ZnCl<sub>2</sub>/DMPiTn .....</b>	<b>299</b>
7.1.1. Análisis elemental .....	299
7.1.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	299
7.1.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	311
7.1.4. Propuesta de mecanismo .....	315
<b>7.2. Sistemas Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn .....</b>	<b>317</b>
7.2.1. Análisis elemental .....	317
7.2.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	317
7.2.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	327
<b>7.3. Bibliografía.....</b>	<b>331</b>
<b>CAPÍTULO VIII. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Cd(II)/PiTn y Cd(II)/DMPiTn.....</b>	<b>334</b>
<b>8.1. Sistemas CdCl<sub>2</sub>/PiTn y CdCl<sub>2</sub>/DMPiTn.....</b>	<b>334</b>
8.1.1. Análisis elemental .....	334
8.1.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	334
8.1.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	344
<b>8.2. Sistemas Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn.....</b>	<b>347</b>
8.2.1. Análisis elemental .....	347
8.2.2. Difracción de rayos X de monocristal .....	347
8.2.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo .....	348
<b>8.3. Bibliografía.....</b>	<b>362</b>
<b>CAPÍTULO IX. PRUEBAS BIOLÓGICAS .....</b>	<b>365</b>
<b>9.1. Actividad antimicrobiana .....</b>	<b>365</b>
<b>9.2. Bibliografía.....</b>	<b>368</b>

<b>CONCLUSIONES</b>	.....	369
---------------------	-------	-----

**Capítulo I**  
**INTRODUCCIÓN**

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Los compuestos de coordinación

La Química de Coordinación tiene como objeto el estudio de los compuestos químicos (complejos) en los que un átomo o ion central, que generalmente es un metal, se encuentra rodeado y unido a un grupo de moléculas, átomos o iones denominados ligandos. Esta definición es muy amplia e incluye un gran número de sustancias tradicionalmente no consideradas como complejos.

La Química de Coordinación tiene importancia en sí misma, tanto por lo referente a los aspectos teóricos de enlace y la preparación de numerosos compuestos de interés práctico, como por su inestimable contribución al desarrollo de otras parcelas de la Química. Actualmente constituye uno de los campos más importantes de la Química Inorgánica, no sólo por su amplitud y complejidad, sino por el gran volumen de investigación que se le está dedicando. Esto ha conducido a la constatación del papel tan crucial que desempeñan ciertos compuestos de coordinación en procesos biológicos de interés, lo cual ha originado la denominada Química Bioinorgánica.

Los compuestos de coordinación han planteado problemas difíciles para el químico inorgánico. En sus inicios, estos compuestos resultaban sustancias insólitas (de ahí el nombre de complejos) que parecían desafiar las reglas comunes de la valencia. Probablemente, el primer compuesto de coordinación conocido es el rojo de alizarina, pigmento utilizado como colorante por los antiguos persas y egipcios, que es mencionado por Herodoto en el 450 a.C. En el siglo XVI Libavius menciona la formación del compuesto formulado hoy como  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , al añadir al bronce una disolución saturada de hidróxido de calcio que contenía cloruro de amonio.

Al principio del siglo XVII, Diesbach sintetiza el azul de Prusia, de fórmula  $[\text{KCN}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_2\cdot\text{Fe}(\text{CN})_3]$ , cuya estructura no pudo ser caracterizada hasta el año 1970. No obstante, se suele tomar como primer compuesto de coordinación sintetizado el tricloruro de hexammincobalto(III) descubierto por Tassaert (1798) que fue el primero en notar la peculiaridad de esta especie y darse cuenta de que tenía algo nuevo [1].

En el siglo XIX se inició el estudio de los compuestos de coordinación, en el sentido actual de este término, con los trabajos de Alfred Werner y de Sophus Mads Jørgensen, los cuales mantuvieron importantes diferencias en la interpretación de los hechos experimentales. Alfred Werner intuyó de forma más clara el fenómeno de la coordinación y en 1893 elaboró la teoría que constituyó la base conceptual para la comprensión de las especies complejas. Su aportación fue reconocida hasta el extremo de ser el primer químico inorgánico al que se otorgó el premio Nobel de Química, en 1913. Werner postuló que un complejo consistía en una especie química  $MLL'L'$ ... en la cual M era un átomo o ion metálico al que denominó átomo central y L, L'... eran moléculas neutras o iones negativos a los que llamó ligandos y los cuales se situaban alrededor del átomo central en un número determinado (índice de coordinación) y con una orientación espacial concreta. Esta idea central de la teoría de Werner ha permanecido inalterada hasta nuestros días y constituye el pilar base de la Teoría de la Coordinación [2]. Originalmente Werner habló de valencias primarias y secundarias del átomo central, las cuales debían ser satisfechas en su totalidad y que en cierta forma equivaldrían a los conceptos modernos de estado de oxidación e índice de coordinación. Las contribuciones de este investigador no se redujeron a las ya citadas sino que, además, puso a punto una serie de métodos basados en medidas de las propiedades físicas (conductividad, por ejemplo) y en el estudio de reacciones químicas que le permitieron determinar cuáles eran los iones constituyentes, la estequiometría del complejo y la disposición o geometría espacial del mismo. Sin embargo, la laguna más importante de la teoría de Werner radica en que no aventuró nada sobre la naturaleza del enlace.

El gran impulso en la Química de la Coordinación se inicia casi sesenta años después de que Werner enunciara su teoría, ya que es a partir del año 1950 cuando la Química de los Compuestos de Coordinación de los elementos de transición se desarrolla de una forma espectacular, llegando a constituir la línea de trabajo más prolífica dentro de la síntesis inorgánica. Este auge, que limitó en gran medida el progreso de la Química de los elementos representativos, continúa en gran parte en la

actualidad, aunque las investigaciones sobre los compuestos de los elementos representativos han avanzado considerablemente en los últimos años [3].

Las causas del desarrollo y del gran impulso de la Química de la Coordinación hay que buscarlas tanto en los avances realizados en el campo teórico, como en los métodos de síntesis y en el campo de las aplicaciones de los compuestos de coordinación.

En lo que se refiere al campo teórico, los trabajos realizados por diversos investigadores han permitido establecer diferentes teorías, encaminadas todas ellas a resolver problemas relacionados con la estructura, la naturaleza del enlace y la estabilidad de los compuestos de coordinación, permitiendo así explicar la naturaleza del enlace en los mismos, superando la vieja laguna de la teoría de Werner. En este sentido, el mayor avance viene marcado por la introducción de la teoría del campo de los ligandos, que incluye a su vez la teoría del campo cristalino y aspectos mecánico-ondulatorios que permiten describir, mediante enlaces policéntricos, las uniones metal-ligando.

En cuanto a los métodos de síntesis, estos se han visto sustancialmente ampliados y mejorados como consecuencia de la utilización de disolventes no acuosos, de equipos criogénicos, de alto vacío, de altas presiones, etc. Todo ello, unido a la aplicación de distintos métodos de purificación, como extracción, cromatografía en capa fina y en columna, cambio iónico, sublimación a vacío, etc, ha permitido la síntesis de especies complejas cuya obtención no hubiera podido realizarse de no contar con tales medios.

Por otra parte, el desarrollo de numerosos métodos experimentales, con fundamento muy distinto, ha permitido el estudio específico de determinados aspectos relacionados con la formación de los complejos, su estequiometría, estabilidad, estructura y propiedades. A tal fin, se emplean actualmente técnicas espectrofotométricas, ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas, de difracción, etc. [4].

Las propiedades de los complejos dependerán tanto de las características del ion metálico central como de la naturaleza de los ligandos. A su vez, el comportamiento del ion metálico en el proceso de formación de una especie compleja viene determinado fundamentalmente por su carga, tamaño y configuración electrónica de la capa de valencia. Como es bien sabido, los efectos de la carga y el tamaño del ion central actúan en forma complementaria. Cuanto mayor es la relación  $Z/r^2$  tanto más estable suele ser, en general, la especie compleja formada. Por otra parte, el número atómico y la configuración electrónica de la capa de valencia del ion metálico central condicionarán en gran medida el valor del número de coordinación y la fortaleza del enlace metal-ligando. En este último aspecto conviene tener en cuenta que la carga, el tamaño, y el tipo y número de orbitales vacíos condicionan el carácter ácido-base de dicho ion, el cual podrá comportarse como ácido duro o blando de Pearson [5].

En lo que se refiere al ligando, su comportamiento en el proceso de formación del complejo, y en la estabilidad de éste, viene condicionado por la basicidad de sus átomos dadores, por el número de ellos y por su tamaño. Dependiendo de cuales sean los átomos dadores del ligando, éste se comportará como base dura o blanda de Pearson [5] y formará enlaces más o menos fuertes con el ion central (ácido duro o blando, respectivamente). En general, cuanto mayor es la fuerza de un grupo ligante como base, tanto mayor es su tendencia a formar complejos estables [1].

Los ligandos con dos o más átomos dadores pueden dar lugar a la formación de especies complejas más estables (complejos quelatos) que los ligandos monodentados, lo que es debido al efecto más favorable en la variación de entropía asociada a su formación [6]. Se ha observado que la estabilidad en los quelatos depende del número de átomos que forman el anillo. En general, para grupos ligantes sin dobles enlaces, los quelatos más estables son aquellos que forman anillos con cinco átomos, mientras que si poseen dobles enlaces son más estables cuando contienen anillos de seis átomos [7].

Por último, cabe destacar que, por razones estéricas, los grupos ligantes voluminosos suelen formar complejos metálicos menos estables que los complejos formados por grupos ligantes más pequeños.

## 1.2. Aplicaciones de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación tienen aplicación en numerosos ámbitos, desde la Química Analítica hasta la Bioquímica, pasando por la Química Industrial. Así, en el campo de la Química Analítica, las reacciones de formación de complejos son ampliamente utilizadas tanto en la realización de determinaciones cualitativas y cuantitativas, como para el enmascaramiento de iones interferentes [8]. Entre las reacciones de importancia industrial en las que intervienen compuestos de coordinación cabe destacar las de hidrogenación, isomerización, polimerización, dismutación y oxidación de olefinas y las de hidroformilación, las cuales tienen lugar con la ayuda de distintos complejos que actúan como catalizadores [9-11]. Entre las aplicaciones tecnológicas de los compuestos de coordinación cabe citar las siguientes:

- *Como tintes y pigmentos.* Los complejos de metales de transición son, en su mayor parte, coloreados. Esta propiedad ha permitido su utilización como componentes colorantes de pigmentos, tintes, tintas y pinturas [12]. Tradicionalmente se utilizaron compuestos de cromo, como el Neolan Blue 2G y el Perlan Fast Violet BT, entre otros. En la actualidad, se vienen utilizando derivados de la ftalocianina conteniendo cobre como elemento metálico central, y compuestos de níquel preparados por condensación de o-fenilendiamina y 3-formilpentano-2,4-diona [13].

- *En aplicaciones fotográficas.* La industria fotográfica ha encontrado numerosos avances y ventajas en los compuestos de coordinación desde los conocidos haluros de plata, hasta compuestos como quelatos de aluminio usados como filtros, complejos de salicilaldimina, que actúan como centros catalizadores que aceleran la oxidación del color y compuestos de cobalto(III) como sistemas de ampliación [14].

- *En radiofarmacia.* La Química de Coordinación juega un papel crucial en el aislamiento y utilización de radionucleidos metálicos, aunque las aplicaciones actuales están dirigidas a aplicaciones de diagnóstico por imagen y análisis clínicos. Así, por ejemplo, para el estudio de la estructura y función del riñón, los agentes de imagen que más se usan son complejos de  $^{99}\text{Tc}$ , aunque cada vez están apareciendo y se dispone de nuevos agentes. Como agentes de imagen del corazón se usan complejos de una gran variedad de radionucleidos, incluyendo  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{201}\text{Tl}$ ,  $^{43}\text{K}$ ,  $^{129}\text{Cs}$  y  $^{81}\text{Rb}$ .

En el estudio de tumores, el radionucleido más usado es el  $^{67}\text{Ga}$ , que normalmente es administrado como complejo con citrato. Otro complejo que ha encontrado también aplicación en imágenes de tumores es In(III)-bleomicina [15].

- *Otras aplicaciones.* Entre algunas de las muchas aplicaciones de los complejos de metales de transición podemos citar como interesantes el uso de complejos con estructuras poliméricas unidimensionales como materiales con propiedades inusuales: conductores sintéticos metálicos, materiales ópticos no lineales, ferromagnéticos y ferroeléctricos, siendo posible modificar las propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas de ciertos materiales eligiendo las moléculas constituyentes [16]. Asimismo se han usado complejos de metales de transición como “cementadores” inorgánicos y agentes entrecruzadores para unir polímeros orgánicos y mejorar sus propiedades; por ejemplo, el acetilacetato de vanadio y el pentóxido de vanadio han encontrado aplicación en el endurecimiento de poliestirenos insaturados y complejos de carboxilatos de cromo han encontrado uso en la industria papelera como agentes resistentes al agua [17].

Otro aspecto del amplio campo de aplicaciones que cabe citar, es el uso de sustancias formadoras de complejos en los detergentes sintéticos que están formados por un agente tensioactivo y un soporte. Este último, con frecuencia, es un agente quelante como el ion trifenilfosfato. Su efecto consiste en complejar los cationes del agua dura y así impedir que interfieran con el agente tensioactivo. Los fosfatos, sin embargo, son nutrientes y están considerados como una de las causas principales de eutrofización avanzada. Se han realizado diversas sustituciones del fosfato por otras sustancias que tienen las mismas propiedades incluido el controvertido nitrilotriacetato (NTA). Un soporte utilizado de forma bastante generalizada es el carbonato sódico en suspensión, aunque los fosfatos aún se emplean en muchos productos. También se utiliza EDTA para controlar los niveles de iones metálicos traza en diversos procesos de fabricación en la industria textil, papelera, alimenticia y la del caucho, así como para eliminar las incrustaciones de carbonato y sulfato de calcio que se forman en contenedores de agua caliente y calentadores [12].

Las aplicaciones de los compuestos de coordinación han traspasado las fronteras de la Química. Así, es bien conocido que en los procesos bioquímicos intervienen numerosas especies complejas en las que los ligandos son biomoléculas esenciales para la vida, tales como las porfirinas, que dan lugar a complejos con hierro(II) (hemoglobina, peroxidasa,...), con magnesio (clorofila), etc. Algunos iones metálicos pueden interaccionar con las proteínas para mantener o modificar las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria y ocupar posiciones específicas en metaloenzimas [18-20]. De todo ello se deduce que la Química Bioinorgánica requiere los conocimientos de la Química de Coordinación, en particular en lo relativo a la forma de acción de los metales de transición [21].

La utilización terapéutica de diferentes ligandos en los casos de envenenamiento por metales [22], por formación de complejos estables, solubles y no tóxicos, y la evidencia de que un gran número de compuestos presenta actividad antimicrobiana y antitumoral [23-25], ha conducido a un gran desarrollo en el estudio de estos compuestos en el campo de la Medicina y la Farmacología [26,27].

De este modo, se ha visto aumentado el número de medicamentos con productos nuevos de origen inorgánico y con sustancias susceptibles de actuar como ligandos interaccionando de forma muy específica con sistemas inorgánicos causantes de variados desórdenes fisiológicos [28,29]. Así, el descubrimiento fortuito de la capacidad de inhibir la división, pero no el crecimiento celular, del *cis*-diammindicloroplatino(II) sugirió que compuestos similares podían tener propiedades antitumorales e impulsó, de forma vertiginosa, la búsqueda de otros complejos con menores efectos secundarios, no sólo de platino, sino de otros metales como el Ga(III), que presentaran este tipo de comportamiento [30].

Asimismo, las crisoterapias a base de compuestos de oro, que en un inicio se utilizaban en los tratamientos de la tuberculosis y de la artritis, han evolucionado hasta la síntesis y caracterización de un importante número de complejos de Au(I) con fosfinas y sus derivados que poseen una notable acción antiinflamatoria [31,32].

En los últimos veinte años se ha evaluado también la actividad antiinflamatoria de una gran cantidad de complejos de Cu(II) con aminoácidos esenciales o con ligandos

sencillos (acetato, silicato, D-penicilamina, citrato, tiourea, etc). La actividad de este tipo de complejos es superior a la de los ligandos cuando éstos la presentan, o se genera cuando el ligando no la posee.

Esto es especialmente interesante ya que parece posible que la actividad antiinflamatoria de ciertas sustancias orgánicas tenga su origen en la formación preliminar *in vivo* de los correspondientes complejos de cobre [33].

Por otro lado, el envenenamiento con plomo hace que las proteínas no puedan realizar sus funciones con normalidad, pero puede tratarse con agentes quelantes como el EDTA, la penicilamina y la antilewisita británica (BAL). El EDTA es un agente quelante no selectivo y debe sustituirse rápidamente por la penicilamina y/o el BAL, que contienen azufre, base blanda, lo que les permite ser más selectivos frente a los cationes de metales pesados. La enfermedad de Wilson, debida a trastornos en el metabolismo del cobre, y el envenenamiento con mercurio también se tratan con distintos agentes quelantes terapéuticos [12].

Uno de los mayores logros de la quimioterapia es el de haber conseguido el control de enfermedades bacterianas con el descubrimiento y aplicación de las sulfonamidas, las penicilinas, las cefalosporinas y las tetraciclinas. Tampoco deben olvidarse en este campo los fármacos y drogas inorgánicas. Históricamente estas aplicaciones comienzan con los intentos de utilizar sales de mercurio como antibacterianos para el tratamiento de la tuberculosis o de la sífilis; el mercurocromo y el mertiolate constituyen dos buenos ejemplos de compuestos de mercurio con propiedades antisépticas suaves, que son amplia y continuamente utilizadas en el tratamiento de infecciones. Durante mucho tiempo se ha ensayado también la actividad antibacteriana de quelatos metálicos de ligandos usuales como o-fenantrolina ó 2,2'-dipiridilo [34]. Diversos complejos con actividad antitumoral han demostrado poseer también actividad antiviral y, del mismo modo, ciertos polioxometalatos, tales como  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  ó  $[\text{NaW}_{21}\text{Sb}_9\text{O}_{86}]^{18-}$  presentan actividad frente a una amplia gama de virus.

Los ejemplos anteriormente expuestos constituyen una amplia muestra de la utilización de compuestos de coordinación en aplicaciones biomédicas, razón por la cual se viene realizando un enorme esfuerzo en la búsqueda de ligandos susceptibles de formar complejos estables, solubles y no tóxicos con vistas a su utilización terapéutica.

### 1.3. Ligandos

Los heterociclos, tanto mono como polinucleares, que contienen uno o más heteroátomos son excelentes precursores en la preparación de una amplia variedad de compuestos de coordinación. Gran parte de las investigaciones realizadas en este sentido están en relación con la inherente toxicidad del metal, así como con el papel que el anillo heterocíclico desempeña en el sitio activo de una enzima u otra biomolécula.

#### 1.3.1. 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn)

El presente trabajo se centra en el estudio de dos ligandos derivados de pirazol y de 2-tiazolina: 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn), así como de su capacidad coordinante frente a cationes metálicos del bloque d.

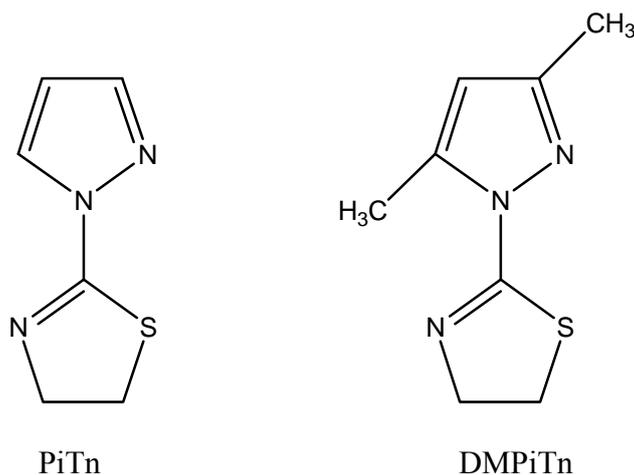


Figura 1.1. Esquema de los ligandos objeto de estudio.

El comportamiento como ligandos de estos compuestos va a estar condicionado por la presencia de los distintos átomos potencialmente dadores de pares de electrones que están presentes. Teniendo esto en cuenta, cabe postular distintas posibilidades:

- Unión a un ion metálico a través de cualquiera de los átomos potencialmente dadores.
- Unión a más de un ion metálico, actuando como ligando puente.
- Unión a un ion metálico a través del nitrógeno pirazólico y del azufre del anillo de 2-tiazolina, que supondría la formación de un anillo quelato de cinco miembros lo que proporcionaría una estabilización adicional por efecto quelato.

## 1.4. Pirazoles

### 1.4.1. Estructura, propiedades y aplicaciones

El pirazol es un heterociclo aromático de cinco miembros, perteneciente a la familia de los 1,2-azoles, que contiene dos átomos de nitrógeno en posiciones contiguas. Químicamente, los dos nitrógenos del pirazol no son equivalentes. Así, el nitrógeno en posición 1 es de tipo azol ya que aporta un par de electrones no enlazante al anillo aromático y forma un enlace N-H con un protón relativamente ácido, mientras que el nitrógeno inmediatamente adyacente situado en posición relativa 2 es de tipo azina teniendo el par de electrones fuera del sistema aromático; de esta manera, el pirazol puede actuar como base y como nucleófilo.

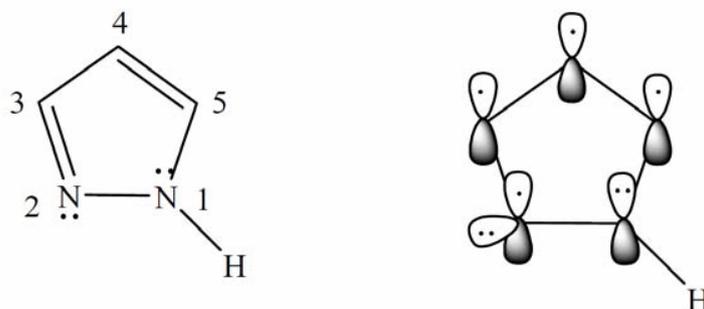


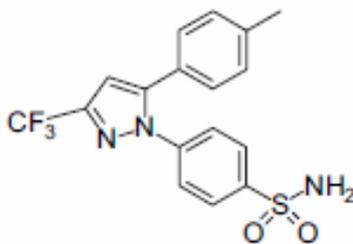
Figura 1.2. Estructura electrónica del pirazol

Aunque existen pocos compuestos naturales que contengan el anillo de pirazol en su estructura, la práctica totalidad de sus derivados sintéticos poseen aplicación farmacológica [35].

Se sabe que tanto el pirazol como varios de sus derivados N-sustituídos son inhibidores de la alcoholdehidrogenasa hepática, por lo que son utilizados como agentes terapéuticos en casos de envenenamiento por metanol [36]. El difenamizol, un N-fenilderivado, posee una actividad analgésica comparable con la de la aspirina, mientras que su acción antiinflamatoria es mayor. La búsqueda de fármacos que contengan el anillo de pirazol y posean actividades analgésica, antiinflamatoria y antipirética ha dado como resultado la obtención de los derivados de 3-carbamoil-1-(m-clorofenil)-5-metoxipirazol [37].

Asimismo, existen derivados pirazólicos pertenecientes al grupo de las sulfonamidas como el sulfafenazol y el sulfazamet, cuya actividad antibacteriana ha sido probada contra *Escherichia coli* [35]. También se han sintetizado análogos del antibiótico ascomicina que contienen en su estructura el anillo de pirazol [38].

Algunos diarilpirazoles presentan actividad antimicrobiana [39]. Un potente agente analgésico y antiinflamatorio es el fármaco conocido como Celecoxib 4-[5-(4-metilfenil)-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il], que basa su acción en la inhibición de la isoforma inducible de la enzima ciclooxigenasa (COX-2) [40]. Asimismo, se ha comprobado que ciertos tiazolil- y tiadiazolil-pirazoles son agentes antimicrobianos y antiinflamatorios [41].



Celecoxib

Por otra parte, el 3,5-dimetilpirazol posee actividad hipoglucémica [42] debido a que un producto de su metabolismo, el correspondiente ácido 5-carboxílico, actúa sobre el tejido adiposo inhibiendo la lipólisis, promoviendo la conversión de glucosa en triglicérido y estimulando la glucogénesis.

Posiblemente, el grupo de fármacos derivados de pirazol mejor conocido sea el de las 5-pirazolonas, utilizadas como analgésicos, antipiréticos y antiinflamatorios [42-44], como es el caso de la antipirina (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona), uno de los primeros compuestos sintéticos empleados en Medicina.

Como se citó en el Apartado 1.2, en la actualidad se vienen sintetizando numerosos complejos de Pt(II) que muestren acción citotóxica y además palien los efectos secundarios del cisplatino. Éste es el caso de los complejos derivados de cisplatino con acción citotóxica [45] representados en la Figura 1.3.

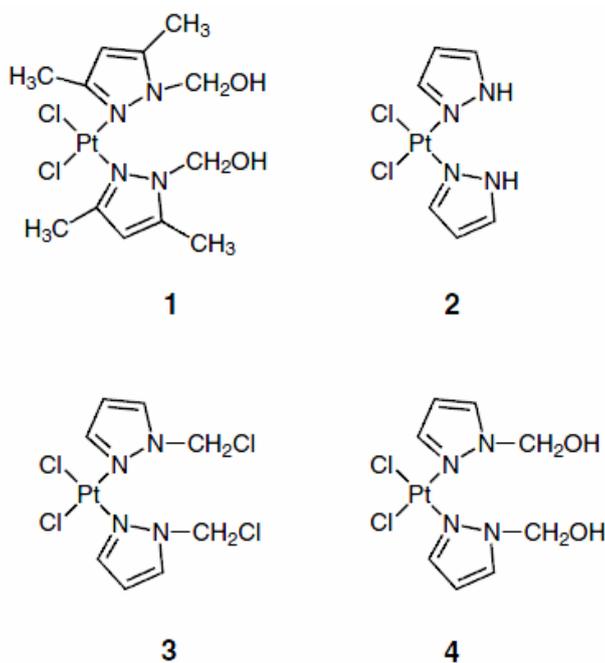
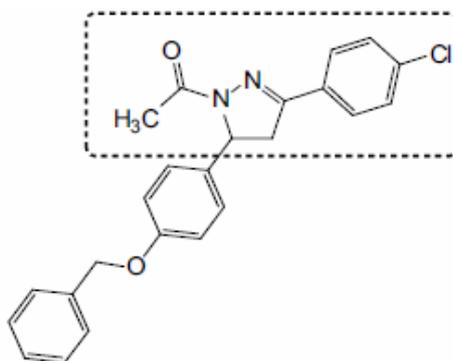


Figura 1.3: [1: *cis*-[bis(*N*-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol)]dicloroplatino(II), 2: *cis*-[bis(pirazol)]dicloroplatino(II), 3: *cis*-[bis(*N*-clorometilpirazol)]dicloroplatino(II), 4: *cis*-[bis(*N*-hidroximetil-pirazol)]dicloroplatino(II)]

Además, existen descritos en la bibliografía compuestos derivados de pirazol o de tiazol que muestran actividad antiviral como el 1-acetil-5-[4-(benziloxi)fenil]-3-(4-clorofenil)-4,5-dihidro-(1H)-pirazol [46].



1-acetil-5-[4-(benziloxi)fenil]-3-(4-clorofenil)-4,5-dihidro-(1H)-pirazol

Por otra parte, cabe destacar que muchos compuestos sintéticos derivados de pirazol se han utilizado para modelizar centros activos de metaloproteínas, gracias a su capacidad para imitar el modo de coordinación de la histidina a iones metálicos [47]. En este sentido, se han investigado ligandos polipirazólicos como los tris(pirazolil)boratos, también conocidos como escorpionatos, con el fin de sintetizar modelos que imiten el entorno de coordinación del sitio activo en aquellas metaloenzimas que contienen grupos imidazol de histidina enlazados al ion metálico [48].

#### 1.4.2. Compuestos de coordinación

Como es sabido, el pirazol constituye una fuente muy versátil de ligandos. Mientras que los ligandos pirazólicos monodentados son bastante comunes, los aniones pirazolato actúan con frecuencia como puente entre dos iones metálicos [49]. Éste es el caso de los compuestos conocidos como poli(pirazolil)boratos, de amplia aplicación como ligandos organometálicos [50,51]. La Figura 1.4 muestra los diferentes modos de coordinación del pirazol y su correspondiente anión.

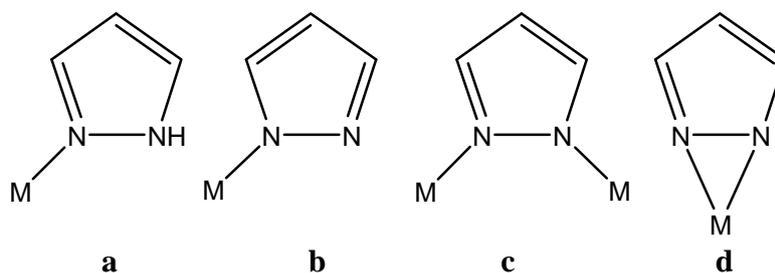


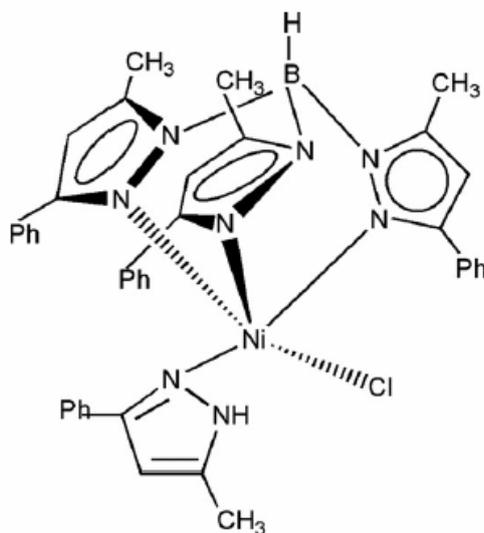
Figura 1.4. Modos de coordinación del pirazol (a) y del pirazolato (b-d)

Los ligandos heterocíclicos que contiene el anillo de pirazol, con o sin sustituyentes, poseen una buena capacidad coordinante, ya que al menos un átomo de nitrógeno posee un par de electrones disponible. De acuerdo con la bibliografía consultada [48-51], los compuestos de coordinación de ligandos derivados de pirazol pueden agruparse según la estructura de dichos ligandos y su modo de coordinación:

- a) Complejos de ligandos de pirazol en los que la coordinación tiene lugar a través del átomo de nitrógeno en posición 2 (monohaptopirazoles). Tienen la forma  $[M(\text{Hpz})_n]X_m$  donde M es un metal de transición, HPz el ligando pirazólico, X el contraión y m la valencia del ion metálico. Ejemplos de este tipo son los complejos  $[M(\text{Hpz})_6]X_2$  [ $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}; X = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ ]. Cuando X es un ion haluro, se forman los complejos  $[M(\text{Hpz})_4X_2]$  [ $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ]. En el caso del 3,5-dimetilpirazol se conocen los compuestos de la forma  $[M(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_4X_2]$  y no  $[M(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_6]X_2$  debido al impedimento estérico introducido por los sustituyentes.
- b) Complejos de ligandos derivados de pirazolato en los que éste actúa como puente entre dos o más átomos metálicos. La capacidad del pirazol para perder un protón y comportarse como ligando 1,2-dihaptoexodidentado es una característica que lo distingue de otros nucleófilos aromáticos como la piridina. La geometría del anión pirazolato le permite actuar como puente entre dos átomos o iones metálicos. Entre los compuestos de esta clase se puede citar el quelato  $[\text{Co}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2]_n$ . Se han descrito distintos tipos de metalociclos que contienen dos 1,2-dihaptopirazolatos que actúan como puentes entre dos átomos metálicos.

- c) Complejos quelatos donde el metal está unido a un nitrógeno pirazólico y otro átomo o átomos pertenecientes a un sustituyente del anillo de pirazol. Un ejemplo de compuesto de este tipo es el quelato que forma el ligando hexadentado 1-(8-hidroxi-2-quinolil)-3,5-dimetilpirazol con Cd(II), que se utiliza en la determinación de este ion metálico gracias a sus propiedades luminiscentes.
- d) Complejos de ligandos poli(pirazólicos) geminales. Dentro de este grupo se encuadran los poli(pirazolil)boratos  $[R_nB(pz)_{4-n}]^-$ , también conocidos como escorpionatos, y los poli(pirazolil)alcanos  $[R_nC(pz)_{4-n}]$ .

Dentro de este último grupo, los tris(pirazolil)boratos constituyen una familia de ligandos que se ha empleado para sintetizar complejos con la mayoría de los metales de la Tabla Periódica, algunos de los cuales tienen aplicaciones útiles en diversos campos. Tal es el caso del cloruro de [hidrotris(3-fenil-5-metil-1-pirazolil)borato](3-fenil-5-metil-pirazol) níquel  $[TpPh,MeNi(Cl)PzPh,MeH]$  que se utiliza como sensor selectivo de iones azida y tiocianato en muestras biológicas y medioambientales [52].



$[TpPh,MeNi(Cl)PzPh,MeH]$

Cabe destacar, por último, que los complejos de pirazol tienen una especial relevancia en el campo de la Química Supramolecular gracias a la capacidad que posee este heterociclo para establecer interacciones intermoleculares, especialmente puentes de hidrógeno e interacciones aromáticas, dando lugar a estructuras con diferentes topologías (cadenas lineales, capas bidimensionales, ordenamientos tridimensionales tipo diamante, etc.) [53].

## 1.5. Tiazolinas

### 1.5.1. Estructura, propiedades y aplicaciones

Las tiazolinas son heterociclos derivados del tiazol que contienen en su estructura un átomo de nitrógeno y otro de azufre. Dependiendo de la posición relativa de éstos, las tiazolinas se clasifican en 2-tiazolinas, 3-tiazolinas, 4-tiazolinas y tetrahidrotiazoles o tiazolidinas.

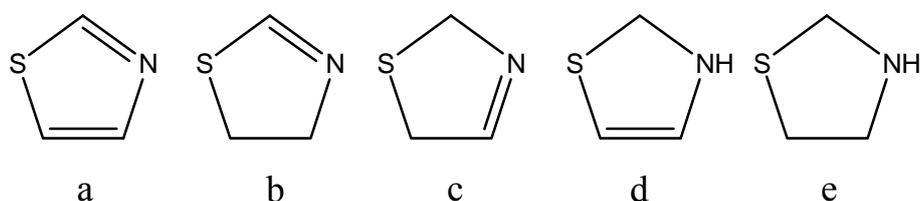
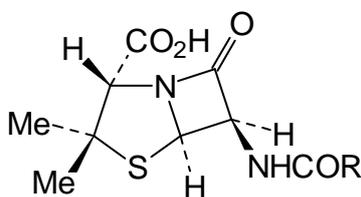


Figura 1.5. a) tiazol, b) 2-tiazolina, c) 3-tiazolina, d) 4-tiazolina, e) tiazolidina

Estudios de espectroscopia infrarroja y Raman de la 2-tiazolina y de algunos 2-alkil derivados indican que el anillo es casi plano [54].

La síntesis de derivados de 2-tiazolina ha sido muy utilizada, ya que estas sustancias pueden transformarse fácilmente en derivados del tiazol o de la tiazolidina, originando en ciertos casos sustancias de gran interés [55-58]. Éste es el caso de las penicilinas, familia de antibióticos en las que hay un anillo de tiazolidina fundido con un anillo de  $\beta$ -lactama. A este último va unido, mediante un enlace peptídico, un grupo R variable que les confiere nombres específicos [59]. La más importante es la penicilina G ( $R=CH_2C_6H_5$ ) que se encuentra en el moho *Penicillium chrysogenum*.



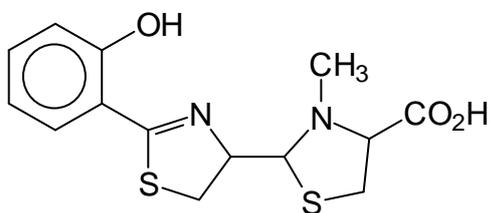
Penicilinas

Las penicilinas interfieren la síntesis de la pared celular de las bacterias, inhibiendo irreversiblemente la acción de la glicopéptido transpeptidasa, enzima fundamental para dicha síntesis. El anillo de tiazolidina es fundamental en la actividad antimicrobiana de estas sustancias, ya que el nitrógeno heterocíclico forma parte del anillo  $\beta$ -lactámico, que es la porción de la molécula que reacciona con la enzima [57].

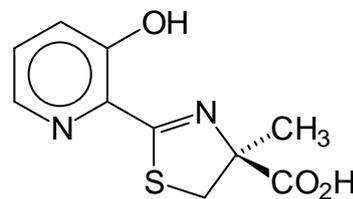
Asimismo, se ha descrito la conversión de ciertas penicilinas en cefalosporinas, otra familia de antibióticos  $\beta$ -lactámicos que contienen en su esqueleto el anillo de 1,3-tiazina [58].

La actividad biológica presentada por numerosas sustancias naturales derivadas de las tiazolinas ha conducido a la síntesis de compuestos similares cuya utilidad ha sido puesta de manifiesto en los campos médico y farmacológico. Entre ellas cabe mencionar la Bacitracina A, antibacteriano de amplio espectro que contiene el anillo de 2-tiazolina y que experimenta un aumento en su actividad cuando se compleja con Zn(II) [60]. Otros antibiótico con un anillo de 2-tiazolina en su estructura es la Micacocidina, que forma además un complejo con Zn(II) que posee actividad específica contra *Mycoplasma pneumoniae* [61,62].

Además, anillos de 2-tiazolina están también presentes en la estructura de algunos sideróforos tales como Pyochelin y (S)-Desferrotiocina (DFT) [63,64]. Los sideróforos son ligandos orgánicos de bajo peso molecular que actúan en los microorganismos como sistemas de almacenaje y transporte de hierro, a diferencia de los organismos eucariotas que utilizan proteínas para transporte y almacenamiento de hierro (por ejemplo: transferrina y ferritina, respectivamente).

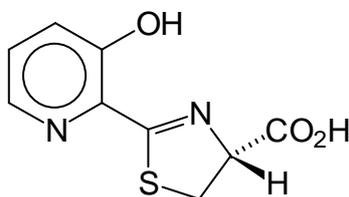


Pyochelin



(S)-Desferriochina (DFT)

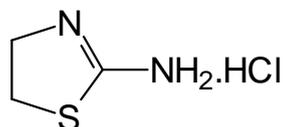
Tanto Pyochelin como (S)-Desferriochina han supuesto recientemente una nueva vía de investigación para el tratamiento de enfermedades como la anemia aplásica y la  $\beta$ -talasemia, que provocan una elevada concentración de hierro en el organismo, produciendo daños en los tejidos, y que no pueden ser tratados igual que otras intoxicaciones de hierro. Estos dos compuestos actúan formando complejos con hierro que son fácilmente excretados. De ellos, el que más expectativas crea es el DFT, que se obtiene a partir de *Streptomyces antibioticus*, dada su elevada actividad administrado por vía oral, buena absorción gastrointestinal y los buenos resultados como eliminador de hierro [63]. Sin embargo su toxicidad, al igual que el resto de sideróforos, lo descarta como fármaco, aunque pequeñas modificaciones en su estructura (como, por ejemplo, el cambio de  $-\text{CH}_3$  en el carbono quiral por  $-\text{H}$ , lo que da lugar a la formación de R-desmetildesferriochina) disminuye enormemente su toxicidad [64].



R-desmetildesferriochina

Ciertos derivados sintéticos que contienen el anillo de 2-tiazolina presentan actividad antitumoral [65-67]. Aunque no se conoce el mecanismo de acción de estos compuestos, parece ser que en el mismo está implicada la formación de compuestos de

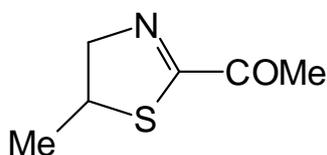
coordinación [68-70]. Esta actividad antitumoral ha sido también observada en algunos complejos de Pt(II) ó Pd(II) con distintos derivados tales como 2-amino-2-tiazolina [71,72].



Clorhidrato de 2-amino-2-tiazolina

Otras muchas sustancias similares se utilizan como fungicidas (algunas 4-aminotiazolina-2-tionas sustituidas en la posición 3) [73], antihelmínticos (varias 2-arilhidrazino-2-tiazolinas y 2-arilazo-2-tiazolinas) [74] y como inhibidores del virus de la hepatitis C [75].

Otras biomoléculas las podemos encontrar en los aromas y sabores de ciertos alimentos [76] y así, por ejemplo, la 2-acetil-5-metil-2-tiazolina se encuentra presente en carnes [77].



2-acetil-5-metil-2-tiazolina

Por otro lado, la luciferina, molécula responsable de la bioluminiscencia de las luciérnagas, contiene en su estructura el anillo de 2-tiazolina [78].

Las tiazolinas poseen también aplicación, dentro del campo de la Química Analítica, en la preparación de resinas selectivas para Hg(II) [79], o en ensayos colorimétricos para la detección de Cr(VI) [80].

Por último, cabe destacar los compuestos derivados de tiazolona que contienen en su estructura el fragmento 5-aril-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-il, con aplicación como fármacos en tratamientos contra el cáncer [81], lo que ilustra que la conjunción de ambos heterociclos puede dar lugar a propiedades farmacológicas interesantes.

### 1.5.2. Compuestos de coordinación

Algunos derivados de la 2-tiazolina de los cuales se han descrito compuestos de coordinación con diferentes iones metálicos son: Bacitracina A [60], 2-2'-bi-2-tiazolina y sus derivados 4,4'-dimetil y 5,5'-dimetil [82], 2-metil-2-tiazolina [83,84], 2-(tiazolidina-2-tiona-3-il)-2-tiazolina [85], 2-(tiazolidina-2-oxo-3-il)-2-tiazolina [86], 2-amino-2-tiazolina [69-72, 86-89], ácido 2-amino-2-tiazolín-4-carboxílico [90] y 2-(2-hidroxifenil)-2-tiazolina [91].

Craig y *col.* han mencionado la formación de un complejo de Bacitracina A con Zn(II), de estequiometría 1:1, en el que el ligando actúa como tetradentado [60]. Una de las posiciones de coordinación del ion central se encuentra ocupada por el átomo de nitrógeno del anillo tiazolínico. Como se ha mencionado anteriormente, este complejo es un antibacteriano más potente que la Bacitracina A y presenta además la ventaja de ser muy estable térmicamente.

La 2-2'-bi-2-tiazolina y sus derivados 4,4'-dimetil y 5,5'-dimetil forman compuestos de coordinación con Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) y Mo(0) [82]. En todos los casos, el ligando coordina como didentado a través de los átomos de nitrógeno, uno de cada anillo tiazolínico.

La reacción de 2-metil-2-tiazolina con distintos complejos metálicos ha llevado a la formación de los complejos  $[MCl_2L_2]$  ( $M = Zn(II), Co(II), Cu(II)$  y  $Pt(II)$ ). En todos ellos, el ligando coordina a través del átomo de nitrógeno del anillo tiazolínico [83]. Recientemente se ha sintetizado un compuesto cluster de este ligando con tres centros de osmio  $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-\eta^2-2-metil-2-tiazolina)]$  en el que la 2-metil-2-tiazolina coordina a través del nitrógeno tiazolínico a un centro de osmio y con el grupo metilo a otro [84].

La disolución de los complejos  $[Cu^II X_2(tzS)_3]$  ( $tzS = tiazolidina-2-tiona$ ,  $X = Cl$  o  $Br$ ) en nitrometano conduce a la formación de los compuestos  $[Cu^II Cl_2(tzSti)]$  y  $[Cu^I Br_2(tzSti)]$  [ $tzSti = 2-(tiazolidina-2-tiona-3-il)-2-tiazolina$ ], respectivamente. Ambos han sido estudiados por difracción de rayos X. El primero de ellos presenta una estructura polimérica lineal en la que cada ion  $Cu(II)$  está unido a tres átomos de cloro

(dos de los cuales actúan como puente), al azufre exocíclico del grupo tiazolidina-2-tiona y al átomo de nitrógeno del grupo 2-tiazolina. Estos dos últimos átomos se encuentran también presentes en la esfera de coordinación del ion Cu(I) en el bromocomplejo. En este último caso, la geometría trigonal alrededor del ion central se completa por la coordinación con el átomo de bromo [85].

En el complejo  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tzOti})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [tzOti = 2-(2-tiazolidina-2-oxo-3-il)-2-tiazolina] [86] el ligando orgánico actúa como bidentado, uniéndose a través del nitrógeno de la tiazolina y del oxígeno del resto 2-tiazolidina-2-oxo.

En los complejos de 2-amino-2-tiazolina (ATz) con Pt(II) y Pd(II), la coordinación se presenta a través de diferentes átomos dadores, dependiendo de las condiciones de obtención. Con Cu(II) y Zn(II) no se ha hallado actividad dadora por parte del azufre. En el caso concreto del complejo  $[\text{Zn}(\text{ATz})_2]\text{Cl}_2$  se ha propuesto que la coordinación transcurre únicamente a través del nitrógeno de la amina primaria [68,69], mientras que en el complejo  $[\text{CuBr}(\text{ATz})_2(\text{dien})]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  tiene lugar a través del nitrógeno del anillo de 2-tiazolina [87]. Asimismo, se han descrito dos complejos tetranucleares de Cu(II) con ATz, de fórmula  $[\text{Cu}_4\text{XeO}(\text{ATz})_4]$  (X = Cl, Br) [88], en los que la tiazolina coordina a través del átomo de azufre.

El ácido 2-amino-2-tiazolín-4-carboxílico (atca) actúa como ligando didentado con Cu(II) formando el complejo  $[\text{Cu}(\text{atca})_2(\text{H}_2\text{O})]$  coordinando al ion metálico a través del átomo de nitrógeno del anillo de tiazolina y un átomo de oxígeno del grupo carboxilato. La geometría alrededor del átomo de cobre, que se encuentra pentacoordinado, es más próxima a una pirámide cuadrada que a una bipirámide trigonal [89].

El 2-(2-hidroxifenil)-2-tiazolina (Hftz) forma con tecnecio y renio complejos de estequiometría  $[\text{TcOCl}(\text{Hftz})_2]$ , con una geometría octaédrica distorsionada en torno al átomo central, y con vanadio el complejo  $[\text{VO}(\text{Hftz})_2]$  con una geometría de pirámide cuadrada, actuando en todos los casos el ligando orgánico como didentado y coordinando a través del nitrógeno tiazolínico y el oxígeno fenílico [90]. Asimismo, en la bibliografía se encuentra la estructura cristalina de otro complejo de este ligando con

renio,  $[\text{ReO}(\eta^2\text{-L}^1)(\eta^2\text{-Hftz})]$  ( $\text{HL}^1$ : salicilaldehído-2-hidroxianilina) [91]. Una serie de complejos de cobre se forman por reacción de la sal metálica con el anión del ácido (2'-hidroxifenil)- $\Delta^2$ -2-tiazolina-4-carboxílico, donde la coordinación se produce a través del nitrógeno tiazolínico, el grupo carboxilato y el oxígeno fenílico [92].

Por último, vamos a hacer referencia a los compuestos de coordinación derivados de tiazolina sintetizados por nuestro grupo de investigación. Así, se han descrito varios compuestos de coordinación del clorhidrato de (2-tiazolín-2-il)hidracina ( $\text{TzHzHCl}$ ) con iones divalentes de algunos elementos del bloque d como Co, Ni, Cu, Zn y Cd. En todos estos compuestos, el ligando se encuentra desprotonado y actúa como bidentado, coordinando al ion metálico a través del átomo de nitrógeno del heterociclo de 2-tiazolina y del nitrógeno terminal del fragmento de hidrazina.

Así, con Co(II) forma el compuesto  $[\text{Co}(\text{HzTz})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y con Ni(II)  $[\text{Ni}(\text{HzTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; en ambos, el catión complejo muestra una geometría alrededor del átomo metálico que puede describirse como un octaedro distorsionado [93,94]. Con Cu(II), el compuesto obtenido está formado por cadenas polímeras  $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{HzTz})]_n$  que se extienden a lo largo del eje cristalográfico c, y que contienen puentes asimétricos Cu-Cl-Cu. En este compuesto, el átomo de cobre se encuentra pentacoordinado a dos átomos de nitrógeno de un ligando HzTz y a tres átomos de cloro, presentando una geometría próxima a una pirámide cuadrada distorsionada en la que la base está constituida por los átomos de nitrógeno tiazolínico e hidrazínico del ligando HzTz y por dos átomos de cloro, mientras que la posición axial está ocupada por otro átomo de cloro [95]. Con Zn(II) forma el compuesto  $[\text{ZnCl}(\text{HzTz})_2]\text{Cl}$ , en el que el átomo de cinc se encuentra pentacoordinado. El poliedro de coordinación alrededor del átomo central puede describirse como una bipirámide trigonal ligeramente distorsionada. En ella, los átomos de nitrógeno terminales de los restos hidrazínicos de los ligandos HzTz se sitúan en las posiciones axiales, mientras que el átomo de cloro y los átomos de nitrógeno de los anillos tiazolínicos se colocan en las posiciones ecuatoriales. Con Cd(II), el compuesto obtenido está constituido por cadenas polímeras lineales  $[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(\text{HzTz})]_n$  que se disponen paralelas al eje

crystalográfico c. En ellas, el ion Cd(II) se encuentra coordinado octaédricamente a dos átomos de nitrógeno de una molécula de HzTz, que se comporta como ligando didentado, y a cuatro átomos de cloro, que actúan como ligados puente [96].

También se han descrito varios compuestos de coordinación de 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina (PITT) con iones divalentes de algunos elementos del bloque d como Co, Ni, Cu, Zn y Cd. En el caso de los metales Co, Cu y Cd se han obtenido complejos tanto para los sistemas  $MCl_2/PITT$  como para los sistemas  $M(NO_3)_2/PITT$ . Sin embargo, para los demás metales tan solo se han obtenido complejos en el caso de los sistemas  $MCl_2/PITT$ . En las fases sólidas obtenidas para  $MCl_2/PITT$  donde  $M = Co(II)$ ,  $Ni(II)$ , ó  $Zn(II)$  y para  $M(NO_3)_2/PITT$  donde  $M = Co(II)$  ó  $Cu(II)$  el ligando orgánico se comporta como bidentado teniendo lugar la coordinación a través del átomo de nitrógeno imínico y del átomo de nitrógeno tiazolínico. En la fase sólida obtenida para  $CuCl_2/PITT$  y los complejos obtenidos con Cd(II), el ligando orgánico se comporta como tridentado. La coordinación tiene lugar a través del átomo de nitrógeno imínico, del átomo de nitrógeno tiazolínico y del átomo de nitrógeno piridínico. Así, con los cloruros de Co(II) y Zn(II) forma complejos tetraédricos isomorfos  $[MCl_2(PITT)]$  [97]. Con Cu(II) forma los compuestos  $[Cu(PITT)_2(H_2O)](NO_3)_2$  y  $[CuCl_2(\mu-PITT)_2CuCl(H_2O)]Cl \cdot 3H_2O$ ; en ambos, el catión complejo muestra una geometría alrededor del átomo metálico que puede describirse como una pirámide cuadrada [98]. Con Cd(II), el compuesto obtenido está formado por cadenas polímeras  $[CdCl_2\{\mu-Cl_2\}CdCl(\mu-Cl)(\mu-PITT)Cd]_n$ , que posee dos ligandos PITT, diez ligandos cloro puentes y cinco centros de cadmio con tres tipos distintos de coordinación: octaédrico  $CdN_2Cl_4$ , octaédrico  $CdCl_6$  y tetraédrico  $CdNCl_3$ , presentes en una proporción 2:1:2 [99]. Con Ni(II) forma el compuesto  $[Ni(PITT)_2(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$  y con el nitrato de Co(II) el compuesto  $[Co(NO_3)(PITT)_2(H_2O)]NO_3$ ; en ambos, el átomo central se encuentra octacoordinado [100,101]. El poliedro de coordinación alrededor del átomo central puede describirse como un octaedro distorsionado. Y, por último, con el sistema  $Cd(NO_3)_2/PITT$  se forma un complejo en el que el átomo metálico adopta una geometría de bipirámide pentagonal con la estequiometría  $[Cd(NO_3)_2(PITT)(H_2O)]$  [99].

Otros compuestos derivados de tiazolina, sintetizados también por nuestro grupo de investigación, son los complejos tetraédricos del ligando 2-(3,4-diclorofenil)imino-N-(2-tiazolin-2-il)tiazolidina (TdTn) [CoCl<sub>2</sub>(TdTn)] [102], [ZnCl<sub>2</sub>(TdTn)] [103] y [CuCl<sub>2</sub>(TdTn)] [104]. Estos dos últimos presentan, junto con el complejo que forma 2-(3,4-diclorofenil)imino-N-(2-tiazolin-2-il)tetrahidro-1,3-tiazina (TdTz) con Cu(II) [CuCl<sub>2</sub>(TdTn)] [104], también tetraédrico, influencia sobre la actividad fagocítica de neutrófilos humanos.

Con los ligandos isómeros 2-(indazol-1-il)-2-tiazolina (TnInA) y 2-(indazol-2-il)-2-tiazolina (TnInL) se han obtenido complejos con los iones metálicos Cu(II) y Cd(II) para los sistemas M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ligando. En todos ellos ambos ligandos se comportan como didentados coordinando al ion metálico a través de los átomos de nitrógeno tiazolínico e indazólico. De este modo, forma los complejos de Cd(II) [Cd(NO<sub>3</sub>)(TnInA)<sub>2</sub>] y [Cd(NO<sub>3</sub>)(TnInL)<sub>2</sub>], en los que el poliedro de coordinación puede describirse como un dodecaedro distorsionado [105]. Para el ion Cu(II) se han descrito dos complejos de fórmula [Cu(NO<sub>3</sub>)(TnInA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TnInA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]. En el primero de ellos la geometría alrededor del cobre se puede describir como un octaedro distorsionado mientras que en el segundo se trata de una pirámide cuadrada con una sexta posición de coordinación caracterizada por una interacción débil que da lugar a una coordinación tipo [4+1+1\*] [106].

Y, finalmente, con los ligandos 2-acetil-2-tiazolina hidrazona (ATH), 2-acetil-2-tiazolina semicarbazona (ATsc), N-(2-acetil-2-tiazolina)-N'-(2-tiazolidín-2-ona)azina (ATHTd) y 2-acetil-2-tiazolinaacetilhidrazona (ATHAc), se han sintetizado también varios compuestos de coordinación.

En el caso del ligando ATH se ha obtenido el complejo de cadmio [Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ATH)<sub>2</sub>]. La geometría de coordinación es octaédrica estando el cadmio unido a dos ligandos orgánicos a través del átomo de nitrógeno del anillo de tiazolina y del átomo de nitrógeno imínico, alcanzando el índice de coordinación seis con la unión a dos iones nitratos monodentados [107].

Para el ligando ATsc se han descrito dos complejos  $[\text{CuCl}_2(\text{ATsc})]$  y  $[\text{Ni}(\text{ATsc})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En ellos el ligando actúa como tridentado coordinando al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico, del átomo de nitrógeno tiazolínico y del átomo de nitrógeno imínico. En el caso del complejo de cobre la geometría de coordinación alrededor del metal es de pirámide cuadrada y para el compuesto de níquel octaédrica [108]. Asimismo, también se ha obtenido el complejo dimérico de níquel con ligandos cloro puente  $[\{\text{Ni}(\text{ATsc})(\text{MeOH})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$  [109].

Respecto al ligando ATHTd, se han sintetizado complejos con Ni(II), Cu(II) y Zn(II). Los complejos  $[\text{NiCl}(\text{ATHTd})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  y  $[\text{Ni}(\text{ATHTd})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , donde el ligando ATHTd actúa como tridentado, muestran un entorno de coordinación octaédrico mientras que en el caso del complejo de Cu(II)  $[\text{CuCl}_2(\text{ATHTd})]$ , con el ion metálico unido a dos ligandos cloro y a un ligando tridentado, la geometría puede describirse como una pirámide cuadrada distorsionada. Por último, el complejo de cinc  $[\text{ZnCl}_2(\text{ATHTd})_2]$  presenta una geometría de coordinación tetraédrica [110]. En cuanto al ligando ATHAc, se ha descrito el complejo dimérico con puente de cloro  $[\{\text{Ni}(\text{ATHAc})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$ , que presenta acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni(II) [109].

## 1.6. Interés biológico de los iones metálicos

Los diferentes organismos vivos tienen en su composición pequeñas cantidades de metales, normalmente como iones en forma de complejos, que intervienen en procesos bioquímicos que les son específicos. La concentración de iones metálicos en tales sistemas naturales suele variar dentro de límites muy estrechos, cuidadosamente controlados mediante procesos biológicos de asimilación y excreción.

El control de la concentración de cada ion en el organismo de los seres vivos es realizado, generalmente, por ciertas proteínas y hormonas, si bien rara vez es posible establecer una correlación entre la cantidad o concentración de un ion en un organismo, la forma en que se encuentra este ion, la entidad a la que puede estar asociada y los efectos que produce sobre el organismo en cuestión. Puede decirse que, en general, la

correlación de señales entre iones metálicos y sustancias enlazadas es tan compleja en el organismo que, cuando se producen desórdenes funcionales en los que podría estar implicada la entidad presuntamente enlazada a metales, no es posible predecir, en muchos casos, si la causa o el efecto de la disfunción es el aumento o la disminución en las concentraciones usuales de ion metálico. Por consiguiente, sólo en ocasiones el análisis de las concentraciones de elementos trazas presentes en fluidos y tejidos en un determinado organismo puede suministrar datos que resulten de interés a la hora de hacer un diagnóstico del estado y funcionamiento de dicho organismo.

Los elementos denominados “trazas” intervienen en muchos aspectos del metabolismo: en enzimas, en procesos de transporte, en síntesis, en control de determinadas funciones, etc.; de tal forma que la existencia de unos adecuados niveles de concentración de tales elementos suele implicar un correcto funcionamiento de los órganos o procesos en los que ellos intervienen de alguna manera [111,112].

Por otra parte, la que empieza a denominarse como Química Inorgánica Biomédica [113], encuadrada dentro de la Química Bioinorgánica, se ha constituido en una nueva e importante área dentro de la química, que permite actuar en distintos campos que van desde el diseño de nuevos agentes terapéuticos y de diagnosis hasta la posibilidad de tratamiento y comprensión de enfermedades generalmente intratables [26].

En el presente trabajo se ha realizado el estudio de la capacidad coordinante de los ligandos 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn) con los iones metálicos del bloque d Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), por lo que en los siguientes epígrafes se analiza con mayor profundidad el interés biológico de dichos cationes.

#### 1.6.1. Importancia biológica del cobalto

El cobalto es un elemento traza esencial [114-116]. Los rumiantes que se alimentan de pastos deficientes en cobalto muestran retrasos en el crecimiento, pérdida de apetito y anemia; estos síntomas desaparecen cuando se suministra al animal una dieta suplementaria de cobalto. Las sales de cobalto no son consideradas

particularmente tóxicas en animales, pero en hombres, dosis suficientemente grandes producen irritación en el tracto intestinal, náuseas, vómitos y diarreas. Pequeñas cantidades de cobalto, sin embargo, son necesarias en el tratamiento de la anemia perniciosa. Los estudios de dicha enfermedad condujeron en 1948 al descubrimiento de la vitamina B<sub>12</sub> de la cual se supo muy pronto que contenía cobalto.

La presencia en la coenzima B<sub>12</sub> de cobalto es la función biológica más importante de este elemento, ya que de este forma participa como cofactor en un amplio e importante grupo de reacciones enzimáticas. El cuerpo del ser humano adulto contiene de 2 a 5 mg de vitamina B<sub>12</sub> y sus derivados, principalmente en el hígado [116]. La coenzima B<sub>12</sub> es uno de los compuestos de coordinación naturales más complejos e intrincados, siendo especialmente remarcable la presencia en ella de una unión metal-carbono, que la convierte en el primer, y hasta ahora único, ejemplo de un compuesto organometálico natural.

Se trata es una molécula de tamaño mediano (peso molecular alrededor de 1350). La presencia de cobalto no deja de ser asombrosa dada la baja concentración de este metal en la corteza terrestre, lo que sugiere un valor funcional único de la misma. Esta idea se ve reforzada adicionalmente porque en este sistema aparece involucrado un único ligando, solamente utilizado por esta coenzima. Este ligando se llama corrina y contiene un anillo similar al de la porfina. Evidentemente, este ligando ha sido diseñado para captar este elemento, poco abundante, y separarlo de otros, creando un sistema de propiedades muy particulares.

Entre las reacciones importantes que ocurren con la participación de la coenzima B<sub>12</sub> debemos mencionar, en primer lugar, la generación de radicales alquilo, por ruptura de la unión Co-C, un proceso de importancia central en los procesos de bioalquilación.

Un segundo grupo de reacciones, de importancia central en bioquímica, incluye un conjunto de reacciones de transposición, en las que participan diversos sistemas enzimáticos, entre los cuales podemos mencionar las siguientes: la glutamato-mutasa, la metionina sintetasa, la succinil CoA-mutasa, la ornitina mutasa y numerosas deshidratasas, desaminasas y liasas [116].

El cobalto está presente también como componente esencial de un sistema enzimático conocido comúnmente como glucosa-isomerasa. Se trata de un sistema constituido por cuatro subunidades idénticas, con un peso molecular total del orden de los 165000 uma.

La estabilidad de la estructura cuaternaria está relacionada con la presencia de un átomo de cobalto central, cuya extracción produce la degeneración de la estructura. Los estudios espectroscópicos han demostrado que se trata de Co(II) de alto espín. La esfera de coordinación del mismo es, aproximadamente, octaédrica y estaría constituida por cuatro nitrógenos imidazólicos y dos moléculas de agua en posición trans. Esta enzima cataliza la isomerización de D-glucosa a D-fructosa, así como de D-xilosa a D-xilulosa. El equilibrio glucosa-fructosa se establece en condiciones normales sólo muy lentamente, pero en presencia de la enzima se puede obtener rápidamente una mezcla de glucosa y fructosa de alto poder edulcorante, de tal forma que este “azúcar líquido” no cristalino (llamado industrialmente *high fructose corn syrup*) se puede emplear directamente en la industria de los refrescos, en la industria panadera o en la fabricación de mermeladas [12].

#### 1.6.2. Importancia biológica del níquel

El níquel es muy tóxico para la mayoría de las plantas, siendo moderadamente tóxico en el caso de los mamíferos. La deficiencia de níquel en humanos produce, como síntomas típicos, trastornos depresivos del estado de ánimo y dermatológicos.

La importancia bioquímica actual del níquel se centra principalmente en el ion Ni(II) [114,116,117]. El estudio de los mecanismos de los procesos bioquímicos en los que interviene éste ion tiene gran complejidad debido a la diversidad de valores de número de coordinación que presenta [11] y a posibles implicaciones estéricas de los ligandos coordinados. Muy frecuentemente, un mismo complejo de níquel(II) puede coexistir en dos o más formas en equilibrio y la concentración relativa de cada una de ellas está controlada por la temperatura, por la concentración y, en ocasiones, por la naturaleza del disolvente. Es posible que equilibrios de este tipo se produzcan en el organismo, y que el Ni(II) sea el responsable de una acción de control “fino” del

metabolismo, particularmente en el caso de reacciones enzimáticas como las encargadas de controlar los mecanismos de control alostérico [118]. En la actualidad, hay evidencias que ponen de manifiesto el papel funcional del Ni(I), catión que parece estar estrechamente conectado con el metabolismo del DNA y el RNA [119].

En lo que hace referencia a su metabolismo sólo sabemos que la absorción gastrointestinal de níquel es muy pobre, habiéndose sugerido la participación de algún tipo de bombeo activo en su captación y la probable interacción de este proceso con los de absorción de magnesio y cobalto. Por otro lado, en la albúmina parece existir un ligando peculiar, al que se llamó niqueloplasmina, capaz de formar un complejo muy estable con el Ni(II), pero cuya función fisiológica aún se ignora.

A finales de la década de los sesenta pudo establecerse claramente que el níquel era un elemento traza esencial para diferentes sistemas bacterianos. A partir de esa confirmación se produjeron rápidos y continuados avances en este campo. Hasta el presente se han identificado cinco tipos diferentes de enzimas conteniendo níquel: ureasa, hidrogenasa, metil-CoM reductasa, acetil CoA sintasa y CO dehidrogenasa. Las enzimas de níquel son especialmente prominentes en el metabolismo de bacterias anaeróbicas, por ejemplo en las llamadas bacterias metanogénicas, que pueden crecer en presencia de una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, siendo los únicos organismos capaces de producir metano como producto final de su metabolismo [12].

### 1.6.3. Importancia biológica del cobre

El cobre está ampliamente distribuido en animales y plantas (en los adultos humanos el contenido total en cobre es del orden de 100-150 mg, la mayoría enlazado a proteínas) y está generalmente unido a una variedad de proteínas catalíticas [12,114].

El cobre posee unas características que lo hacen idóneo para intervenir en procesos biológicos, ya que cuenta con numerosas posibilidades de coordinación. Gracias a esta amplia variedad de posibilidades, el cobre puede adaptarse fácilmente a los ligandos con átomos dadores de azufre, nitrógeno y oxígeno, dentro de los cuales se encuentran los aminoácidos de las proteínas. Además el par redox Cu(II)/Cu(I) se adapta perfectamente al rango de potencial de oxidación-reducción del medio

bioquímico (0.2-0.8 mV). Todo esto explica que se hayan identificado un número relativamente grande de metaloproteínas que lo contienen.

En muchos aspectos, la bioquímica del cobre se asemeja a la del hierro, ya que ambos están íntimamente envueltos en el metabolismo del oxígeno molecular [120]. Así, en los moluscos, el pigmento que transporta el oxígeno no es la hemoglobina sino la hemocianina (cuproproteína). El cobre también forma parte vital de un cierto número de enzimas oxidasa, a veces en combinación con otros iones metálicos, como en el caso de la citocromo-c oxidasa que contiene cobre y hierro [121].

La absorción de cobre tiene lugar en el estómago y en el intestino delgado, viéndose facilitada por la presencia de ciertos aminoácidos y proteínas como la metalotioneína específica para el cobre. Una vez en el torrente sanguíneo, la mayor parte del cobre está enlazado a la proteína ceruloplasmina, en un complejo que contiene ocho iones Cu(II) por molécula. La ausencia congénita de ceruloplasmina en el organismo da lugar a fatales acumulaciones de cobre. Éstas han sido tratadas usando quelantes tales como la D-penicilamina, que forma complejos con cobre que se eliminan en el proceso normal de excreción. El cobre celular, a diferencia del presente en el plasma, está enlazado fundamentalmente a metalotioneínas, polinucleótidos y otras proteínas [122].

La deficiencia de cobre induce anemia, aun cuando la cantidad de hierro en el organismo sea más que suficiente. Esto se debe a que el cobre es esencial para la maduración de los eritrocitos y para la incorporación del hierro al hemo. Se conoce, asimismo, que la deficiencia de cobre produce defectos en la estabilización estructural de las proteínas fibrosas del tejido conectivo de numerosos animales, lo que da lugar a importantes anormalidades. Estas deficiencias se deben, probablemente, a bajos niveles de las enzimas de cobre amina-oxidasa y lisil-oxidasa, involucradas en el entrecruzamiento de las fibras de colágeno.

Además de anemias y problemas óseos, entre las enfermedades asociadas a la deficiencia de cobre también cabe destacar ataxias, así como la enfermedad de Menkes, que conduce a una progresiva degeneración cerebral, a lesiones óseas, hipotermias

severas, anomalías en las paredes arteriales y en las fibras elásticas. En un principio, para tratar esta enfermedad, se utilizó la aplicación intravenosa de varias sales de Cu(II), o la intramuscular del complejo de EDTA con Cu(II), aunque se encontró que resultaba más eficiente el complejo bis(histidinato)cobre(II), que también es una de las especies de bajo peso molecular involucrada en el transporte de cobre en suero [116].

En cuanto a la acumulación de cobre en el organismo, ésta puede estar provocada por un envenenamiento agudo causado por el consumo de agua contaminada, durante la hemodiálisis, por fungicidas (CuSO<sub>4</sub>), o bien deberse a desórdenes genéticos [123]. A este último grupo pertenece la enfermedad de Wilson, originada por la acumulación de cobre en el hígado, y que se caracteriza por la paulatina destrucción de los tejidos hepáticos y nerviosos.

El cobre en exceso se acumula en algunos tejidos, principalmente en hígado, riñón y cerebro, aunque puede también verse como anillos marrones o verdes en la córnea. Se ha comprobado que el exceso de cobre se acumula primero en el hígado y después en el sistema nervioso central, lo que puede producir cirrosis hepática y deterioro mental. La acumulación de cobre en el organismo puede estar provocada por un envenenamiento agudo causado por el consumo de agua contaminada, durante la hemodiálisis, por fungicidas (CuSO<sub>4</sub>), o bien deberse a desórdenes genéticos [123]. A este último grupo pertenece la enfermedad de Wilson, originada por la acumulación de cobre en el hígado, y que se caracteriza por la paulatina destrucción de los tejidos hepáticos y nerviosos. La extensión de estos síntomas depende de la cantidad de cobre presente y puede remitir con el uso de agentes quelantes.

Es interesante resaltar que la proteína prión, PrP<sup>C</sup>, que posee una forma modificada, PrP<sup>SC</sup> responsable de enfermedades neurodegenerativas como la de Creutzfeldt Jacob, probablemente desempeña un papel en la absorción de cobre por el sistema nervioso central. PrP<sup>C</sup> es una glicoproteína anclada a la superficie celular que se encuentra en el cerebro, la médula espinal y en tejidos periféricos. Su función fisiológica normal se desconoce, pero las observaciones de que enlaza Cu(II) y que constantemente se recicla entre la membrana plasmática y el compartimento endosomal

próximo, indican que debe estar implicada en la absorción de cobre a través de algún mecanismo no identificado [124].

#### 1.6.4. Importancia biológica del cinc

La importancia biológica del zinc en los sistemas biológicos se debe a que es un elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de todas las formas de vida siendo además un componente fundamental para muchas proteínas. Esta importancia es consecuencia de muy diversas razones que van desde su papel enzimático hasta sus funciones en la transcripción genética, pasando por su papel regulador en la neurotransmisión [12,114,125].

De hecho, las dos principales funciones del cinc en el organismo son la activación de enzimas y la estabilización estructural de proteínas a través de los centros activos de los que forma parte. Se conocen tres tipos de sitios de cinc en las enzimas: catalíticos, estructurales y cocatalíticos. En los primeros, el cinc participa directamente en el proceso que cataliza la enzima, y su eliminación por agentes quelatantes la inactiva; en el caso de los sitios estructurales de cinc, éste mantiene la estructura terciaria de la proteína y, por último, el sitio cocatalítico se caracteriza por la presencia de dos o más átomos de cinc que además de influir en la catálisis, estabilizan la conformación del sitio activo [126-128].

El cuerpo humano tiene entre 2 y 3 gramos de este metal por 70 Kg de peso y requiere de 10 a 20 mg diarios de zinc en la dieta. Se encuentra ampliamente distribuido en distintos tipos de alimentos, sobre todo en los derivados del reino animal, el pan integral, las legumbres secas y, en particular, en los mariscos [129].

Al cumplir el zinc un papel tan importante en el metabolismo, su déficit provoca múltiples complicaciones. En las últimas décadas ha ido aumentando el uso de zinc como remedio para los desórdenes de crecimiento debido a la malnutrición. La deficiencia de zinc puede ocasionar también mala cicatrización de las heridas, enanismo, malformaciones fetales y desórdenes en el sistema inmunológico. Algunas personas padecen anorexia y dificultades fisiológicas por esta deficiencia; los síntomas pueden aliviarse por adición de zinc [130].

Los síntomas de una deficiencia en zinc son muy numerosos y consisten en una hiperirritabilidad, falta de crecimiento, desarrollo defectuoso de los huesos, alopecia, ataxia, atrofia muscular, hiperqueratinización de la epidermis, etc.

Aunque existe una alta tolerancia a este elemento, si se toman grandes dosis pueden presentarse síntomas de envenenamiento. El exceso de zinc se denomina hipercincemia y se manifiesta por: depresión mental, vómitos, diarreas, disminución de los reflejos tendinosos, paresia, etc.

Por otro lado, se han encontrado importantes cantidades de cinc en el ojo y parece que el ión Zn(II) actúa como puente enlazando la retina en su lugar correcto. Por el contrario, la falta de este elemento debilita tal unión, lo que puede dar lugar al desprendimiento. Así, si se efectúa una inyección de ditizona (que se coordina al cinc) en el ojo, se produce inmediatamente desprendimiento de retina. El cinc tiene además otro importante papel en la visión como activador de la enzima retinina reductasa [131].

Además, se conoce que el cinc desempeña un papel esencial en el sistema inmunológico, ejerciendo un efecto estimulador sobre las células inmunitarias dentro del metabolismo del ADN, ya que las ADN y ARN polimerasas son enzimas estrictamente dependientes de cinc [132]. Más aún, se ha demostrado que la deficiencia de cinc disminuye la respuesta inmunitaria incrementando el riesgo de infecciones [133]. Asimismo, se ha observado que la administración de suplementos de cinc junto con ciertos antibióticos estimula la función de los leucocitos polimorfonucleares [134].

#### 1.6.5. Metales y compuestos tóxicos. Toxicidad del cadmio

No todos los metales suelen tener una función claramente beneficiosa sobre los organismos vivos; muchos de ellos simplemente no la tienen (a ninguna concentración) o bien su límite umbral de toxicidad es tan bajo que pueden ser considerados perjudiciales o tóxicos. La mayoría de los metales considerados tóxicos no suelen tener papeles biológicos beneficiosos y su sola presencia, o bien el superar el umbral (siempre muy pequeño) de concentración por encima del cual resultan tóxicos, da lugar a múltiples problemas. Esto se debe normalmente a que dichos metales se unen muy fuertemente, mediante enlaces químicos, a moléculas (generalmente macromoléculas)

que tienen una función biológica específica que se realiza en forma libre o, más frecuentemente, unidas a otros metales diferentes del que se considera como tóxico.

Entre los elementos considerados tóxicos se incluyen: arsénico (compuestos de este elemento se usan como insecticidas, herbicidas, etc...), cadmio (que aparece como subproducto en los procesos de extracción de zinc y en otras varias operaciones industriales), mercurio (algunos de sus compuestos son subproductos industriales cuyos vertidos no siempre se controlan adecuadamente y se utiliza en la fabricación de fungicidas organomercuriales) y plomo [21].

La intensidad y la forma en que se manifiesta el efecto tóxico que ejerce una determinada sustancia sobre un sistema biológico depende de muchos factores, entre los que se encuentran la naturaleza de la sustancia tóxica, la concentración de la misma en el organismo, la forma en que llega dicha sustancia al sistema biológico, el estado de salud del organismo, el tipo de éste, etc. El mecanismo por el que en cada caso se manifiestan los efectos adversos de un compuesto tóxico es muy complicado, si bien con un carácter muy general puede decirse que la toxicidad suele generarse por uno de los mecanismos siguientes [135]:

- por bloqueo de los grupos biológicos esenciales en las biomoléculas
- por desplazamiento de un ion metálico esencial de las biomoléculas
- por modificación de la conformación activa de las biomoléculas

El cadmio es un elemento extremadamente tóxico que se encuentra presente de forma natural en el medio ambiente y también como resultado de la actividad humana. Su toxicidad deriva de su rápida localización intracelular, sobre todo en el hígado, donde se enlaza a las metalotioneínas formando un complejo que es transferido lentamente al torrente sanguíneo para depositarse finalmente en los riñones. Esto conduce a una pérdida urinaria de proteínas filtrables, calcio y otras pequeñas moléculas, lo que produce osteomalacia, proteinuria y descalcificación [136].

En su forma catiónica normal, como Cd(II), este elemento presenta muchas analogías en el comportamiento químico con dos elementos esenciales, el Zn(II) y el Ca(II). Y, de alguna manera, estas analogías dan cuenta de sus principales efectos tóxicos. Por un lado, puede desplazar al zinc de algunos de sus sitios activos y por el otro, compite con el calcio en ciertos sistemas biológicos y también puede ser incorporado al hueso, ocupando los sitios de calcio en las apatitas biológicas [137].

El envenenamiento por cadmio suele ser muy grave pero, afortunadamente, bastante raro, aunque se han presentado casos aislados debido a contaminación de comidas cocinadas en recipientes recubiertos de CdS amarillo como pigmento. Recientemente se ha detectado cadmio en forma de complejo ternario Cd-Zn-metalotionina (con un contenido alrededor del 3% de Cd) en riñones de mamíferos. La proteína metalotionina tiene una alta proporción de residuos de cisteína (aproximadamente 1 de cada 3), situación ideal para enlazar metales del grupo 12. El papel biológico de este complejo no es bien conocido, pero es bastante probable que forme parte de una vía de desintoxicación. Tal mecanismo de desintoxicación puede ser particularmente útil para la fertilidad del varón, ya que incluso pequeñas dosis de cadmio dañan los conductos seminíferos y matan los espermatozoides.

El cadmio también afecta a la conformación de los polinucleótidos y a las propiedades físicas del ADN. Se ha demostrado que el Cd(II) interacciona con monocapas de fosfolípidos, siendo muy eficaz a concentraciones muy bajas, por lo que dicho ion puede ejercer un efecto tóxico sobre las membranas [138].

El desarrollo de agentes quelatantes es esencial para el tratamiento de la intoxicación por cadmio. De este modo, se han diseñado numerosos ligandos con el fin de eliminar los depósitos de cadmio en el organismo [139].

### **1.7. Objeto del trabajo.**

A la vista de lo expuesto en los apartados anteriores, se puede deducir el interés del estudio de las interacciones entre iones metálicos de transición y distintos ligandos, tanto más si atendemos al papel biológico relevante que pueden jugar dichos iones.

Por otra parte, también se ha intentado poner de manifiesto el interés que presentan los heterociclos de pirazol, 3,5-dimetilpirazol y 2-tiazolina presentes en 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn). Todo ello ha hecho aconsejable estudiar el comportamiento de estos ligandos frente a los iones mencionados.

En el trabajo que recoge la presente memoria se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn). Además, se ha realizado la síntesis y estudio de las fases sólidas resultantes de la reacción de PiTn y DMPiTn con sales de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), con el objetivo de comprobar si los sustituyentes en posiciones 3 y 5 del anillo de pirazol tienen alguna influencia en la coordinación de los ligandos anteriormente indicados.

Por último, se ha procedido al estudio biológico de los ligandos y de algunos complejos obtenidos, para lo que se ha evaluado la actividad antimicrobiana de los compuestos sintetizados que son solubles y estables en agua o en DMSO, así como algunas de las sales metálicas utilizadas en esta memoria, frente a distintos microorganismos.

Los resultados obtenidos se presentan y discuten en diferentes capítulos de esta memoria.

**1.8. Referencias**

- [1] F. Basolo, R. Johnson, “Química de los Compuestos de Coordinación”. Reverté, Barcelona (1967).
- [2] E. Gutiérrez Ríos, “Química Inorgánica”, 2ª ed. Reverté, Barcelona (1985).
- [3] K. M. Mackay, R. A. Mackay, “Introducción a la Química Inorgánica Moderna”. Reverté, Barcelona (1974).
- [4] K. Burger, “Coordination Chemistry: Experimental Methods”. Butterworth Group, London (1973).
- [5] R. G. J. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581-587.
- [6] J. Huheey, “Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad”, 3ª ed. Harla, México D.F. (1988).
- [7] A. E. Martell, M. Calvin, “Chemistry of the Metal Quelate Compounds”. Prentice-Hall, London (1953).
- [8] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, “Química Analítica Cualitativa”, 17ª ed. Paraninfo, Madrid (1999).
- [9] M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, “Organometallic Compounds. Vol. 2. The Transition Elements”, 4<sup>th</sup> ed. Chapman and Hall, London (1982).
- [10] W. L. Jolly, “Principios de Química Inorgánica”. McGraw-Hill Latinoamericana, Cali (1977).
- [11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, “Química Inorgánica Avanzada”, 4ª ed. Limusa, México D.F. (1986).
- [12] G. E. Rodgers, “Química Inorgánica”. McGraw-Hill, Madrid (1995).
- [13] R. Price en “Comprehensive Coordination Chemistry”. Vol. 6 (G. Wilkinson, ed.) Pergamon Press, New York (1987).
- [14] D. D. Chapman, E. R. Schmittou en “Comprehensive Coordination Chemistry” Vol. 6 (G. Wilkinson, ed.) Pergamon Press, New York (1987).
- [15] C. J. Jones en “Comprehensive Coordination Chemistry”. Vol. 6 (G. Wilkinson, ed.) Pergamon Press, New York (1987).
- [16] CH. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **128** (1993) 293-322.

- [17] A. Spencer en "Comprehensive Coordination Chemistry". Vol. 6 (G. Wilkinson, ed.) Pergamon Press, New York (1987).
- [18] D. A. Phipps, "Metals and Metabolites". Clarendon Press, Oxford (1976).
- [19] M. N. Huges, "The Inorganic Chemistry of Biological Processes", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley & Sons, New York (1981).
- [20] G. J. Eichhorn, "Inorganic Biochemistry", 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier, Amsterdam (1975).
- [21] E. Ochiai, "Química Bioinorgánica". Reverté, Barcelona (1985).
- [22] M. M. Jones, W. K. Vaughn, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** (1978) 2081-2088.
- [23] P. Köpf-Maier, H. Köpf en "Platinum, Gold and other Metal Chemotherapeutic Agents". (S. J. Lippard, ed.) ACS Symposium Series. Vol 209, Washington (1983).
- [24] A. Shulman, F. P. Dwyer, "Chelating Agents and Metal Chelates". Academic Press, New York (1964).
- [25] M. J. Cleare, *Coord. Chem. Rev.* **12** (1974) 349-405.
- [26] M. J. Abrams, B. A. Murrer, *Science* **261** (1993) 725-730.
- [27] S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, D. Ma, *Chem. Rev.* **93** (1993) 1137-1156.
- [28] P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.* **36** (1991) 1-48.
- [29] H. Sigel en "Metal Ions in Biological Systems". Vol. 14, Marcel Dekker, New York (1982).
- [30] F. Silva, F. Marques, I. C. Santos, A. Paulo, A. S. Rodrigues, J. Rueff, I. Santos, *J. Inorg. Biochem.* **104** (2010) 523-532.
- [31] S. P. Fricker, *Gold Bulletin* **29** (1996) 53-60.
- [32] B. M. Sutton, R. G. Franz, "Bioinorganic Chemistry of Gold Coordination Compounds". Smith Kline and French Laboratories, Philadelphia (1993).
- [33] J. R. J. Sorenson, (ed.), "Inflammatory Diseases and Copper". Humana Press, Clifton (1982)
- [34] R. A. Bulman, *Struct. Bonding* **67** (1987) 91-141.
- [35] J. Elguero en "Comprehensive Heterocyclic Chemistry". Vol. 5, (A. R. Katritzky, C. W. Rees, eds) Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [36] R. Blomstrand, A. Ellin, A. Lof, *Arch. Biochem. Biophys.* **199** (1980) 591-605.

- [37] K. Tsurumi, A. Abe, H. Fujimura, H. Asai, M. Nagasaka, H. Miyake, *Folia Pharmacol. Jpn.* **72** (1976) 41-52.
- [38] Y. S. Or, R. F. Clark, Q. Xie, J. McAlpine, D. N. Whittern, R. Henry, J. R. Luly, *Tetrahedron* **49** (1993) 8771-8786.
- [39] R. V. Ragavan, V. Vijayakumar, N. Suchetha Kumari, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 1173-1180.
- [40] A. Palomer, F. Cabre, J. Pascual, M. A. Trujillo, A. Entrena, M. A. Gallo, L. García, D. Mauleon, A. Espinosa, *J. Med. Chem.* **45** (2002) 1402-1411.
- [41] A. A. Bekhit, H. M. A. Ashour, Y. S. A. Ghany, A. E. -D. A. Bekhit, A. Baraka, *Eur. J. Med. Chem.* **43** (2008) 456-463.
- [42] M. Windholz (ed.) "The Merck Index", 9<sup>th</sup> ed. Merck & Co., Rahway, New Jersey (1976).
- [43] L. S. Goodman, A. Gilman, "The Pharmacological Basis of Therapeutics". Macmillan, New York (1980).
- [44] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 2909-2945.
- [45] E. Ciesielska, A. Szulawska, K. Studzian, J. Ochocki, K. Malinowska, K. Kik, L. Szmigiero, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 1579-1585.
- [46] O. I. El-Sabbagh, M. M. Baraka, S. M. Ibrahim, C. Pannecouque, G. Andrei, R. Snoeck, J. Balzarini, A. A. Rashad, *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 3746-3753.
- [47] F. Mani, *Coord. Chem. Rev.* **120** (1992) 325-359.
- [48] N. Kitajima, W. B. Tolman, *Progr. Inorg. Chem.* **43** (1995) 419-531.
- [49] K. Umakochi, Y. Yamauchi, K. Makamiya, T. Kajima, M. Yamasaki, H. Kawano, M. Onishi, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3907-3916.
- [50] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 115-210.
- [51] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **93** (1993) 943-980.
- [52] A. K. Singh, V. Aggarwal, U. P. Singh, S. Mehtab, *Talanta* **77** (2008) 718-726.
- [53] I. Boldog, J. Sieler, A. N. Chernega, K. V. Domasevitch, *Inorg. Chim. Acta* **338** (2002) 69-77.

- [54] J. Metzger en "Comprehensive Heterocyclic Chemistry". Vol. 4 (K.T. Potts, ed.) Pergamon Press, Oxford (1984).
- [55] R. Labia, C. Morin, *Antibiot.* **37** (1984) 1103-1129.
- [56] C. G. Bonde, N. J. Gaikwad, *Bioorg. Med. Chem.* **12** (2004) 2151-2161.
- [57] M. A. McDonough, J. W. Anderson, N. R. Silvaggi, R. F. Pratt, J. R. Knox, J. A. Kelly, *J. Mol. Biol.* **322** (2002) 111-122.
- [58] S. Torili, H. Tanaka, M. Sasaoka, N. Saitoh, T. Siroi, J. Nokami, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2495-2498.
- [59] L. Stryer, "Bioquímica". Reverté, Barcelona (1990).
- [60] L. C. Craig, W. F. Phillips, M. Burachik, *Biochemistry* **8** (1969) 2348-2356.
- [61] A. Ino, A. Murabayashi, *Tetrahedron* **55** (1999) 10271-10282.
- [62] A. Ino, Y. Hasegawa, A. Murabayashi, *Tetrahedron* **55** (1999) 10283-10294.
- [63] R. J. Bergeron, C. Z. Liu, J. S. Mcmanis, M. X. B. Xia, S. E. Algee, J. Wiegand, *J. Med. Chem.* **37** (1994) 1411-1417.
- [64] K. Langemann, D. Heineke, S. Rupprecht, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 5663-5673.
- [65] M. Gosálvez, C. Vivero, I. Álvarez, *Biochem. Soc. Trans.* **7** (1979) 191-192.
- [66] Z. Chang, N. Sitachitta, J. V. Rossi, M. A. Roberts, P. M. Flatt, J. Jia, D. H. Sherman, W. H. Gerwick, *J. Nat. Prod.* **67** (2004) 1356-1367.
- [67] J. Y. Lai, J. Yu, B. Mekonnen, J. Falck, *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 7167-7170.
- [68] Z. X. Huang, P. M. May, R. Williams, M. Gosálvez, *Inorg. Chim. Acta* **56** (1981) 41-44.
- [69] Z. X. Huang, P. M. May, D. R. Williams, *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.* **17** (1981) 1151-1152.
- [70] B. Radomska, T. Tatarowski, J. P. Morawiec, H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta* **106** (1985) L29-L31.
- [71] A. Doadrio, D. Craciunescu, C. Ghirvu, *Inorg. Perspect. Biol. Med.* **1** (1978) 223-231.
- [72] J. Dehand, J. Jordanov, J. P. Beck, *Chem. -Biol. Interact.* **11** (1975) 605-609.

- [73] J. S. Song, T. Moon, K. D. Nam, J. K. Lee, H. -G. Hahn, E. -J. Choi, C. N. Yoon, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **18** (2008) 2133-2142.
- [74] M. T. Wu, F. S. Waksmunski, D. R. Hoff, M. H. Fisher, J. R. Egerton, A. A. Patchett, *J. Pharm. Sci.* **66** (1977) 1150-153.
- [75] K. Sudo, Y. Matsumoto, M. Matsushima, M. Fujiwara, K. Konno, K. Shimotohno, S. Shigeta, T. Yokota, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **238** (1997) 643-647.
- [76] M. Petitjean, G. Vernin, J. Metzger, *Ind. Alim. Agric.* **98** (1981) 741-751.
- [77] P. Schieberle, W. Engel, *Int. Congress. Series* **1245** (2002) 229-233.
- [78] S. -Y. Lee, Y. S. Choe, K. -H. Lee, J. Lee, Y. Choi, B. -T. Kim, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **14** (2004) 1161-1163.
- [79] A. Sugii, N. Ogawa, H. Hashizume, *Talanta* **27** (1980) 627-631.
- [80] J. Li, H. Wei, S. Guo, E. Wang, *Anal. Chim. Acta* **630** (2008) 181-185.
- [81] D. Havrylyuk, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, L. Zaprutko, A. Gzella, R. Lesyk, *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 1396-1404.
- [82] J. Nelson, S. M. Nelson, W. D. Perry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **13** (1976) 1282-1289.
- [83] Y. J. Weaver, J. A. Weaver, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1309-1310.
- [84] K. A. Azam, R. Dilshad, S. E. Kabir, M. A. Mottalib, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **19** (2000) 1081-1084.
- [85] E. W. Ainscough, B. F. Anderson, E. N. Baker, A. G. Bingham, M. L. Brader, A. M. Brodie, G. J. Gainsford, *Inorg. Chim. Acta* **105** (1985) L5-L7.
- [86] J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **16** (1976) 1553-1556.
- [87] A. Th. Chaviara, P. C. Christidis, A. Papageorgiou, E. Chrysogelou, D. J. Hadjipavlou-Litina, C. A. Bolos, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 2102-2109.
- [88] E. Grazynska, W. Wojciechowski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **27** (1979) 211-216.
- [89] F. B. Stocker, P. Fadden, S. Dreher, D. Britton, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3251-3253.

- [90] E. Shuter, H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 368-372.
- [91] X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **316** (2001) 33-40.
- [92] K. Pang, D. Guo, H. Mo, Q. Meng, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 5453-5455.
- [93] A. Bernalte, M. A. Díaz, F. J. G. Barros, F. J. Higes, A. M. Pizarro, *Polyhedron* **15** (1996) 1691-1697.
- [94] A. Bernalte, M. A. Díaz, F. J. G. Barros, F. J. Higes, A. M. Pizarro, J. D. Martín, C. Valenzuela, *Polyhedron* **16** (1997) 297-305.
- [95] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, A. M. Pizarro-Galán, E. Viñuelas-Zahínos, *Z. Anorg. Allg. Chem. Acta* **631** (2005) 1898-1902.
- [96] A. Bernalte, F. J. G. Barros, F. J. Higes, A. M. Pizarro, C. Valenzuela, *Polyhedron* **16** (1997) 1137-1142.
- [97] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, *Polyhedron* **20** (2001) 3315-3319.
- [98] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas Zahínos, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 3574-3582.
- [99] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, R. Pedrero-Marín, E. Viñuelas-Zahínos, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 1457-1464.
- [100] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, *Polyhedron* **18** (1999) 2907-2912.
- [101] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M.M. Pacheco-Rodríguez, E. Viñuelas-Zahínos, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2** (2004) 307-316.
- [102] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, E. Viñuelas-Zahínos, *Polyhedron* **24** (2005) 129-136.

- [103] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, J. A. Pariente, R. Pedrero-Marín, A. B. Rodríguez, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 1861-1870.
- [104] A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, E. Viñuelas Zahínos, F. L. Cumbreira, A. L. Ortiz, F. J. Barros-García, A. B. Rodríguez, *Inorg.Chim. Acta* (2010) (*In Press*).
- [105] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. Luna-Giles, M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas Zahínos, *Polyhedron* **25** (2006) 43-51.
- [106] M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahínos, F. Luna-Giles, A. Bernalte-García, *Polyhedron* **26** (2007) 1173-1181.
- [107] F.J. Barros-García, A. Bernalte-García, F.J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas Zahínos, *Polyhedron* **24** (2005) 1125-1132.
- [108] F.J. Barros-García, A. Bernalte-García, F.J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas Zahínos, *Polyhedron* **24** (2005) 2972-2980.
- [109] E. Viñuelas Zahínos, F. Luna-Giles, P. Torres-García, A. Bernalte-García, *Polyhedron* **28** (2009) 1362-1368.
- [110] E. Viñuelas Zahínos, F. Luna-Giles, P. Torres-García, A. Bernalte-García, *Polyhedron* **28** (2009) 4056-4064.
- [111] M. J. Seven, L. A. Johnson (eds.), "Metal Binding in Medicine". Lippincott, Philadelphia (1960).
- [112] W. G. Hoekstra, J. W. Suttie, H. E. Ganther, W. Mertz, "Trace Elements Metabolism in Animals". University Park Press, Baltimore (1974).
- [113] Z. Guo, P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.* **49** (2000) 183-306.
- [114] S. J. Lippard, J. M. Berg, "Principles of Bioinorganic Chemistry". University Science Books, Mill Valley (1994).
- [115] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, "Bioinorganic Chemistry". University Science Books, Mill Valley (1994).
- [116] E. J. Baran, "Química Bioinorgánica". McGraw-Hill, Madrid (1995).

- [117] J. R. Lancaster, Jr. (ed.), "The Bioinorganic Chemistry of Nickel". Verlag Chemie, New York (1988).
- [118] N. E. Dixon, C. Gazzola, R. L. Blakeley, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4131-4133.
- [119] D. A. Phipps, "Metals and Metabolites". Clarendon Press, Oxford (1976).
- [120] L. Andréasson, R. Brändén, B. G. Malmöström, T. Vänngård, *FEBS Lett.* **32** (1973) 187-189.
- [121] G. A. Hamilton, P. K. Adolf, J. D. Jersey, G. C. DuBois, G. R. Dyrkacz, R. D. Libby, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1899-1912.
- [122] G. L. Eichhorn, ed. *Inorganic Biochemistry*. Vol I, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1973).
- [123] R. B. King (ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Vol 2, John Wiley & Sons, Chichester (1994).
- [124] M. M. O. Peña, J. Lee, D. J. Thiele, *J. Nutr.* **129** (1999) 1251-1260.
- [125] J. J. R. Frausto Da Silva, R. J. P. Williams, "The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life". Clarendon Press, Oxford (1991).
- [126] B. L. Vallee, D. S. Auld, *Biochemistry* **29** (1990) 5647-5659.
- [127] J. E. Coleman, *Annu. Rev. Biochem.* **61** (1992) 897-946.
- [128] B. L. Vallee, D. S. Auld, *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 543-551.
- [129] J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, "Química Bioinorgánica", Síntesis, Madrid (2002).
- [130] C. C. Pfeiffer, "Neurobiology of the Trace Metals Zinc and Copper", Academic Press, New York (1972).
- [131] J. H. R. Kägi, B. L. Vallee, *J. Biol. Chem.* **236** (1961) 2435-2442.
- [132] E. Mocchegiani, M. Muzzioli, C. Cipriano, R. Giacconi, *Mech. Ageing Dev.* **106** (1998) 183-204.
- [133] E. S. Wintergerst, S. Maggini, D. H. Hornig, *Ann. Nutr. Metab.* **50** (2006) 85-94.
- [134] U. S. Gurer, P. Gocer, E. Ercag, N. Erten, E. Rayaman, B. Gurbuz, A. Uzer, A. Karan, A. Cevikbas, *Int. Immunopharmacol.* **6** (2006) 808-816.

- [135] E. I. Ochiai, *J. Chem. Educ.* **51** (1974) 235-238.
- [136] O. Andersen, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2683-2710.
- [137] G. Nordberg, *Analisis* **28** (2000) 396-400.
- [138] Y. Suzuki, T. Matsushita, *Ind. Health.* **6** (1968) 128-133.
- [139] M. Dakanali, E. T. Kefalas, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 2531-2537.

**Capítulo II**  
**MATERIALES Y MÉTODOS**  
**EXPERIMENTALES**

**CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES****2.1. Síntesis de los ligandos****2.1.1. Síntesis del precursor 2-cloroetilisotiocianato**

Se disuelve clorhidrato de 2-cloroetilamina (50 g) en agua (100 mL) y se añade una disolución de tiofosgeno (50 g) en cloroformo (200 mL). Desde un embudo de adición se añade gota a gota una disolución acuosa concentrada de carbonato de sodio (130 g en 500 mL). La mezcla de reacción se mantiene en agitación y se enfría en hielo. Acabada la adición, se continúa agitando hasta desaparición del color rojo del tiofosgeno y aparición de una tonalidad amarilla. Se separa la capa orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro y se destila a vacío, tras lo cual se obtiene el producto en forma de aceite poco denso de color amarillo pálido.

**2.1.2. Síntesis de 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn)**

La síntesis de 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina se ha llevado a cabo de acuerdo con el método general descrito por Haugwitz y *col.* [1]. El procedimiento experimental seguido se describe a continuación:

Una vez disuelto pirazol (0.6948 g, 0.01 mol) en éter dimetílico del etilenglicol (glyme) (50 mL) se añade una suspensión oleosa de NaH al 60 % (0.4 g, 0.01 mol) poco a poco y con agitación para favorecer el desprendimiento de hidrógeno. Se deja agitando unas tres horas y se adiciona entonces 2-cloroetilisotiocianato (1.2158 g, 0.01 mol) en glyme (5 mL) gota a gota y agitando. Seguidamente, se pone a reflujo durante cuatro horas y, terminado este tiempo, se deja enfriar y se añade metanol (5 mL) llevándose después a sequedad en el rotavapor. Al residuo oleoso resultante se añade agua y se extrae la fase orgánica con cloroformo en un embudo de decantación, secándola con sulfato de sodio anhidro. El producto se obtiene por cristalización en una mezcla de éter etílico-éter de petróleo 1:2.

## 2.1.3. Síntesis de 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn)

Se disuelve 3,5-dimetilpirazol (0.9710g, 0.01 mol) en 50 mL de glyme y se procede de la misma forma que en la síntesis de PiTn. Una vez obtenido el residuo resultante de llevar a sequedad la mezcla de reacción, se suspende en agua y se separa la fase orgánica extrayendo con cloroformo, que se seca con sulfato de sodio anhidro. A continuación se elimina el disolvente de dicha fase resultando un aceite.

Un posible mecanismo para la síntesis de PiTn y DMPiTn se describe a continuación: la reacción entre pirazol o 3,5-dimetilpirazol y NaH genera el anión correspondiente. Seguidamente, el proceso transcurre a través de un ataque nucleofílico del anión al átomo de carbono del tiocarbonilo del grupo isotiocianato, seguido de una sustitución intramolecular por el ataque del átomo de azufre al carbono unido al cloro (Figura 2.1).

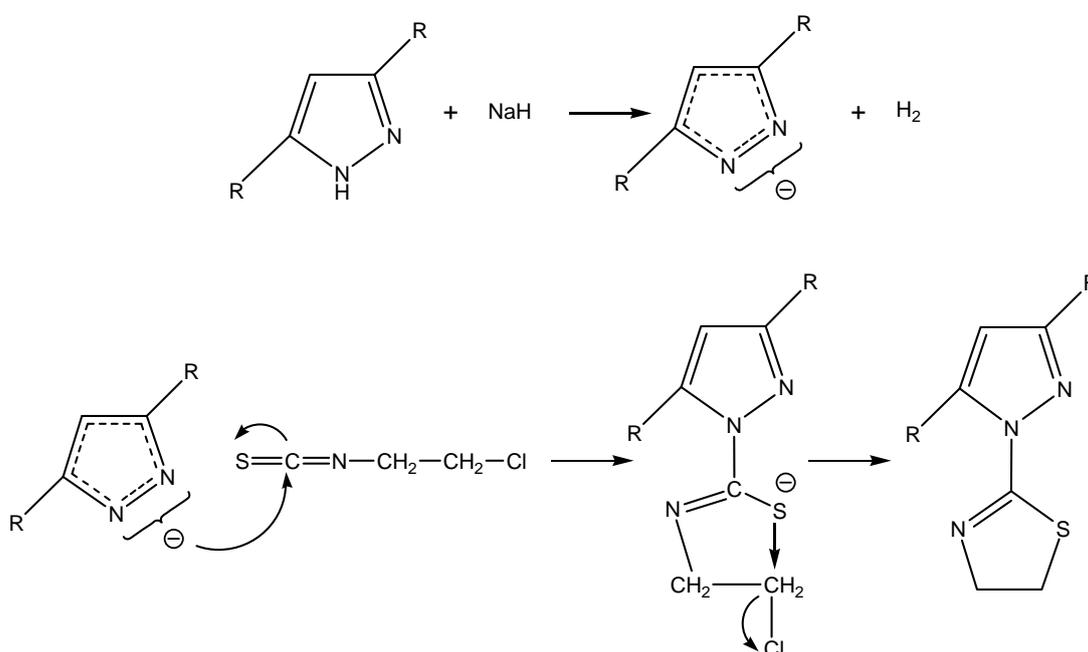


Figura 2.1. Posible mecanismo de reacción para la síntesis de PiTn (R = H) y DMPiTn (R = CH<sub>3</sub>)

## 2.2. Caracterización de los ligandos

### 2.2.1. Análisis elemental

La determinación del contenido en C, H, N y S de los dos ligandos se ha realizado mediante un analizador LECO CHNS-932.

### 2.2.2. Difracción de rayos X de monocristal

El estudio por difracción de rayos X de monocristal del ligando PiTn se realizó mediante un difractómetro Bruker SMART CCD utilizando radiación  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) monocromada por grafito. Se empleó un método de barrido  $\phi$ - $\omega$ . La estabilidad del cristal se comprobó por medio de la recogida de las primeras cincuenta fotos al final del proceso de toma de datos para monitorizar el proceso de decaimiento. Los datos de intensidad de las reflexiones fueron corregidos teniendo en cuenta el efecto de Lorentz-polarización. La corrección debida a los efectos de absorción se realizó utilizando el programa SADABS [2]. Para la resolución y refinamiento de la estructura cristalina se ha utilizado el paquete de programas WinGX [3].

En el CD que se adjunta con esta memoria se encuentra el archivo CIF del ligando PiTn y su validación mediante la aplicación checkCIF de la Union Internacional de Cristalografía.

### 2.2.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo se han realizado en la región espectral entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y  $150 \text{ cm}^{-1}$ .

Para registrar el intervalo de número de ondas comprendido entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y  $370 \text{ cm}^{-1}$  se ha utilizado un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT-IR 1720. La muestra del ligando PiTn se ha dispersado en KBr de pureza espectroscópica, preparándose en forma de pastilla. Para medir la muestra oleosa de DMPiTn se puso el aceite entre dos discos de cloruro de sodio.

En la zona del espectro entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  y  $150 \text{ cm}^{-1}$  se ha empleado un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT-IR 1700X. La muestra se ha dispersado en

polietileno de pureza espectroscópica en el caso del ligando PiTn y se ha preparado en forma de pastilla según el método habitual, mientras que para DMPiTn se ha utilizado Nujol como agente dispersante y discos de polietileno como soporte.

#### 2.2.4. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible

Los espectros de absorción de PiTn y DMPiTn disueltos en etanol de pureza espectroscópica ( $2 \cdot 10^{-5}$  M) se han registrado en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 nm y 300 nm mediante un espectrofotómetro SHIMADZU UV-3101PC. Se han utilizado celdas de cuarzo de 1 cm de espesor óptico.

#### 2.2.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los ligandos tanto en cloroformo deuterado como en dimetilsulfóxido deuterado se han registrado con un espectrómetro BRUKER AM 400 operando a 400 MHz para  $^1\text{H}$  y a 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Como referencia interna se ha utilizado tetrametilsilano (TMS). Las constantes de acoplamiento aparentes se han medido en Hz.

### **2.3. Síntesis y caracterización de las fases sólidas obtenidas a partir de los sistemas M(II)/PiTn y M(II)/DMPiTn**

#### 2.3.1. Síntesis de las fases sólidas obtenidas a partir de los sistemas M(II)/PiTn

Las fases sólidas cristalinas sintetizadas a partir de los sistemas M(II)/PiTn se obtuvieron mezclando sendas disoluciones, una de ellas formada disolviendo 0.1 g de ligando en la menor cantidad posible de disolvente y otra conteniendo el ion metálico en forma de cloruro o de nitrato [M(II) = Co, Ni, Cu, Zn, Cd] disuelto en la mínima cantidad de ese mismo disolvente y de forma que la relación estequiométrica metal:ligando fuera 1:1. Una vez establecida la estequiometría del complejo, con la intención de aumentar el rendimiento o bien de mejorar la cristalización, se utilizó la relación correspondiente que se indica en la Tabla 2.1 junto con el método de cristalización empleado y los disolventes utilizados.

La mayoría de las fases sólidas se cristalizaron dejando el sistema en reposo durante varios días a temperatura ambiente se obtuvieron cristales de calidad y tamaño

adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el caso de los sistemas  $\text{CuCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{CdCl}_2/\text{PiTn}$  se obtuvieron de modo inmediato sólidos pulverulentos verde y blanco, respectivamente, que se filtraron y se recrystalizaron en agua. Cabe resaltar la tendencia de  $\text{CdCl}_2/\text{PiTn}$  a formar maclas, así como la pérdida de transparencia de sus cristales en contacto con el aire, por lo que fue necesario conservarlos en sus aguas madre.

Tabla 2.1

*Métodos de obtención de las fases sólidas cristalinas de los sistemas  $M(\text{II})/\text{PiTn}$*

	Relación M:L	Disolvente	Método	Color
$\text{CoCl}_2$	1:2	etanol 96 %	evaporación	rosa
$\text{CoCl}_2$	1:2	etanol	concentración a $\sim 60^\circ\text{C}$	azul
$\text{CoCl}_2$	1:3	etanol 96 %-éter	difusión en fase de vapor	naranja
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1:2	etanol 96 %	evaporación	rojo
$\text{NiCl}_2$	1:2	etanol 96 %	evaporación	azul
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1:3	metanol	evaporación	violeta
$\text{CuCl}_2$	1:1	agua	evaporación (*)	verde
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1:1	etanol 96 %	evaporación	azul
$\text{ZnCl}_2$	1:1	etanol 96 %	evaporación	inoloro
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1:2	etanol 96 %	evaporación	inoloro
$\text{CdCl}_2$	1:1	agua	evaporación (*)	inoloro
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1:2	etanol 96 %	evaporación	inoloro

(\*): obtenidos por recrystalización en agua a partir de sólido precipitado de disoluciones etanólicas.

El sistema  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  merece una mención aparte por la variedad de fases obtenidas. En un intento de recrystalizar la fase sintetizada, según el método antes descrito, se disolvió cierta cantidad de sólido en etanol y se calentó, observándose un cambio de color del rosa al azul. Al cesar el calentamiento, la disolución retornaba al rosa, por lo que se introdujo en una estufa a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , ligeramente inferior al punto de ebullición del etanol. Se obtuvieron de este modo cristales azules del sistema  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$ .

En cuanto a la fase naranja, ésta se obtuvo, en un intento de conseguir una fase verde análoga a la del sistema  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ , a partir de una disolución de  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  en proporción 1:3 en etanol por difusión en fase de vapor con éter etílico.

En todos los casos, los cristales se recogieron del medio de reacción mediante procedimientos mecánicos y se lavaron con éter frío sobre papel de filtro.

### 2.3.2. Síntesis de las fases sólidas obtenidas a partir de los sistemas $\text{M(II)}/\text{DMPiTn}$

En el caso del sistema  $\text{M(II)}/\text{DMPiTn}$ , las disoluciones del ligando y del ion metálico como cloruro o nitrato [ $\text{M(II)} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ] se mezclaron en la forma descrita en el apartado anterior. Sin embargo, el método de cristalización más ampliamente utilizado ha sido la difusión en fase de vapor con éter etílico, como se indica en la Tabla 2.2, excepto para la fase rosa del sistema  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ , que se obtuvo por evaporación a temperatura ambiente y, en el caso de la fase naranja de ese mismo sistema, que precipitó junto con la rosa por concentración a baja temperatura.

Cabe resaltar los métodos de obtención de las fases cristalinas correspondientes al sistema  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ , debido a los cambios de color que tienen lugar. Como en el primer sistema, el calentamiento de una disolución etanólica de la fase rosa provoca un cambio de color al azul pero no se consigue la precipitación de sólido, por lo que el método seguido para conseguir cristales de la fase azul es la difusión en fase de vapor de una disolución etanólica de  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$  en proporción 1:1 con éter etílico.

En cuanto a la fase verde, se obtuvo a partir de una disolución en etanol absoluto de  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$  en proporción 1:3, por difusión en fase de vapor con éter etílico. Asimismo, es posible obtener esta fase sólida por concentración en estufa de una disolución etanólica de la fase rosa, lo que conduce, además del cambio de color del rosa al azul en la disolución, a la aparición de sólido verde microcristalino.

Por otro lado, y de forma análoga a lo ocurrido en el sistema  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$ , la reacción de  $\text{CuCl}_2$  y de  $\text{CdCl}_2$  con  $\text{DMPiTn}$  en etanol 96 % provocó la inmediata precipitación de sólidos verde y blanco, respectivamente. Tras realizar las correspondientes pruebas de solubilidad, se llevó a cabo su recristalización en agua.

Tabla 2.2

*Métodos de obtención de las fases sólidas cristalinas de los sistemas M(II)/DMPiTn*

	Relación M:L	Disolvente	Método	Color
CoCl <sub>2</sub>	1:2	etanol 96 %	evaporación	rosa
CoCl <sub>2</sub>	1:1	etanol-éter	difusión en fase de vapor	azul
CoCl <sub>2</sub>	1:2	etanol 96 %-éter	evaporación a ~ 4°C	naranja
CoCl <sub>2</sub>	1:3	etanol-éter	difusión en fase de vapor	verde
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:2	etanol 96 %-éter	difusión en fase de vapor	rojo
CuCl <sub>2</sub>	1:1	agua	evaporación (*)	verde
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:1	etanol 96 %-éter	difusión en fase de vapor	azul
ZnCl <sub>2</sub>	1:1	etanol 96 %-éter	difusión en fase de vapor	incoloro
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:2	etanol 96 %-éter	difusión en fase de vapor	incoloro
CdCl <sub>2</sub>	1:2	agua	evaporación (*)	incoloro
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:2	etanol 96 %-éter	difusión en fase de vapor	incoloro

(\*): obtenidos por recristalización en agua a partir de sólido precipitado de disoluciones etanólicas.

### 2.3.3. Análisis elemental

La determinación del contenido en C, H, N y S de cada una de las fases sólidas aisladas se ha realizado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Santiago de Compostela mediante un analizador FISONs (modelo EA 1108) y en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura mediante un analizador LECO CHNS-932.

### 2.3.4. Difracción de rayos X de monocristal

El estudio por difracción de rayos X de monocristal se ha llevado a cabo mediante un difractómetro Bruker SMART CCD, descrito en el Apartado 2.2.2 y un difractómetro Enraf Nonius TurboCAD4, dependiendo de los requerimientos de la muestra monocristalina.

En el caso del difractómetro Enraf Nonius Turbo CAD4 se utilizó la radiación CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) monocromada por grafito y se empleó el método de barrido  $\omega$ -2 $\theta$ . Los datos de intensidad de las reflexiones recogidas fueron corregidos teniendo en

cuenta el efecto de Lorentz-polarización. Las correcciones de absorción se realizaron utilizando la aplicación psi-scan del sistema WINGX [3].

Las estructuras cristalinas se resolvieron, bien por métodos directos bien mediante el método de Patterson, y subsecuentes síntesis de Fourier utilizando el paquete de programas WINGX [3]. El refinamiento se llevó a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópicos, excepto aquéllos presentes en desórdenes que lo hicieron con parámetros de desplazamiento isotrópicos. En el caso de algunos complejos fue necesario aplicar restricciones a los parámetros de desplazamiento anisotrópico de algunos átomos, así como a las distancias de enlace C-CH<sub>3</sub>. Los átomos de hidrógenos unidos a átomos de carbono heterocíclicos se fijaron geoméricamente, con valores de desplazamiento isotrópicos derivados de los valores de desplazamiento equivalentes de los correspondientes átomos de carbono. Los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua se detectaron por diferencias de Fourier y se refinaron con factores isotrópicos de temperatura, aplicando restricciones para las distancias O-H y H...H de 0.957(3) y 1.513(3) Å, respectivamente, con el fin de asegurar una geometría químicamente razonable.

En el CD adjunto a esta memoria se encuentran los archivos CIF de las fases cristalinas así como sus validaciones realizadas mediante la aplicación checkCIF de la Union Internacional de Cristalografía.

### 2.3.5. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos de las diferentes fases sólidas formadas en los sistemas M(II)/PiTn y M(II)/DMPiTn se obtuvieron mediante la técnica de reflectancia difusa, en un equipo SHIMADZU UV-3101PC.

Para el registro de los espectros, el sólido constituyente de la fase objeto de estudio se molturó finamente y el polvo resultante se dispersó en BaSO<sub>4</sub>, que fue utilizado como referencia.

Asimismo, se registraron en el citado equipo, los espectros en disolución acuosa de dichas fases con objeto de asegurar la permanencia en disolución del compuesto identificado en fase sólida. De ese modo, se seleccionaron los compuestos destinados al estudio biológico. Además, en el caso de los complejos de Cu(II) se realizaron los espectros electrónicos en disolución de DMSO para determinar la energía de transición electrónica entre orbitales d y poder usar este valor en los cálculos de los parámetros de los espectros de EPR en el citado disolvente.

### 2.3.6. Medidas de susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado en la Universidad Central de Barcelona empleando un magnetómetro de péndulo MANICS DSM8 equipado con un criostato de helio de flujo continuo y un electromagnetómetro Drusch EAF 16UE. El campo magnético aplicado fue de 1.6 Tesla aproximadamente. Los valores experimentales han sido corregidos mediante las constantes de Pascal para compensar el diamagnetismo de los átomos constituyentes [4]. Asimismo, se ha considerado el efecto del paramagnetismo independiente de la temperatura [5]. Por otro lado, en el caso de los compuestos dinucleares o polinucleares, se obtuvieron datos en el rango de temperaturas entre 2 K y 300 K.

### 2.3.7. Espectroscopia de resonancia de espín electrónico (RSE)

Los espectros de resonancia de espín electrónico de los complejos obtenidos en los sistemas Cu(II)/PiTn y Cu(II)/DMPiTn han sido registrado empleando un equipo BRUKER, modelo ESP-300E, de la Universidad Central de Barcelona. Los espectros se realizaron tanto en fase cristalina a temperatura ambiente como en DMSO a la temperatura del nitrógeno líquido.

### 2.3.8. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo de las fases sólidas se han registrado entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $150\text{ cm}^{-1}$ .

Para el registro de la región comprendida entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $370\text{ cm}^{-1}$  se ha utilizado un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT-IR 1720. Las distintas fases

sólidas se han dispersado en KBr de pureza espectroscópica y preparado en forma de pastillas.

La zona de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $150\text{ cm}^{-1}$  se registró en un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT-IR 1700X a partir de muestras dispersas en polietileno de pureza espectroscópica y preparadas en forma de pastilla, o bien en aceite de Nujol entre discos de polietileno.

## 2.4. Pruebas biológicas

La realización de esta parte del trabajo se ha llevado a cabo en el Departamento de Microbiología de la Universidad de Extremadura.

### 2.4.1. Actividad antimicrobiana

Se ha determinado la actividad antimicrobiana de los ligandos sintetizados PiTn y DMPiTn en DMSO, así como de los correspondientes compuestos de coordinación obtenidos y estables en disolución acuosa:

[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8), [Co(ONO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(DMPiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (9),  
 [NiCl<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (10), [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11), [ {CuCl(PiTn)}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] (12),  
 [ {CuCl(DMPiTn)}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] (13), [Cu( $\mu$ -NO<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PiTn)<sub>n</sub>] (14),  
 [ {Cu(NO<sub>3</sub>)(DMPiTn)}<sub>2</sub>( $\mu$ -NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (15), [ZnCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Zn(PiTn)<sub>2</sub>] (16),  
 [ZnCl(DMPiTn)<sub>2</sub>][ZnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] (17), [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (18),  
 [Zn(ONO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(DMPiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (19), [CdCl<sub>2</sub>(PiTn)<sub>n</sub>] (20), [CdCl<sub>2</sub>(DMPiTn)<sub>n</sub>] (21),  
 [Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>] (22), [Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMPiTn)<sub>2</sub>] (23).

Se han utilizado los siguientes microorganismos: *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Bacillus subtilis* ATCC 12432 y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Todos ellos han sido obtenidos a partir de la American Type Culture Collection (ATCC) a través de la Colección Española de Cultivos Tipo (CECT) de Valencia.

El cálculo de la concentración mínima inhibitoria (CMI), que expresa la cantidad mínima de compuesto necesaria para impedir el crecimiento bacteriano, se ha llevado a cabo utilizando la técnica de macrodilución en caldo, según las directrices del National Committee for Clinical Laboratory Standard (NCCLS) [6].

#### 2.4.1.1. Preparación de los potenciales compuestos antimicrobianos

Los compuestos estudiados se disolvieron en dimetilsulfóxido (los ligandos) o en agua (los complejos y las sales metálicas) en una concentración de 2000  $\mu\text{g/mL}$ . Todas las disoluciones se almacenaron a 4°C hasta su uso.

#### 2.4.1.2. Preparación del medio de cultivo y del inóculo microbiano

La preparación del medio de cultivo se hizo siguiendo las recomendaciones del NCCLS utilizando el caldo Mueller-Hinton (OXOID) para todos los microorganismos.

Se emplearon baterías de tubos con 1 mL de medio estéril sin el producto a estudiar, excepto para el primer tubo que contenía 1.8 mL (1.6 mL para una concentración inicial de 1000  $\mu\text{g/mL}$ ). A este primer tubo se añade 0.2 mL (0.4 mL para una concentración inicial de 1000  $\mu\text{g/mL}$ ) de la disolución inicial de producto a estudiar hasta conseguir una concentración de 200  $\mu\text{g/mL}$ . Tras mezclar adecuadamente, se pasó 1 mL al siguiente tubo; el proceso se repitió tantas veces como diluciones se estudiaron. Del último tubo se eliminó 1 mL de medio, con objeto de mantener el volumen final en 1 mL. La serie de tubos se completa con dos tubos, uno para control de crecimiento y otro de esterilidad.

El inóculo microbiano se preparó a partir de suspensiones al 0,5 de la escala de MacFarland (aproximadamente  $10^8$  ufc\*/mL). Esta suspensión inicial se diluyó en caldo Mueller-Hinton 1:100 de forma que al añadir 1 mL de medio de inóculo a los tubos con 1 mL de medio con el producto a estudiar quedó  $10^6$  ufc en 2 mL, es decir,  $5 \cdot 10^5$  ufc/mL. El inóculo ya diluido se usó en los 15 minutos siguientes a su preparación. Se controlaron convenientemente los inóculos así preparados, sembrando

---

\* unidades formadoras de colonias

alícuotas diluidas en medio sólido que, una vez incubadas, permitieron el recuento del inóculo realmente usado. El inóculo final fue de  $5 \cdot 10^5$  ufc/mL.

#### 2.4.1.3. Incubación y lectura de resultados

Los tubos se incubaron a 35°C durante 24 horas. Tras la incubación se procedió a la lectura de los resultados.

#### 2.4.1.4. Estudio de la sensibilidad de los microorganismos frente a los compuestos

Como medio nutritivo se utilizó caldo Mueller-Hinton. Se han incubado los microorganismos en su medio nutritivo, suplementado éste con las diferentes sustancias a estudiar. Se mantuvieron controles sin los productos a estudiar y sin bacterias (controles de esterilidad).

Los cultivos se llevaron a cabo en el interior de los pocillos de placas de microtitulación de poliestireno (96 pocillos/placa), disponiendo 200  $\mu$ L de cultivo en cada pocillo y siendo la concentración de las sustancias a estudiar de 100  $\mu$ g/mL.

Para obtener el inóculo se mide la turbidez de los cultivos a la longitud de onda de 492 nm hasta obtener una transmitancia del 82 %, que se corresponde con 0.5 de la escala de Mcfarland ( $1.5 \cdot 10^6$  ufc/mL). Las medidas se realizaron con un espectrofotómetro vertical Anthos 2020.

## 2.5. Reactivos y otros materiales utilizados

En la síntesis de los ligandos PiTn y DMPiTn y de sus respectivas fases sólidas se han empleado los siguientes reactivos, todos ellos de pureza para síntesis:

Clorhidrato de 2-cloroetilamina	Aldrich
Tiofosgeno	Aldrich
Cloroformo	Panreac
Carbonato de sodio	Aldrich
Pirazol	Aldrich

3,5-Dimetilpirazol	Aldrich
Hidruro de sodio (suspensión oleosa al 60 %)	Aldrich
Sulfato de sodio anhidro	Panreac
Éter dimetílico del etilenglicol	Panreac
Éter etílico	Panreac
Éter de petróleo	Panreac
Etanol (96 %)	Panreac
Etanol absoluto	Panreac
Dimetilsulfóxido	Panreac
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{ZnCl}_2$	Panreac
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Panreac
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Probus

Además de estos reactivos y de los instrumentos especificados en los Apartados anteriores, se ha utilizado el material habitual en este tipo de trabajos, disponible en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura.

**2.6. Bibliografía**

- [1] R. D. Haugwitz, B. V. Maurer, A. J. Martínez, G. A. Jacobs, V. L. Narayanan, *Synthesis* (1976) 336-338.
- [2] G. M. Sheldrick, SADABS: Program for Empirical Absorption Correction, University of Göttingen, Göttingen (1996).
- [3] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837-838.
- [4] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **29** (1982) 203-283.
- [5] F. E. Mabbs, D. J. Machin, "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman and Hall, London (1973).
- [6] National Committee for Clinical Laboratory Standard, "Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility. Test for Bacteria that Grow Aerobically", 6<sup>th</sup> ed., Approved Standard M7-A6, NCCLS, Wayne, Pensilvania (2003).

## **Capítulo III**

# **ESTUDIO DE LOS LIGANDOS**

**CAPÍTULO III. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS.**

Como se ha indicado en la Introducción, en la presente Tesis Doctoral se han sintetizado y caracterizado los ligandos 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn).

**3.1. Análisis elemental**

El análisis elemental tanto de la fase sólida de PiTn como del aceite de DMPiTn, obtenidos mediante los procesos de síntesis descritos en el Apartado 2.1, ha conducido a los resultados recogidos en la Tabla 3.1, donde se indican además los valores teóricos calculados para las fórmulas empíricas de los ligandos.

Tabla 3.1

*Análisis elemental de PiTn y DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
PiTn (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S)	Calculado	47.04	4.61	27.43	20.93
	Encontrado	46.82	4.73	27.08	20.54
DMPiTn (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S·2/5glyme)	Calculado	53.06	6.96	19.32	14.75
	Encontrado	53.39	7.31	19.60	14.90

Glyme: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

Como se puede observar, existe una buena concordancia entre los valores experimentales encontrados y los calculados. En el caso de DMPiTn, ha sido necesario considerar 0.4 mol de glyme por mol de ligando para lograr un buen ajuste de los datos.

**3.2. Difracción de rayos X de monocristal**

El procedimiento de síntesis de PiTn ha permitido obtener cristales de tamaño y calidad adecuados para llevar a cabo su estudio por difracción de rayos X de monocristal. No así en el caso de DMPiTn, del que no se ha podido conseguir sólido, ya que siempre se ha obtenido como un aceite.

En la Tabla 3.2 se indican los datos principales del cristal examinado, así como los parámetros de barrido y los parámetros de acuerdo obtenidos después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 3.2

*Datos del cristal, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de PiTn*

Forma del cristal	Prisma
Tamaño (mm)	0.54 x 0.36 x 0.31
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	8.847(1)
b (Å)	7.077(1)
c (Å)	11.774(1)
β (°)	94.27(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	735.1(1)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.384
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.361
F (000)	320
Intervalo θ	4.6-56.4
Intervalo de índices de Miller	-9 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 15
Reflexiones independientes	1748
Reflexiones observadas	1398 [F > 4.0 σ(F)]
Parámetros refinados	92
Coefficiente de extinción	0.013(3)
R	0.039
R <sub>w</sub>	0.1005
w	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0468P) <sup>2</sup> + 0.2684P] donde P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ) / 3
Goof	1.005
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>3</sup> )	0.369, -0.337

La estructura se ha resuelto por métodos directos y subsiguientes síntesis de diferencias de Fourier, y ha sido refinada por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópicos,  $U_{eq}$ , mientras que los átomos de hidrógeno se posicionaron geoméricamente con valores para los parámetros de desplazamiento isotrópicos,  $U_{iso}$ , derivados de los valores de  $U_{eq}$  del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos. Las coordenadas fraccionarias y los coeficientes de desplazamiento de los átomos que forman la unidad asimétrica vienen recogidos en el CD que acompaña esta Tesis.

El estudio de rayos X de los cristales de PiTn revela que están constituidos por celdas unidad monoclinicas pertenecientes al grupo espacial  $P2_1/c$ , cada una de las cuales contiene cuatro moléculas de ligando. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de la estructura molecular de PiTn, en el que se representan los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%, mientras que la Figura 3.2 ofrece una vista de la disposición de las moléculas de PiTn en la celda unidad. Las distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 3.3.

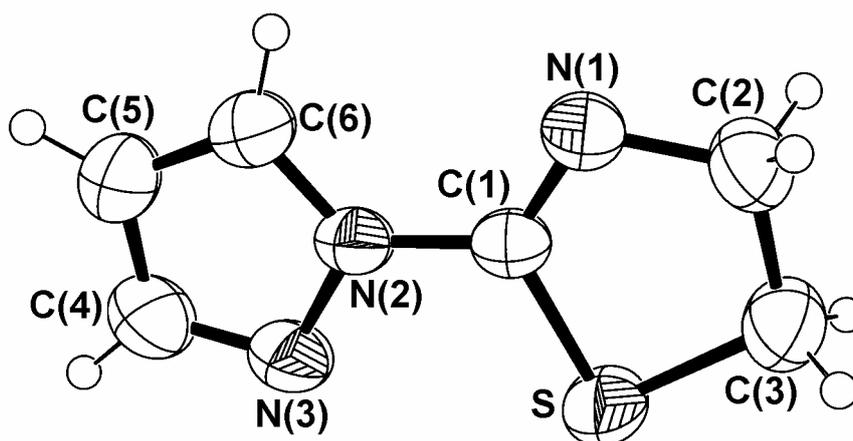


Figura 3.1. Estructura molecular de PiTn

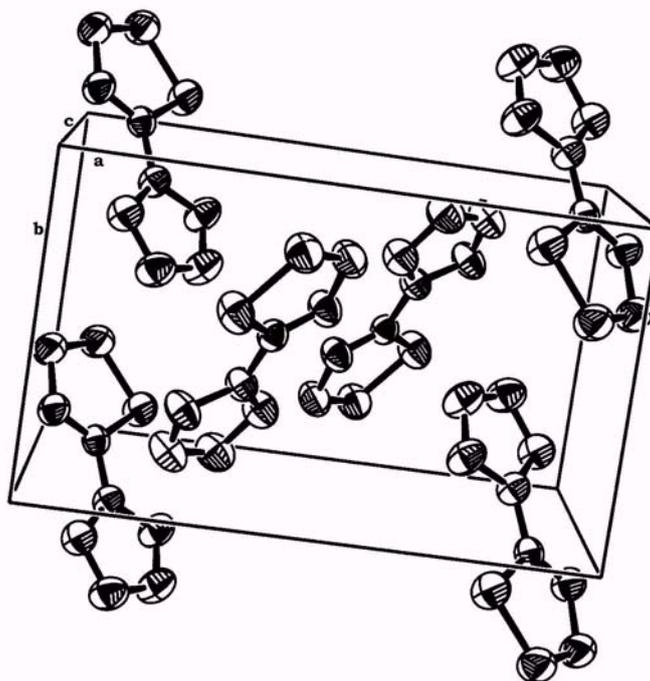


Figura 3.2. Disposición de las moléculas de PiTn en la celda unidad

En el anillo S-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) el corto enlace endocíclico C(1)-N(1) [1.257(2) Å], propio de un doble enlace carbono-nitrógeno [ $d(\text{C}=\text{N}) = 1.26 \text{ \AA}$ ], junto con un ángulo de enlace S-C(1)-N(1) [120.8(1)°] alto y una distancia de enlace S-C(1) [1.750(2) Å] relativamente larga para una unión  $\text{S}^{\text{II}}\text{-C}(\text{sp}^2)$ , indica que se trata de un heterociclo de 2-tiazolina [1].

Con respecto al anillo de pirazol, las distancias y ángulos de enlace son las normales para este heterociclo aromático [2].

Por otra parte, del examen de los planos de mínimos cuadrados se deduce que ambos anillos heterocíclicos son planos, con unas desviaciones máximas con respecto a los planos medios de los anillos [S-C(1)-N(1)-C(2)-C(3)] y [N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-C(6)] de 0.004(2) Å para C(3) y de 0.006(2) Å para C(6), respectivamente. Asimismo, el ángulo diedro entre los anillos de tiazolina y pirazol [2.9(1)°] indica que ambos heterociclos son prácticamente coplanares.

Tabla 3.3

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de PiTn*

S-C(1)	1.750(2)	N(2)-N(3)	1.365(2)
S-C(3)	1.796(2)	N(3)-C(4)	1.316(3)
N(1)-C(1)	1.257(2)	C(6)-C(5)	1.349(3)
N(1)-C(2)	1.461(2)	C(2)-C(3)	1.517(3)
C(1)-N(2)	1.396(2)	C(5)-C(4)	1.397(3)
N(2)-C(6)	1.358(2)		
C(1)-S-C(3)	89.0(1)	N(3)-N(2)-C(1)	119.6(1)
C(1)-N(1)-C(2)	110.9(2)	C(4)-N(3)-N(2)	103.7(2)
N(1)-C(1)-N(2)	122.0(2)	C(5)-C(6)-N(2)	106.7(2)
N(1)-C(1)-S	120.8(1)	N(1)-C(2)-C(3)	111.9(2)
N(2)-C(1)-S	117.2(1)	C(6)-C(5)-C(4)	105.4(2)
C(6)-N(2)-N(3)	111.9(2)	N(3)-C(4)-C(5)	112.3(2)
C(6)-N(2)-C(1)	128.4(1)	C(2)-C(3)-S	107.5(1)

Por último, cabe señalar que en la red cristalina las moléculas se hallan unidas por un lado, por medio de fuerzas de Van der Waals, siendo la distancia más corta entre moléculas adyacentes a través de átomos distintos del hidrógeno de 3.281(2) Å [S ( $x, y, z$ )-N(3) ( $-x + 2, \frac{y+1}{2}, \frac{-z+1}{2} + 1$ )].

Por otro lado, en cuanto a la posible existencia de interacciones aromáticas, es necesario destacar su importancia a la hora de determinar el empaquetamiento cristalino en compuestos que contienen algún fragmento aromático especialmente, y como se verá más adelante, en compuestos de coordinación con ligandos heterocíclicos que contienen nitrógeno como átomo dador. Se han tenido en consideración los distintos tipos de interacciones aromáticas que pueden tener lugar, representadas en la Figura 3.3, y que se describen a continuación:

- a) Apilamiento facial o  $\pi$ - $\pi$  stacking. Consiste en un ordenamiento paralelo de los anillos aromáticos de modo que éstos se hallan superpuestos, estando comprendida la distancia entre los planos de mínimos cuadrados de los anillos entre 3.3 y 3.8 Å. Este caso está energéticamente desfavorecido, ya que las interacciones entre los electrones  $\pi$  de ambos anillos tienen carácter repulsivo.
- b) Apilamiento desplazado. Puede describirse como una disposición paralela en la que ocurre un desplazamiento relativo de los planos medios de los anillos, dando lugar a un solapamiento parcial. La separación entre los planos de los anillos está comprendida en el mismo rango que el anterior. Es energéticamente favorable, ya que minimiza la repulsión entre electrones  $\pi$  y maximiza las fuerzas atractivas entre el esqueleto  $\sigma$  de uno de los anillos y la nube  $\pi$  del otro, pudiendo existir cierta desviación de la coplanaridad (b').
- c) Ordenamiento tipo T. En este tipo de disposición, los planos medios de los anillos forman un ángulo comprendido entre 40° y 90°, siendo las fuerzas de interacción C-H $\cdots$  $\pi$  que se establecen entre un dador C-H y un aceptor  $\pi$ , las principales responsables de esta estructura. Normalmente, estas interacciones tienen lugar entre dos de los hidrógenos de uno de los anillos y la nube aromática del otro.

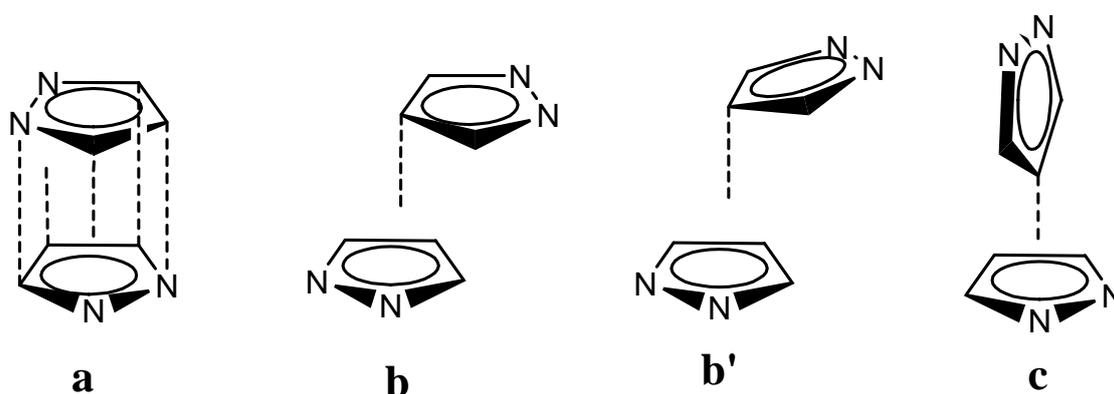


Figura 3.3. Tipos de interacciones aromáticas entre anillos de pirazol

En el compuesto que nos ocupa quedan descartadas tanto una interacción de apilamiento facial como una de apilamiento desplazado, ya que la distancia entre los planos de mínimos cuadrados de heterociclos de pirazol paralelos y adyacentes es de 7.077 Å, valor que se encuentra fuera del rango (3.3-3.8 Å) en el que puede darse este tipo de interacción [3,4]. Sin embargo, sí tiene lugar una interacción de tipo T entre los átomos de hidrógeno H-C(4) y H-C(5) de un anillo pirazólico y la nube  $\pi$  de otro. Tal y como se puede apreciar en la Figura 3.4, cada heterociclo de pirazol establece interacciones de tipo C-H $\cdots\pi$  con otros dos anillos de pirazol de ligandos vecinos cuyos planos de mínimos cuadrados forman un ángulo de 66.8° con el de referencia, actuando a la vez como dador C-H y como aceptor  $\pi$ .

La Tabla 3.4 recoge los valores de los parámetros que caracterizan la estructura supramolecular que presenta PiTn, siendo  $D(c_i-c_j)$  la distancia entre los centroides de los anillos de pirazol que interaccionan, ANG el ángulo que forman los planos de mínimos cuadrados de dichos anillos, DZ la distancia entre el centroide del anillo dador C-H y el plano de mínimos cuadrados definido por el aceptor  $\pi$ , DXY la distancia entre las proyecciones de los centroides sobre el plano del anillo aceptor  $\pi$ ,  $H_i\cdots c_j$  la distancia entre el hidrógeno interactuante del pirazol dador C-H y el centroide del pirazol aceptor  $\pi$ , y  $C-H_i\cdots c_j$  el ángulo definido por el grupo C-H del pirazol dador y el centroide del aceptor. Los citados valores, según la bibliografía consultada [3,4], se encuentran dentro del rango correspondiente a la interacción tipo T.

Tabla 3.4

*Interacciones aromáticas tipo T en PiTn*

C-H $\cdots\pi$	$D(c_i-c_j)$ (Å)	ANG (°)	DZ (Å)	DXY (Å)	$H_i\cdots c_j$ (Å)	$C-H_i\cdots c_j$ (°)
C(4)-H $\cdots\pi$	4.622	66.8	4.360	1.534	3.567	108.7
C(5)-H $\cdots\pi$	4.622	66.8	4.360	1.534	2.906	135.1

En general, la presencia de heteroátomos de nitrógeno o bien de sustituyentes atrayentes de electrones favorece las interacciones entre los anillos aromáticos, ya que al disminuir la densidad electrónica en la nube  $\pi$ , debilitan la repulsión entre electrones  $\pi$  [4].

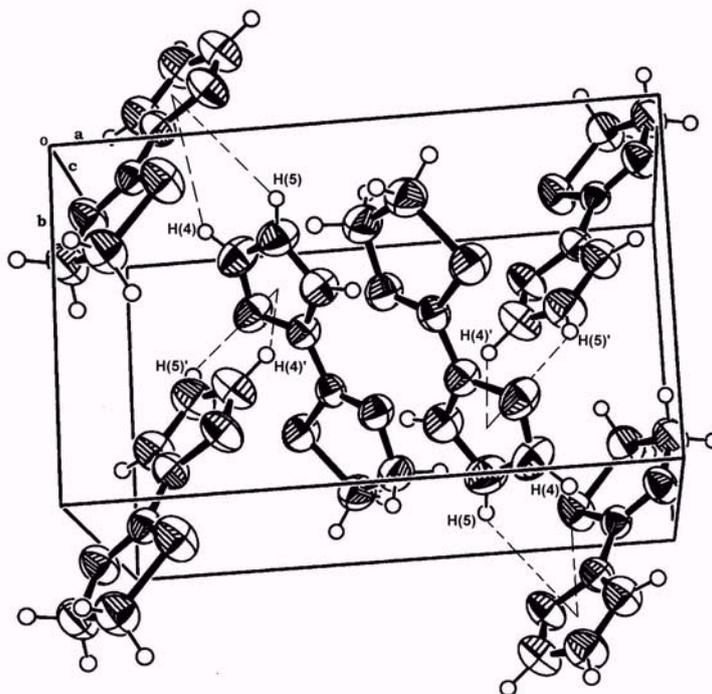


Figura 3.4. Interacciones aromáticas entre los anillos de pirazol de PiTn

### 3.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Los espectros de absorción IR de PiTn en las zonas  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  y de DMPiTn en las regiones  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  se muestran en las Figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8, respectivamente. Las bandas más significativas de ambos ligandos, así como sus asignaciones, se recogen en la Tabla 3.5. En dicha tabla, la simbología utilizada para designar los diferentes modos de vibración es la siguiente:

- $\nu$       tensión de enlace (stretching)
- $\delta$       flexión (bending) de enlace en el plano
- $\gamma$       flexión (bending) de enlace fuera del plano
- $\rho$       balanceo (rocking)

$\tau$	torsión (twisting) de enlace
$\omega$	aleteo (wagging)
$\nu_n$	tensión (stretching) del anillo de pirazol
$\delta_n$	deformación (bending) del anillo de pirazol
$\tau_n$	torsión (twisting) del anillo de pirazol
W	vibración en el plano del ciclo de tiazolina
$\Gamma$	vibración fuera del plano del ciclo de tiazolina
s	modo simétrico
a	modo antisimétrico

A continuación se analizan detalladamente las asignaciones realizadas, basadas en los datos encontrados en la bibliografía para derivados de 2-tiazolina y N-derivados de pirazol y 3,5-dimetilpirazol [5-14].

a) Vibraciones de CH<sub>2</sub>

Las bandas registradas entre 2990 cm<sup>-1</sup> y 2855 cm<sup>-1</sup> se han asignado a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica de los grupos metileno del anillo de tiazolina,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  y  $\nu_a(\text{CH}_2)$ . Como puede observarse en la Tabla 3.5, los modos de vibración  $\nu_a(\text{CH}_2)$  se sitúan entre 2987 cm<sup>-1</sup> y 2926 cm<sup>-1</sup>, mientras que  $\nu_s(\text{CH}_2)$  aparece entre 2951 cm<sup>-1</sup> y 2856 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas se encuentran dentro de los intervalos en que aparecen los modos de vibración de tensión de los grupos metileno que, según la bibliografía, son entre 2988 cm<sup>-1</sup> y 2920 cm<sup>-1</sup> para  $\nu_a(\text{CH}_2)$ , en los espectros de los compuestos 2-metil-2-tiazolina (MeTn), 2-etil-2-tiazolina (EtTn) [5], 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina (PITT) [6], 2-(indazol-1-il)-2-tiazolina (TnInA) y 2-(indazol-2-il)-2-tiazolina (TnInL) [7], y entre 2865 y 2940 cm<sup>-1</sup> para  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , en los espectros de estas sustancias (Tabla 3.6).

Las bandas de intensidad media-fuerte que se registran a 1451 cm<sup>-1</sup> y 1431 cm<sup>-1</sup> para PiTn, y a 1458 cm<sup>-1</sup> y 1444 cm<sup>-1</sup> para DMPiTn, pueden asignarse a los modos de deformación en el plano de los grupos metileno heterocíclicos,  $\delta(\text{CH}_2)$ , por comparación con los datos encontrados en la bibliografía para derivados de 2-tiazolina [5-7] (Tabla 3.7).

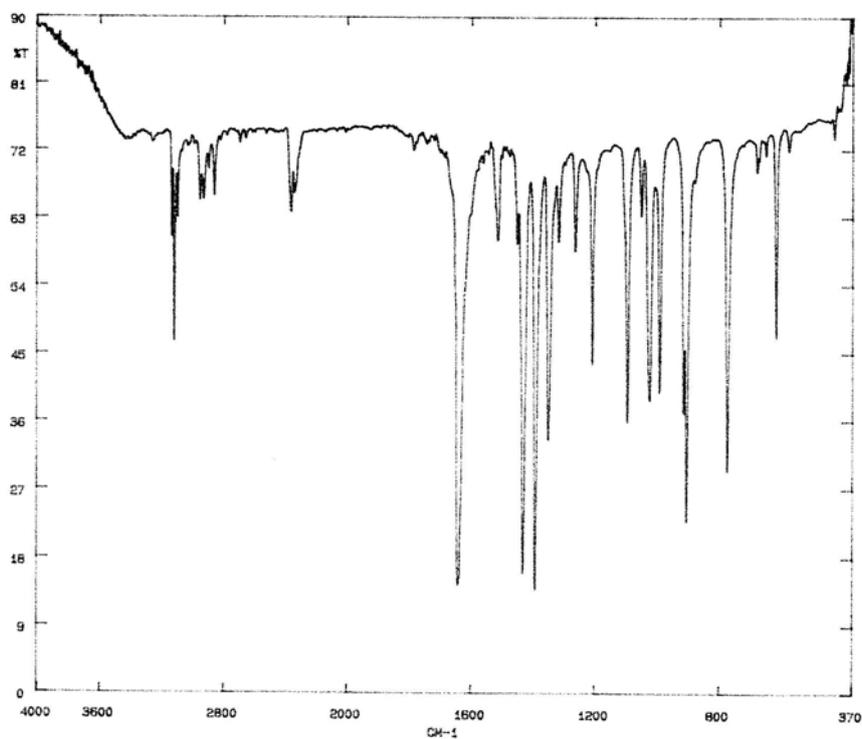


Figura 3.5. Espectro IR de PiTn en la zona  $4000-370\text{ cm}^{-1}$

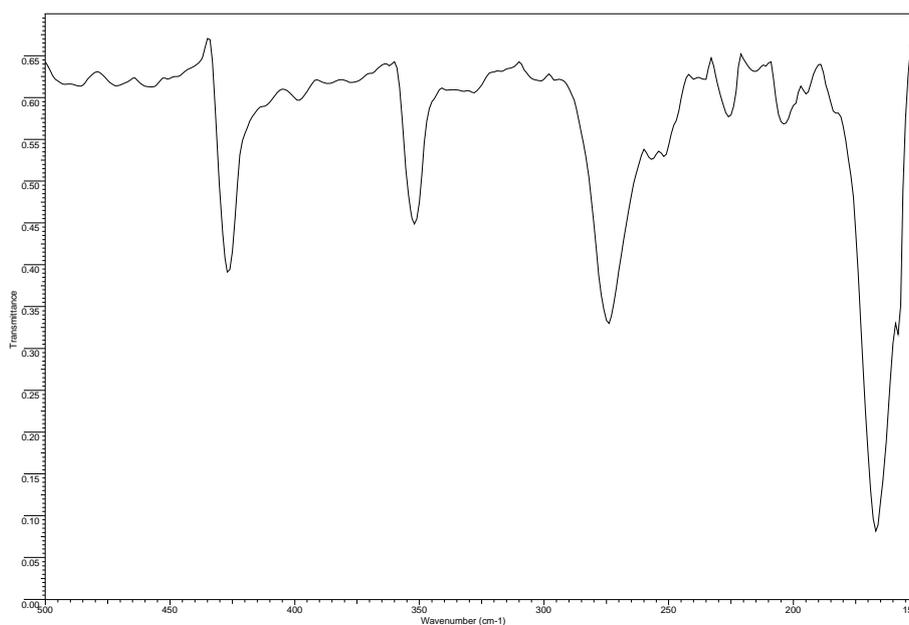


Figura 3.6. Espectro IR de PiTn en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

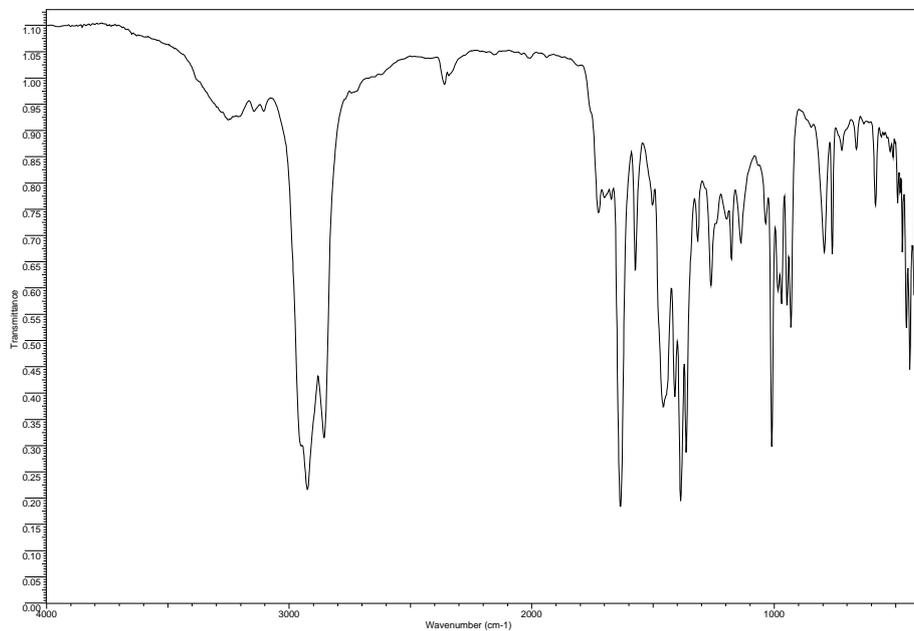


Figura 3.7. Espectro IR de DMPiTn en la zona  $4000-400\text{ cm}^{-1}$

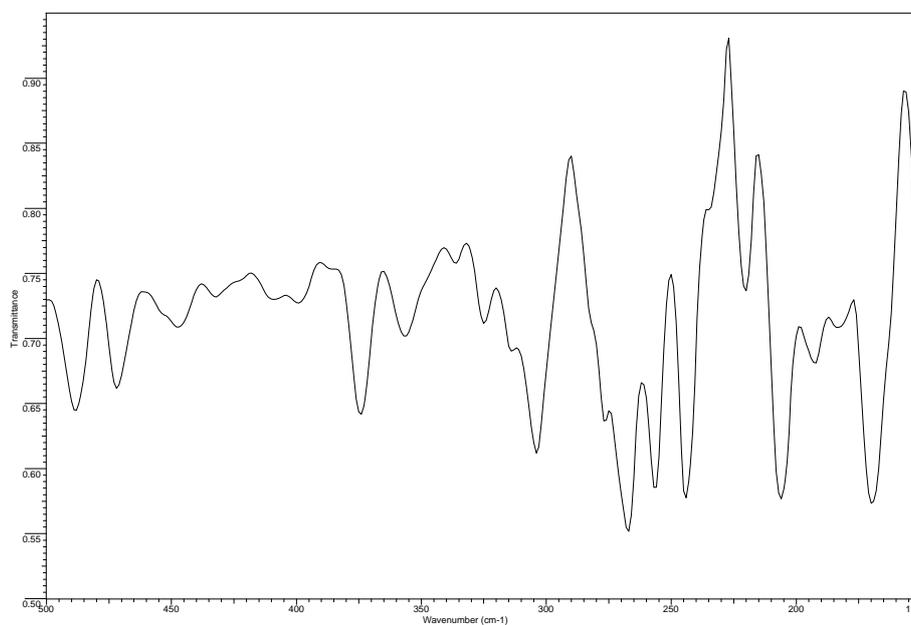


Figura 3.8. Espectro IR de DMPiTn en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

Tabla 3.5

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de PiTn y DMPiTn*

Asignación	PiTn	DMPiTn	Asignación	PiTn	DMPiTn
v(CH)	3131m	3145w	$\delta$ (CH)	1023m	
v(CH)	3116m		$\delta$ n		1010s
v(CH)	3095m		W <sub>2</sub> , $\rho$ (CH <sub>2</sub> ), vn	991m	
v <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )		3105w	W <sub>2</sub> , $\rho$ (CH <sub>2</sub> )		985m
v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	2987w		vn, $\rho$ (CH <sub>3</sub> )		970m
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2951m		$\delta$ n	914m	949m
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> ), v <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )		2951s	W <sub>3</sub>	904s	932m
v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	2927m		$\gamma$ (CH)	885h	
v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> ), v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )		2926s	W <sub>4</sub> [v <sub>a</sub> (CS)],	773s	
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2859m	2856s	W <sub>5</sub> [v <sub>s</sub> (CS)], $\gamma$ (CH)		
W <sub>1</sub> [v(C=N)]	1641s	1635s	W <sub>4</sub> [v <sub>a</sub> (CS)], $\gamma$ (CH)		794m
vn	1514m	1574m	W <sub>5</sub> [v <sub>s</sub> (CS)]		762m
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1451m		$\delta$ n		721w
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>3</sub> )		1458s	W <sub>6</sub> , $\delta$ n	677w	
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1431s		W <sub>6</sub>		661w
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>3</sub> )		1444h	$\tau$ n	649w	
vn	1392s		$\tau$ n, $\gamma$ (C-CH <sub>3</sub> )		631vw
vn, v(C-CH <sub>3</sub> )		1410s	W <sub>8</sub>	615m	582m
vn	1350s		W <sub>7</sub>	575w	523w
vn, $\delta$ (CH <sub>3</sub> )		1387s	$\Gamma_1$	428w	441m
v(C-CH <sub>3</sub> ), $\delta$ (CH <sub>3</sub> )		1363s			
$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	1317m	1315m			
$\omega$ (CH <sub>2</sub> ), v(N-R)	1263m	1261m			
$\delta$ (CH)	1208m				
$\tau$ (CH <sub>2</sub> ), v(N-N)		1196m			
$\tau$ (CH <sub>2</sub> )	1155vw	1176m			

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 3.5

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de PiTn y DMPiTn*

Asignación	PiTn	DMPiTn	Asignación	PiTn	DMPiTn
$\delta(\text{CH})$		1138m			
$\delta(\text{CH})$	1094s				
$\rho(\text{CH}_2)$	1050m				
$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{CH}_3)$		1036m			

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

En cuanto a las dos bandas de intensidad media que se registran entre  $1320 \text{ cm}^{-1}$  y  $1260 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros de PiTn y DMPiTn, pueden asignarse al wagging o aleteo de los grupos metileno,  $\omega(\text{CH}_2)$ . Como puede comprobarse en la Tabla 3.7, las posiciones que ocupan estas bandas se encuentran dentro del rango en el que estos modos de vibración se sitúan, es decir, entre  $1254 \text{ cm}^{-1}$  y  $1319 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros de 2-metil-2-tiazolina (MeTn), 2-etil-2-tiazolina (EtTn) [5], 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina (PITT) [6], 2-(indazol-1-il)-2-tiazolina (TnInA) y 2-(indazol-2-il)-2-tiazolina (TnInL) [7].

Por otro lado, las bandas de intensidad media que se observan en el caso de DMPiTn a  $1196 \text{ cm}^{-1}$  y  $1176 \text{ cm}^{-1}$  son asignables a los modos de vibración de torsión de los grupos metileno  $\tau(\text{CH}_2)$ , mientras que para PiTn sólo es observable una de estas bandas, de intensidad muy débil, a  $1155 \text{ cm}^{-1}$ .

Los derivados de tiazolina recogidos en la Tabla 3.7 presentan estos modos de vibración entre  $1098 \text{ cm}^{-1}$  y  $1193 \text{ cm}^{-1}$  [5-7], lo que concuerda con las asignaciones realizadas.

Por último, las bandas de intensidad media registradas a  $1050 \text{ cm}^{-1}$  y  $991 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR de PiTn, y a  $1036 \text{ cm}^{-1}$  y  $985 \text{ cm}^{-1}$  en el de DMPiTn, se pueden asignar al movimiento de balanceo o rocking de los grupos metileno  $\rho(\text{CH}_2)$ . Como se puede apreciar en la Tabla 3.7, esta vibración se sitúa entre  $992$  y  $1058 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $848$  y  $870$

$\text{cm}^{-1}$  en los espectros de 2-metil-2-tiazolina (MeTn), 2-etil-2-tiazolina (EtTn) [5], 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina (PITT) [6], 2-(indazol-1-il)-2-tiazolina (TnInA) y 2-(indazol-2-il)-2-tiazolina (TnInL) [7].

Tabla 3.6

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones de tensión de  $\text{CH}_2$  en PiTn, DMPiTn y compuestos similares*

	PiTn	DMPiTn	MeTn	EtTn	PITT	TnInA	TnInL
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2987		2980	2978	2988	2983	2981
	2927	2926	2926	2920	2925	2921	2932
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2951	2951	2940	2940	2943	2945	2948
	2859	2856	2857	2856	2851	2857	2865

Tabla 3.7

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones de deformación, aleteo, torsión y balanceo de  $\text{CH}_2$  en PiTn, DMPiTn y compuestos similares*

	PiTn	DMPiTn	MeTn	EtTn	PITT	TnInA	TnInL
$\delta(\text{CH}_2)$	1451	1458	1450	1452		1465	1470
	1431	1444	1436	1437		1427	1427
$\omega(\text{CH}_2)$	1317	1315	1310	1303	1319	1307	1306
	1263	1261	1254	1254	1261	1260	
$\tau(\text{CH}_2)$		1196	1192	1192	1193	1193	1189
	1155	1176	1147	1150	1143		1130
					1098	1103	
$\rho(\text{CH}_2)$	1050	1036			1058	1057	1038
	991	985	992	996	1001		
			852	848	870	856	851

#### b) Vibraciones de $\text{CH}_3$

En la región comprendida entre 3105 y 2926  $\text{cm}^{-1}$  se registran las bandas correspondientes a la vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica de los grupos metilo del anillo de 3,5-dimetilpirazol en DMPiTn,  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y  $\nu_a(\text{CH}_3)$ . Los modos de

vibración  $\nu_a(\text{CH}_3)$  se registran entre 3105 y 2951  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda a 2926  $\text{cm}^{-1}$  engloba los modos de vibración  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Las posiciones de estas bandas se encuentran dentro de los rangos en que aparecen los modos de vibración de tensión de los grupos metilo en derivados N-sustituídos de 3,5-dimetilpirazol que, según la bibliografía, son entre 2954 y 3050  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu_a(\text{CH}_3)$  en los espectros de los compuestos 3,5-dimetilpirazol-1-deuterado (DMP-1-d<sub>1</sub>) [13] y N-tiocarboxamida-3,5-dimetilpirazol (L-DMP) [14] y entre 2925 y 2928  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , en los mismos espectros (Tabla 3.8).

Tabla 3.8

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones de tensión de  $\text{CH}_3$  en DMPiTn y compuestos similares*

	DMPiTn	DMP-d <sub>1</sub>	L-DMP
$\nu_a(\text{CH}_3)$	3105	3050	
		2983	2989
			2976
	2951		2954
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2926	2928	2925

En cuanto a las bandas que aparecen entre 1458 y 1363  $\text{cm}^{-1}$  en DMPiTn, se pueden asignar a los modos de deformación en el plano de los grupos metilo, de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía para derivados N-sustituídos de 3,5-dimetilpirazol [13,14] y mostrados en la Tabla 3.9.

Por último, las bandas situadas a 1036 y 970  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de DMPiTn son asignables al movimiento de balanceo o rocking de los grupos metilo  $\rho(\text{CH}_3)$ , lo que está de acuerdo con las posiciones a las que aparecen estos modos de vibración en los compuestos recogidos en la Tabla 3.9.

### c) Vibraciones de CH

Las bandas de intensidades media y débil registradas entre 3145 y 3095  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros IR de PiTn y DMPiTn son debidas a vibraciones de tensión CH del anillo

de pirazol,  $\nu(\text{CH})$  [8-14]. Como se puede apreciar en la Tabla 3.10, estos modos de vibración aparecen entre 3089 y 3137  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de N-metilpirazol (MePi) [12], N-etilpirazol (EtPi) [8], 3,5-dimetilpirazol-1-deuterado (DMP-1-d<sub>1</sub>) [13] y N-tiocarboxamida-3,5-dimetilpirazol (L-DMP) [14].

Tabla 3.9

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones de deformación y balanceo de  $\text{CH}_3$  en PiTn, DMPiTn y compuestos similares*

	DMPiTn	DMP-d <sub>1</sub>	L-DMP
$\delta(\text{CH}_3)$	1458	1471	1463
	1444	1443	1452
	1387	1383	1389
	1363	1355	
$\rho(\text{CH}_3)$	1036	1048	1039
	970	971	972

En cuanto a las tres bandas situadas a 1208, 1094 y 1023  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de PiTn, así como la banda a 1138  $\text{cm}^{-1}$  en el de DMPiTn, son asignables a vibraciones de flexión en el plano del anillo de pirazol,  $\delta(\text{CH})$ , que se registran entre 1031 y 1202  $\text{cm}^{-1}$  en los compuestos recogidos en la Tabla 3.10 [8-14].

Por lo que se refiere a las vibraciones de flexión fuera del plano del anillo de pirazol,  $\gamma(\text{CH})$ , éstas aparecen a 885 y 773  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de PiTn y a 794  $\text{cm}^{-1}$  en el correspondiente a DMPiTn, lo que está en consonancia con las posiciones de estas bandas en derivados N-sustituídos de pirazol y 3,5-dimetilpirazol encontrados en la bibliografía [8-14].

#### d) Vibraciones del anillo tiazolínico

Con respecto al anillo de 2-tiazolina, son esperables ocho vibraciones en el plano ( $\text{W}_1\text{-W}_8$ ) y dos fuera del plano ( $\Gamma_1\text{-}\Gamma_2$ ), según establecieron Mille y *col.* [5] para 2-tiazolinas-2-alquil-sustituídas, aunque  $\Gamma_2$  no se observa. La Tabla 3.11 recoge las

bandas asignables a estas vibraciones, así como las correspondientes registradas en los espectros IR de algunos derivados de 2-tiazolina [5-7].

Tabla 3.10

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones CH del anillo de pirazol en PiTn, DMPiTn y compuestos similares*

	PiTn	N-MePi	N-EtPi	DMPiTn	DMP-d <sub>1</sub>	L-DMP
$\nu(\text{CH})$	3131	3137	~3125	3145	3130	
$\nu(\text{CH})$	3116	3116				
$\nu(\text{CH})$	3095	3108				3089
$\delta(\text{CH})$	1208	1209	1202	1176	1148	1148
$\delta(\text{CH})$	1094	1090	1094			
$\delta(\text{CH})$	1023	1031	1043			
$\gamma(\text{CH})$	885	881	877			
$\gamma(\text{CH})$		833	833			
$\gamma(\text{CH})$	773	755	752	794	783	808

De entre las bandas asignables a las vibraciones del anillo de tiazolina, cabe destacar las bandas intensas que aparecen a  $1641 \text{ cm}^{-1}$  para PiTn y a  $1635 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de DMPiTn, que se pueden asignar al modo de vibración  $W_1$ , debido principalmente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del ciclo de tiazolina. Esta banda se registra a  $1570 \text{ cm}^{-1}$  en 2-tiazolina, pero la presencia de sustituyentes en posición 2 produce un desplazamiento de la misma hacia números de onda mayores, tal y como sucede en los ligandos objeto de estudio. Así, en los espectros de los compuestos 2-metil-2-tiazolina (MeTn), 2-etil-2-tiazolina (EtTn) [5], 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina (PITT) [6], 2-(indazol-1-il)-2-tiazolina (TnInA) y 2-(indazol-2-il)-2-tiazolina (TnInL) [7] aparece entre  $1590$  y  $1641 \text{ cm}^{-1}$ , como se puede observar en la Tabla 3.11.

En cuanto a las bandas registradas a 991 y 904  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de PiTn, y a 985 y 932  $\text{cm}^{-1}$  para DMPiTn, se pueden asignar a los modos de vibración  $W_2$  y  $W_3$  respectivamente, por comparación con los espectros de los derivados de 2-tiazolina recogidos en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11

*Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones de anillo tiazolínico en PiTn, DMPiTn y compuestos similares*

	PiTn	DMPiTn	MeTn	TnInA	TnInL	PITT
$W_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$	1641	1635	1638	1632	1641	1590
$W_2$	991	985	950		985	983
$W_3$	904	932	898	921	919	942
$W_4[\nu_a(\text{CS})]$	773	794			785	782
$W_5[\nu_s(\text{CS})]$		762	711	752	757	736
$W_6$	677	661	648	671	676	640
$W_7$	575	523	492	553	555	527
$W_8$	615	582	609	586	586	589
$\Gamma_1$	428	441	502	430	438	438

Los modos de vibración  $W_4$  y  $W_5$  implican principalmente las vibraciones del enlace C-S, teniendo el primero un carácter predominante de  $\nu_a(\text{CS})$  mientras que el segundo corresponde principalmente con la vibración  $\nu_s(\text{CS})$ . Ambos se pueden asignar a la banda intensa a 773  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de PiTn, que también posee una contribución del modo de vibración de flexión fuera del plano del anillo de pirazol,  $\gamma(\text{CH})$ , como se indicó en el apartado anterior. Sin embargo, en el caso de DMPiTn esta banda se desdobra en dos de intensidad media registradas a 794 y a 762  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a  $W_4$  y a  $W_5$ , respectivamente.

Por otro lado, las bandas de intensidad media-débil situadas a 677, 615 y 575  $\text{cm}^{-1}$  para PiTn, y a 661, 582 y 523  $\text{cm}^{-1}$  para DMPiTn se han asignado a los modos de vibración  $W_6$ ,  $W_8$  y  $W_7$ , respectivamente, en concordancia con los datos encontrados en la bibliografía para derivados de 2-tiazolina [5-7].

Por último, la banda correspondiente a la vibración fuera del plano del anillo tiazolínico,  $\Gamma_1$ , se ha detectado a 428  $\text{cm}^{-1}$  para PiTn y a 441  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de DMPiTn.

e) Vibraciones del anillo de pirazol

Las bandas de intensidad media o fuerte registradas a 1514, 1392, 1350 y 991  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro IR de PiTn y a 1574, 1410, 1387 y 970  $\text{cm}^{-1}$  en el de DMPiTn son asignables a vibraciones de tensión del anillo de pirazol,  $\nu_n$ , por comparación con los datos encontrados en la bibliografía para compuestos derivados de pirazol y 3,5-dimetilpirazol N-sustituídos [12,13] (Tabla 3.12).

En cuanto a los modos de vibración de deformación del anillo de pirazol,  $\delta_n$ , aparecen a 914 y 674  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de PiTn y a 1010, 949 y 721  $\text{cm}^{-1}$  en el de DMPiTn. Como puede apreciarse en la Tabla 3.12, estos modos de vibración aparecen en los intervalos 918-972  $\text{cm}^{-1}$  y 670-731  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de N-metilpirazol (MePi) [12], N-etilpirazol (EtPi) [8], 3,5-dimetilpirazol-1-deuterado (DMP-1-d<sub>1</sub>) [13] y N-tiocarboxamida-3,5-dimetilpirazol (L-DMP) [14].

Por último, las bandas de intensidad débil o muy débil registradas a 649  $\text{cm}^{-1}$  para PiTn y a 631  $\text{cm}^{-1}$  para DMPiTn corresponden a las vibraciones de torsión o twisting de los heterociclos de pirazol y 3,5-dimetilpirazol, respectivamente [12,13].

Para concluir, cabe resaltar una serie de bandas que son características del grado de sustitución que presenta el heterociclo de pirazol. Las bandas de intensidad media registradas a 1263  $\text{cm}^{-1}$  en PiTn y a 1261  $\text{cm}^{-1}$  en DMPiTn son asignadas al modo de vibración  $\nu(\text{N-R})$ , que aparece alrededor de 1280  $\text{cm}^{-1}$  en N-alquilpirazoles [8,12].

Tabla 3.12

*Posición ( $cm^{-1}$ ) de las bandas asignadas a vibraciones  $\nu_n$ ,  $\delta_n$  y  $\tau_n$  del anillo de pirazol en PiTn, DMPiTn y compuestos similares*

	PiTn	N-MePi	N-EtPi	DMPiTn	DMP-d <sub>1</sub>	L-DMP
$\nu_n$	1514	1520	1515	1574	1552	1600
$\nu_n$		1443	1443		1471	1490
$\nu_n$	1392	1397	1399	1410	1420	1410
$\nu_n$	1350	1323	1360 1321	1387	1383	1389
$\nu_n$	991	968	985 948	970		972
$\delta_n$				1010	1007	1029
$\delta_n$	914	920	918	949	948	972
$\delta_n$	674	683	670	721	731	730
$\tau_n$	649	650	652			654
$\tau_n$				631	643	

### 3.4. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible

La absorción de energía en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético por parte de una molécula se produce como consecuencia de transiciones electrónicas en las que participan sus electrones de valencia. Dichas transiciones pueden clasificarse en tres grupos, en función de los orbitales moleculares que estén implicados, que se denominan  $N \rightarrow V$ ,  $N \rightarrow Q$  y  $N \rightarrow R$ . Las transiciones  $N \rightarrow V$  tienen lugar desde un orbital enlazante del estado fundamental hasta un orbital de energía superior. Pertenecen a este grupo las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , que se dan en la zona del ultravioleta de vacío ( $\lambda < 185$  nm), y las  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda = 200-700$  nm). En cuanto a las transiciones  $N \rightarrow Q$ , éstas se dan desde un orbital no enlazante hasta otro antienlazante, como es el caso de las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  (200-700 nm) y  $n \rightarrow \sigma^*$  (150-200 nm). Por último, las de tipo  $N \rightarrow R$  se producen desde un orbital del estado

fundamental hasta un estado excitado de energía muy elevada, próxima a la energía de ionización de la molécula, dándose en la zona del ultravioleta de vacío [15].

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta-visible a compuestos orgánicos se basan en transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ya que ambas se encuentran en el rango de 200 a 700 nm, región espectral que puede estudiarse con espectrofotómetros ordinarios. Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional, denominado cromóforo, que suministre los orbitales  $\pi$ .

Las absorptividades molares de las bandas debidas a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  son generalmente bajas, encontrándose entre 10 y 100 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, mientras que las correspondientes a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  aparecen normalmente en el rango de 1000 a 10000 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> [16].

Los espectros de absorción en la zona ultravioleta de las disoluciones etanólicas de PiTn y DMPiTn de concentraciones  $2 \cdot 10^{-5}$  M se muestran en las Figuras 3.9 y 3.10, respectivamente.

En el espectro de PiTn se observa un máximo de absorción a 242 nm ( $\epsilon = 32364$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), junto con un hombro a 268 nm. La banda principal puede asignarse a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo de pirazol, teniendo en cuenta el rango en el que absorben los pirazoles 1-sustituídos [17] y que, además, presenta una elevada absorptividad molar, típica de estos derivados pirazólicos.

En cuanto al hombro a 268 nm ( $\epsilon = 7409$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), éste puede corresponder a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , tal y como sugiere su absorptividad molar. Dicha transición corresponde al anillo de 2-tiazolina, cuya absorción se da en torno a 250 nm [15].

Por otro lado, el espectro de absorción de DMPiTn presenta una única banda con el máximo de absorción a 244 nm ( $\epsilon = 14129$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), asignable a una transición de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  del heterociclo de 3,5-dimetilpirazol [17]. Dicha banda engloba la absorción correspondiente al anillo de 2-tiazolina, por lo ésta que no se observa.

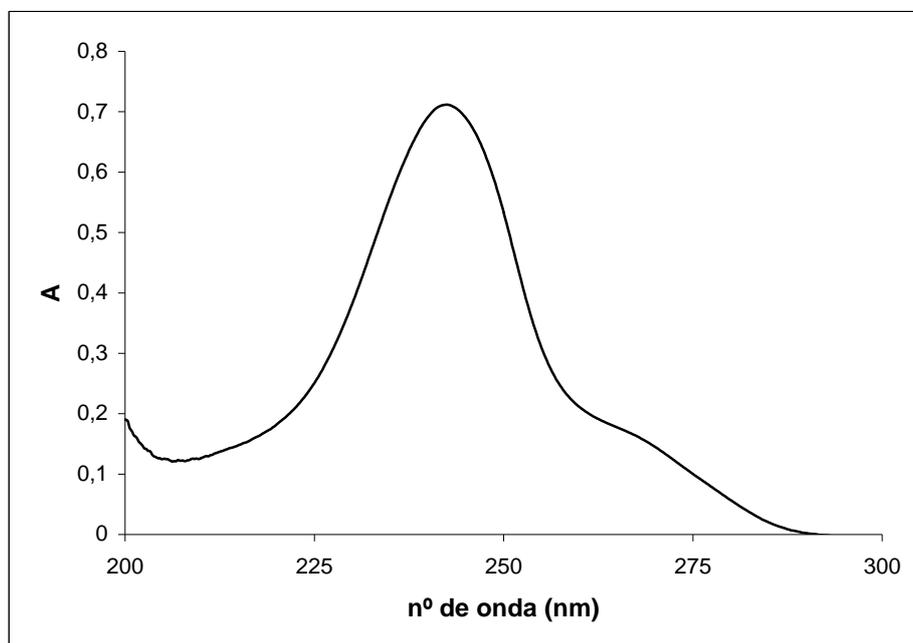


Figura 3.9. Espectro de absorción ultravioleta de PiTn

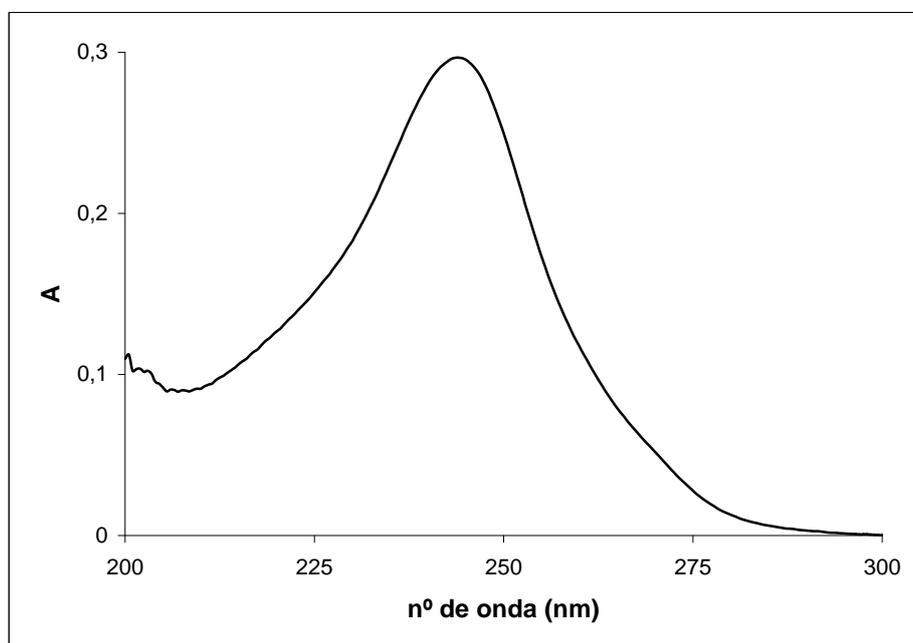


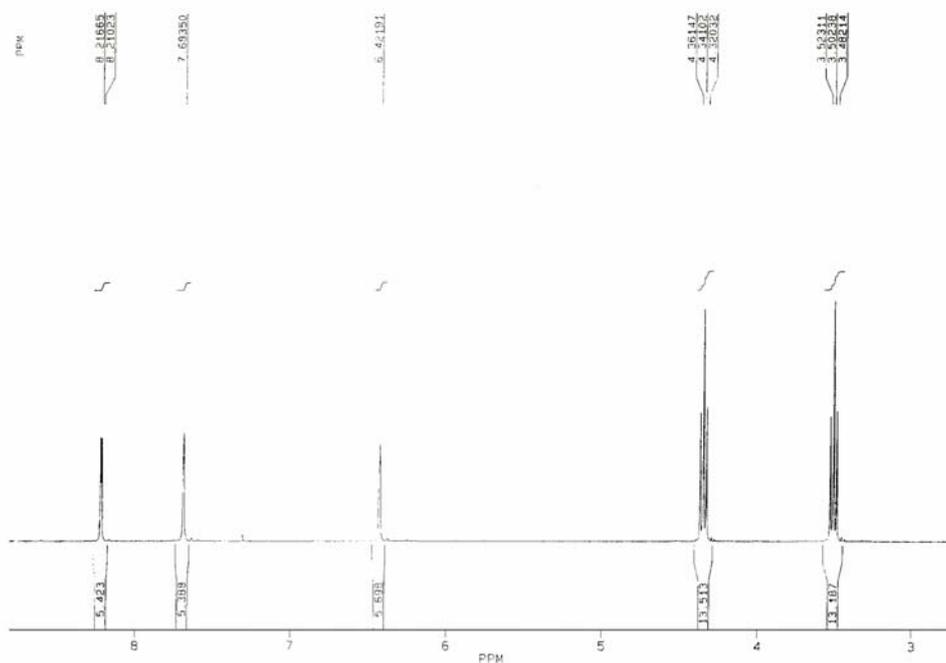
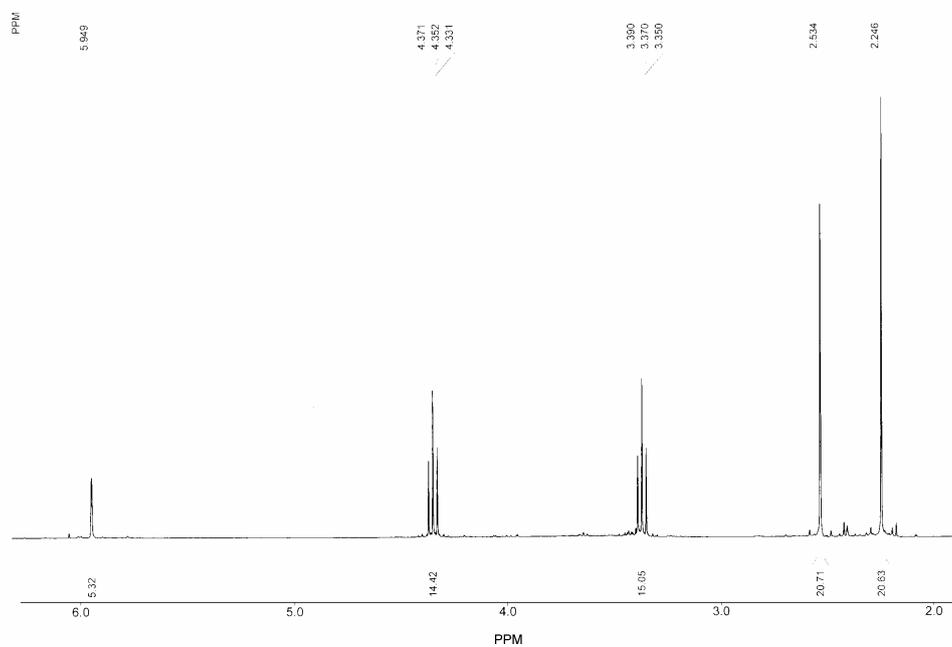
Figura 3.10. Espectro de absorción ultravioleta de DMPiTn

Como se puede apreciar al comparar las Figuras 3.9 y 3.10, se ha producido en el espectro de DMPiTn un leve desplazamiento del máximo de absorción debido al fragmento de pirazol hacia una longitud de onda mayor, lo que pudiera explicarse por el carácter auxocrómico de los sustituyentes metilo. En general, los grupos auxóchromos se caracterizan por poseer electrones n capaces de interactuar con la nube  $\pi$ , interacción que posee un efecto estabilizador del estado energético  $\pi^*$  disminuyendo su energía, por lo que tiene lugar un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores [16]. Sin embargo, en el caso del heterociclo de 3,5-dimetilpirazol los grupos metilo tienen efectos contrarios, esto es, el sustituyente en posición 3 produce un desplazamiento batocrómico, mientras que el que se encuentra en posición 5 provoca un desplazamiento hipsocrómico [17], por lo que el desplazamiento del máximo de absorción es pequeño.

Por otro lado, resulta evidente la disminución de la intensidad del máximo de absorción en el espectro de DMPiTn con respecto al de PiTn, lo que implica necesariamente que la probabilidad de que se dé la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , responsable de la banda de absorción debida al heterociclo pirazólico, es menor para DMPiTn. Este hecho puede explicarse mediante la existencia de interacciones estéricas entre el grupo metilo en posición 5 del heterociclo de 3,5-dimetilpirazol y el par de electrones libre de alguno de los heteroátomos del anillo de 2-tiazolina. Dichas interacciones deforman la molécula hasta alcanzar un mínimo de energía, haciendo que los anillos dejen de ser coplanares. La pérdida de coplanaridad puede traducirse en que el solapamiento de los orbitales p del sistema conjugado es menos efectivo, lo que dificulta el desplazamiento de carga en la dirección del vector eléctrico oscilante de la radiación y disminuye, por tanto, la probabilidad con que tienen lugar las transiciones electrónicas [18].

### 3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a los ligandos PiTn y DMPiTn disueltos en coloroformo deuterado, con tetrametilsilano (TMS) como referencia, se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12, respectivamente.

Figura 3.11. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de PiTn en CDCl<sub>3</sub>.Figura 3.12. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de DMPiTn en CDCl<sub>3</sub>.

La posición y asignación de las señales de los espectros de ambos ligandos correspondientes a los protones de los grupos metileno de los anillos de 2-tiazolina se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13

*Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de PiTn y DMPiTn para los protones metilénicos ( $J$  en Hz).*

	S-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>
PiTn	3.50t (J = 8.2)	4.34t (J = 8.2)
DMPiTn	3.37t (J = 8.0)	4.35t (J = 8.0)

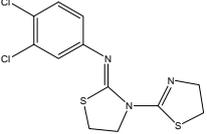
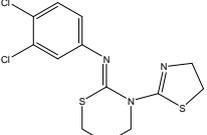
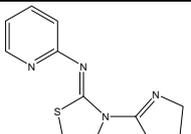
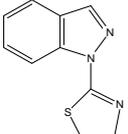
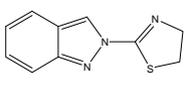
Ambos espectros presentan dos tripletes entre 3.37 y 4.35 ppm, cada uno de los cuales integra por dos protones. A partir de los datos encontrados en la bibliografía [6,7,19] y recogidos en la Tabla 3.14, estas señales pueden asignarse a los protones de los átomos C(2) (4.34 ppm para PiTn y 4.35 ppm para DMPiTn) y C(3) (3.50 ppm para PiTn y 3.37 ppm para DMPiTn).

Por otro lado, en el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de PiTn se observan tres señales entre 6.42 y 8.21 ppm que corresponden a los protones pirazólicos, mientras que en el de DMPiTn la señal correspondiente al único protón aromático aparece a 5.95 ppm, ya que el heterociclo de 3,5-dimetilpirazol presenta una resonancia a campo ligeramente más alto que la que muestra el pirazol [20]. Las asignaciones correspondientes a estas señales, recogidas en la Tabla 3.15, se han realizado mediante la comparación de los datos experimentales con los encontrados en la bibliografía para N-derivados de pirazol y 3,5-dimetilpirazol (Tablas 3.16 y 3.17) [21-23].

Además, en el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de DMPiTn se observan dos singletes que integran por tres protones y son asignables a los grupos metilo presentes en este compuesto (Tabla 3.15). La señal que aparece a 2.53 ppm puede asignarse a los protones de C(7), mientras que el singlete a 2.25 ppm corresponde a los de C(8), por comparación con compuestos similares encontrados en la bibliografía [22,23] y recogidos en la Tabla 3.17.

Tabla 3.14

Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  correspondientes a los protones metilénicos heterocíclicos en aril-2-tiazolinas ( $J$  en Hz)

	S-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>
	3.23t ( $J = 8.2$ )	4.01t ( $J = 8.2$ )
	3.15t ( $J = 8.0$ )	4.02t ( $J = 8.0$ )
	3,20t ( $J = 8,2$ )	4,00t ( $J = 8,1$ )
	3.45t ( $J = 8.1$ )	4.45t ( $J = 8.1$ )
	3.59t ( $J = 4.1$ )	4.45t ( $J = 4.1$ )

en CDCl<sub>3</sub>

Tabla 3.15

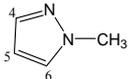
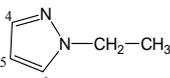
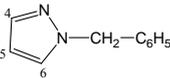
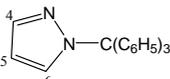
Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de PiTn y DMPiTn para los protones del fragmento de pirazol ( $J$  en Hz)

	C(4)-H	C(5)-H	C(6)-H	C(7)H <sub>3</sub>	C(8)H <sub>3</sub>
PiTn <sup>a</sup>	8.21d ( $J = 2.6$ )	6.42s	7.68s		
DMPiTn <sup>a</sup>		5.95s		2.53s	2.25s
DMPiTn <sup>b</sup>		6.13s		2.47s	2.14s

<sup>a</sup> en CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> en d<sub>6</sub>-DMSO

Tabla 3.16

*Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  correspondientes a los protones heterocíclicos en derivados de pirazol N-sustituídos ( $J$  en Hz)*

	C(4)-H	C(5)-H	C(6)-H
	7.49	6.22	7.35
	7.49	6.23	7.38
	7,56	6,28	7,38
	7,67	6,24	7,37

en  $\text{CDCl}_3$ .

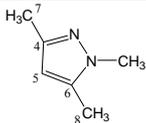
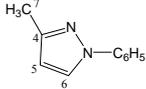
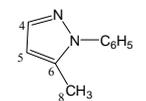
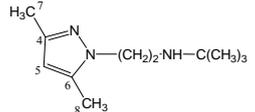
Para facilitar la comparación con los ligandos objeto de estudio, se ha elegido la numeración indicada.

Para comprobar las asignaciones de los grupos metilo se registró el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del ligando DMPiTn en dimetilsulfóxido deuterado (Figura 3.13) ya que se sabe que en los pirazoles 3,5-disustituídos, el sustituyente en posición 5 es más sensible a los efectos del disolvente que el sustituyente en posición 3, lo cual es válido para átomos de hidrógeno y grupos metilo [24]. Los desplazamientos químicos de las señales debidas al heterociclo de 3,5-dimetilpirazol, así como sus asignaciones vienen recogidas en la Tabla 3.15.

Tras comparar ambos espectros de  $^1\text{H-RMN}$  se comprueba que la señal a 2.25 ppm del espectro registrado en  $\text{CDCl}_3$  sufre un desplazamiento mayor que la que aparece a 2.53 ppm. Por tanto, y de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la primera señal corresponde al grupo metilo en posición 5 [ $\text{C}(8)\text{H}_3$ ] y la segunda al grupo metilo en posición 3 [ $\text{C}(7)\text{H}_3$ ].

Tabla 3.17

Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN en derivados de 3(5) ó 3,5-dimetilpirazol *N*-sustituados (*J* en Hz)

	C(4)-H	C(5)-H	C(6)-H	C(7)H <sub>3</sub>	C(8)H <sub>3</sub>
		5.78		2.17	2.17
		6.23	7.78	2.35	
	7.56	6.19			2.34
		5.70		2.17	2.13

en  $\text{CDCl}_3$

Para facilitar la comparación con los ligandos objeto de estudio, se ha elegido la numeración indicada.

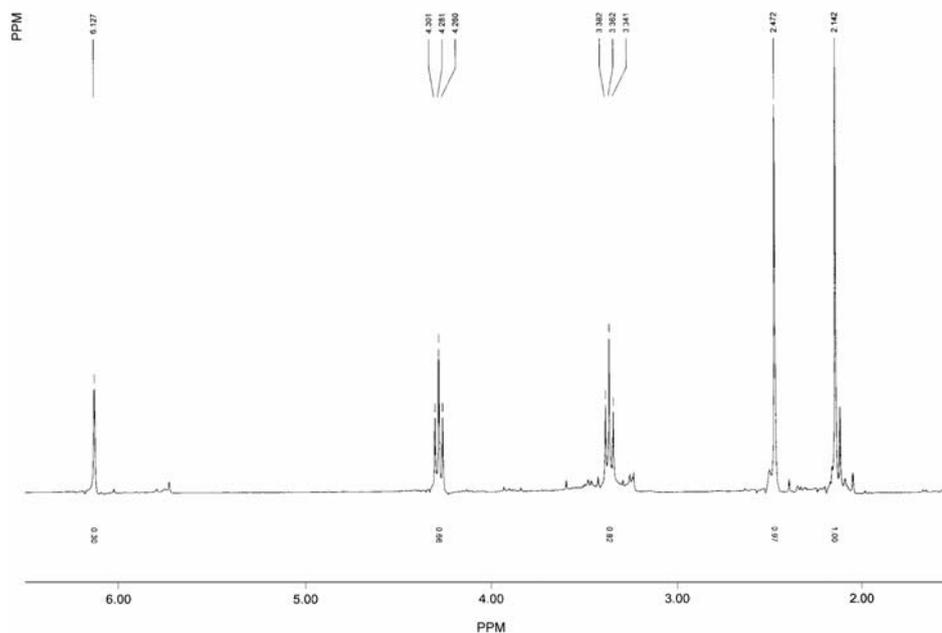


Figura 3.13. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de DMPiTn en  $d_6$ -DMSO

Asimismo, se han registrado los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de ambos ligandos, disueltos en cloroformo deuterado, con tetrametilsilano como referencia, tal y como se muestra en las Figuras 3.14 y 3.15.

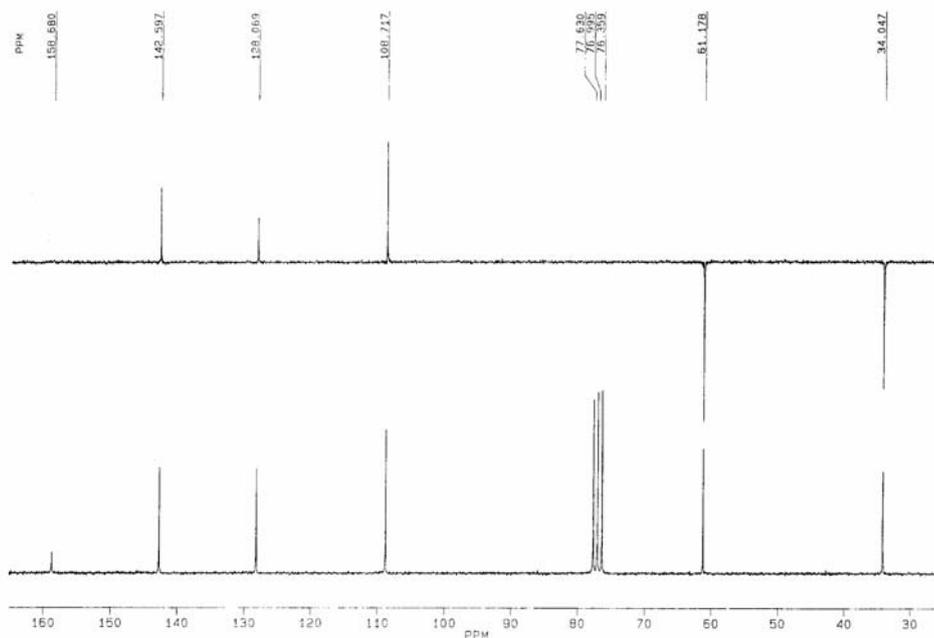


Figura 3.14. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de PiTn en  $\text{CDCl}_3$ .

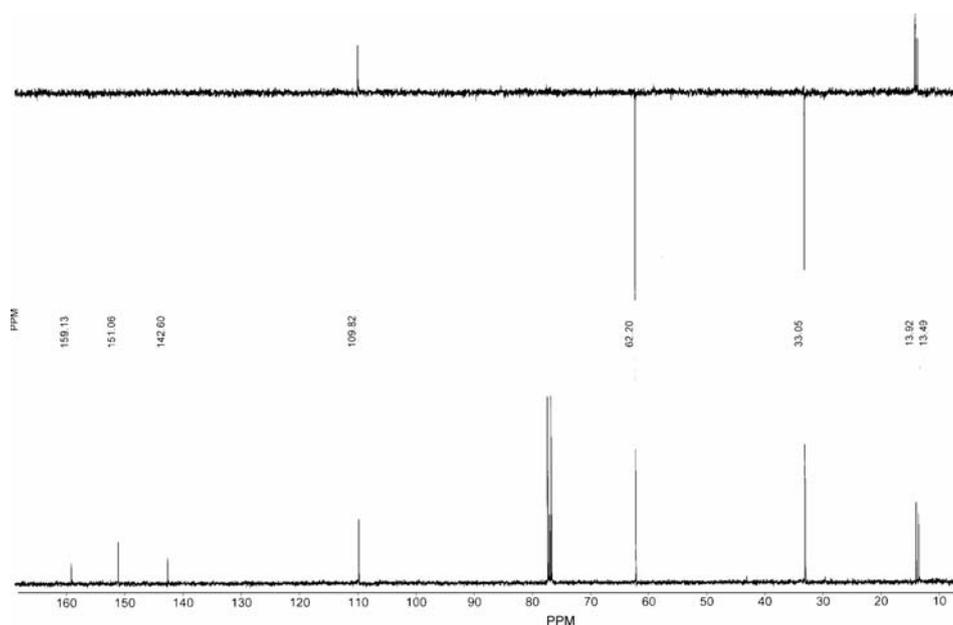


Figura 3.15. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de DMPiTn en  $\text{CDCl}_3$ .

En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de PiTn y de DMPiTn se observan las señales correspondientes a los seis núcleos de carbono del primero y a los ocho del segundo, respectivamente. De ellas, las que aparecen entre 30 y 65 ppm corresponden, según el DEPT-135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), a carbonos secundarios, pudiendo identificarse con los grupos metileno del heterociclo de 2-tiazolina presente en estos compuestos. En cuanto a C(1), al ser un carbono cuaternario no aparece en el DEPT, registrándose las señales correspondientes en torno a 159 ppm (Tabla 3.18).

Tabla 3.18

*Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de PiTn y DMPiTn para el fragmento de 2-tiazolina*

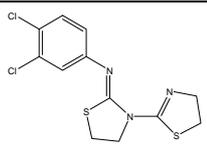
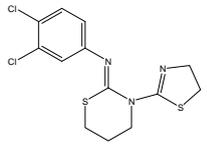
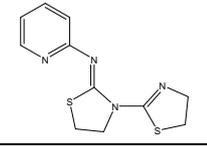
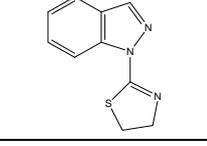
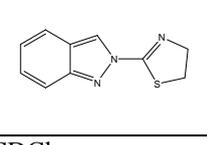
	C-1	C-2	C-3
PiTn	158.68	61.18	34.05
DMPiTn	159.13	62.20	33.05

Dichas asignaciones se han realizado teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado así como por comparación con los datos encontrados en la bibliografía para distintos derivados de 2-tiazolina [6,7,19] y recogidos en la Tabla 3.19.

Asimismo, entre 105 y 155 ppm aparecen tres señales que en el caso de PiTn corresponde a carbonos terciarios según el DEPT y por tanto, pueden ser atribuibles a los núcleos de carbono pirazólicos, mientras que para DMPiTn la señal a 109.82 ppm corresponde a un carbono terciario y las que se encuentran a 142.60 y 151.06 ppm son propias de carbonos cuaternarios, pudiéndose asignar también a carbonos del heterociclo de pirazol, tal y como se muestra en la Tabla 3.20. Dichas asignaciones se han realizado por comparación con los datos encontrados en la bibliografía para compuestos similares [21-23] (Tablas 3.21 y 3.22).

Tabla 3.19

Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN para los átomos de carbono tiazolínicos en compuestos derivados de 2-tiazolina

	S-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	C=N
	33.87	51.31	157.58
	34.29	57.62	160.41
	33.43	49.73	158.07
	33.3	62.0	158.8
	34.3	61.5	160.0

en CDCl<sub>3</sub>

Por último, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de DMPiTn se observan dos señales en torno a 13.5 ppm, correspondientes a carbonos primarios, que son asignables a los carbonos de los grupos metilo sustituyentes en el anillo de pirazol. Sus desplazamientos químicos están de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía [22,23] y mostrados en la Tabla 3.22. Aunque muchos autores no distinguen entre los carbonos del grupo metilo en posición 3 (C-7) del que se encuentra en posición 5 (C-8), en general, para N-derivados,  $\delta$  (3-Me) >  $\delta$  (5-Me) [23], tal y como se aprecia en la Tabla 3.22.

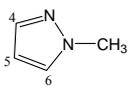
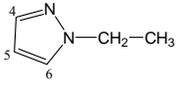
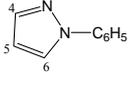
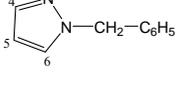
Tabla 3.20

*Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de PiTn y DMPiTn para el fragmento de pirazol*

	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
PiTn	142.60	108.72	128.07		
DMPiTn	151.06	109.82	142.60	13.92	13.49

Tabla 3.21

*Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en derivados de pirazol N-sustituídos*

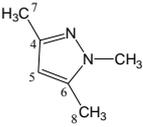
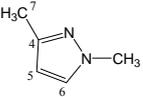
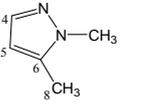
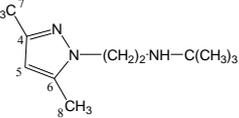
	C(4)	C(5)	C(6)
	138.7	105.1	129.3
	139.0	105.3	128.1
	140.7	107.3	126.2
	139.4	105.7	129.1

en  $\text{CDCl}_3$

Para facilitar la comparación con los ligandos objeto de estudio, se ha elegido la numeración indicada.

Tabla 3.22

Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y asignaciones de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en derivados de 3(5) y 3,5-dimetilpirazol N-sustituados

	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
 (a)	147.5	105.4	139.8	14.0	11.7
 (a)	148.8	105.6	131.0	13.9	
 (a)	138.7	105.9	139.1		11.9
 (b)	147.8	105.2	139.4	13.8	11.5

<sup>a</sup> en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; <sup>b</sup> en  $\text{CDCl}_3$

Para facilitar la comparación con los ligandos objeto de estudio, se ha elegido la numeración indicada.

**3.6. Bibliografía**

- [1] C. Cohen-Addad, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38** (1982) 1753-1757.
- [2] T. La Cour, S. E. Ramussen, *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 1845-1854.
- [3] A. Albert, F. Hernández Cano en “Cristalografía” (coord. F. Hernández Cano, C. Foces-Foces, M. Martínez Ripoll) Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1995.
- [4] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885-3896.
- [5] G. Mille, J. L. Meyer, J. Chouteau, *J. Mol. Struct.* **50** (1978) 247-257.
- [6] F. Luna Giles, Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura (2001).
- [7] M. A. Maldonado Rogado, Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura (2006).
- [8] G. Zerbi, C. Alberti, *Spectrochim. Acta* **18** (1962) 407-423.
- [9] G. Zerbi, C. Alberti, *Spectrochim. Acta* **19** (1963) 1261-1273.
- [10] M. Majoube, *J. Raman Spectrosc.* **20** (1989) 49-60.
- [11] J. R. Durig, M. Mamula Bergana, W. M. Zunic, *J. Raman Spectrosc.* **23** (1992) 357-363.
- [12] J. M. Orza, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *Spectrochim. Acta Part A* **53** (1997) 1383-1398.
- [13] J. M. Orza, M. V. García, I. Alkorta, J. Elguero, *Spectrochim. Acta Part A* **56** (2000) 1469-1498.
- [14] D. Nemcsok, A. Kovács, K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, *Chem. Phys.* **328** (2006) 85-92.
- [15] C. N. R. Rao, *Espectroscopia Ultravioleta y Visible*, Alhambra, Madrid, 1970.
- [16] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, 4<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill/Interamericana de España, Madrid, 1994.
- [17] J. Elguero, R. Jacquier, H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 3744-3752.
- [18] D. Sutton, *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*, Reverté, Barcelona, 1975.
- [19] A. M. Lozano Vila, Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura (2006).

- [20] I. L. Finar, E. F. Money, *Spectrochim. Acta* **20** (1964) 1269-1273.
- [21] R. M. Claramunt, D. Sanz, M. D. Santa María, J. A. Jiménez, M. L. Jimeno, J. Elguero, *Heterocycles* **47** (1998) 301-314.
- [22] J. Elguero, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 5 (A. R. Katritzky, C. W. Rees, eds.) Pergamon Press, Oxford (1984).
- [23] A. Pañella, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2343-2349.
- [24] P. B. M. W. M. Timmermans, A. P. Uijttewaal, C. L. Habraken, *J. Heterocycl. Chem.* **9** (1972) 1373-1378.

## **Capítulo IV**

# **ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Co(II)/LIGANDOS**

**CAPÍTULO IV. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR  
DE LOS SISTEMAS Co(II)/PiTn y Co(II)/DMPiTn.**

**4.1. Sistemas CoCl<sub>2</sub>/PiTn y CoCl<sub>2</sub>/DMPiTn**

Como se ha expuesto en el Apartado 2.3, se han aislado varias fases sólidas cristalinas a partir de los sistemas CoCl<sub>2</sub>/PiTn y CoCl<sub>2</sub>/DMPiTn. En ambos casos, las citadas fases parecen estar relacionadas entre sí, según indican las evidencias experimentales. A continuación se exponen y analizan los resultados obtenidos mediante distintas técnicas de caracterización.

4.1.1. Análisis elemental

El análisis elemental de las fases sólidas antes mencionadas ha llevado a los resultados que se muestran en la Tabla 4.1, donde también se indican los valores calculados para las fórmulas empíricas propuestas.

Tabla 4.1

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas CoCl<sub>2</sub>/PiTn y CoCl<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
CoCl <sub>2</sub> /PiTn (rosa) C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	30.52	3.84	17.79	13.58
	Encontrado	30.61	4.01	17.65	13.19
CoCl <sub>2</sub> /PiTn (azul) C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	25.46	2.49	14.85	11.33
	Encontrado	25.77	2.62	14.48	10.95
CoCl <sub>2</sub> /PiTn (naranja) C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	30.52	3.84	17.79	13.58
	Encontrado	30.43	3.72	17.42	13.20
CoCl <sub>2</sub> /DMPiTn (rosa) C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	35.17	5.16	15.38	11.74
	Encontrado	35.06	5.28	15.39	11.68
CoCl <sub>2</sub> /DMPiTn (azul) C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	30.89	3.56	13.51	10.31
	Encontrado	30.78	3.16	13.36	9.93
CoCl <sub>2</sub> /DMPiTn (verde) C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	Calculado	35.88	4.14	15.69	11.97
	Encontrado	35.59	4.37	15.38	11.82

#### 4.1.2. Difracción de rayos X de monocristal

Los métodos de síntesis empleados para la obtención de las fases sólidas de los sistemas  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$  han posibilitado aislar cristales de tamaño y calidad óptica suficientes como para realizar su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

##### 4.1.2.1. *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y *cis*- $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Como se indicó en el Apartado 2.3, la reacción de cada uno de los ligandos con  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en etanol 96% dio como resultado una disolución rosa que por evaporación produjo cristales del mismo color. En la Tabla 4.2 se recogen las características de estos cristales, las condiciones de barrido y los parámetros de acuerdo obtenidos tras el último ciclo de refinamiento.

Las estructuras se han resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de diferencias de Fourier, llevándose a cabo el refinamiento por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos distintos del hidrógeno se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópicos,  $U_{\text{eq}}$ , mientras que los átomos de hidrógeno heterocíclicos fueron añadidos teóricamente con factores isotrópicos de temperatura,  $U_{\text{iso}}$ , derivados de los valores  $U_{\text{eq}}$  del correspondiente átomo de carbono al que estaban unidos. Por otra parte, los átomos de hidrógeno correspondientes a moléculas de agua fueron detectados por síntesis de diferencias de Fourier e incluidos en los cálculos con parámetros isotrópicos de temperatura estimados sin refinamiento, y aplicando las restricciones para las distancias O-H y  $\text{H}\cdots\text{H}$  de 0.957(3) y 1.513(3) Å, respectivamente, con el fin de asegurar una geometría químicamente razonable para estas moléculas.

En el Apéndice I del CD que acompaña esta Tesis se recogen las coordenadas fraccionarias de los átomos que componen las subunidades asimétricas de cada uno de los compuestos, así como los coeficientes de desplazamiento térmico.

Tabla 4.2

*Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de 1 y 2*

	<b>1</b>	<b>2</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.37 x 0.36 x 0.10	0.54 x 0.30 x 0.12
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	7.157(1)	7.383(2)
b (Å)	7.769(1)	17.691(4)
c (Å)	8.538(1)	17.941(4)
α (°)	98.92(1)	
β (°)	94.05(1)	95.51(1)
γ (°)	91.96(1)	
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	437.3(1)	2332.4(8)
Z	1	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.678	1.556
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.447	1.174
F (000)	241	1132
Intervalo θ	4.8-56.6	2.5-26.2
Intervalo de índices de Miller	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 11	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 21
Reflexiones independientes	1748	4420
Reflexiones observadas	1398 [F > 4.0 σ(F)]	3568 [F > 4.0 σ(F)]
Parámetros refinados	115	299
R	0.0368	0.0323
R <sub>w</sub>	0.106	0.077
w	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0468P) <sup>2</sup> + 0.2684P]	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0372P) <sup>2</sup> + 2.6950P]
Goof	1.038	1.066
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>3</sup> )	0.522, -0.467	0.443, -0.395

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

El estudio mediante difracción de rayos X de monocristal de los complejos  $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) y  $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) muestra, para el primero, que los cristales están constituidos por celdillas unidad triclinicas, cada una de las cuales contiene una molécula compleja y dos moléculas de agua de cristalización, mientras que el segundo cristaliza en el sistema monoclinico, conteniendo cada celda unidad cuatro moléculas del catión complejo, cuatro iones cloruro y ocho moléculas de agua de cristalización.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran las representaciones de las estructuras de ambos compuestos de coordinación (obviando las moléculas de agua de cristalización y los contraiones) con elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50 % y en las Tablas 4.3 y 4.4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

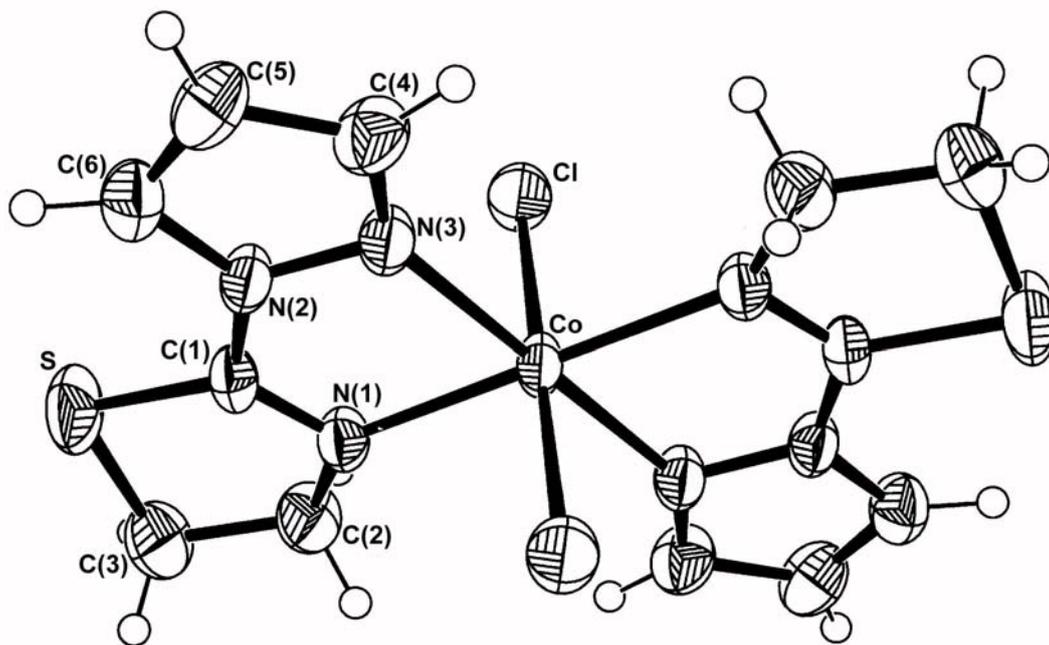


Figura 4.1. Estructura molecular de  $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2]$

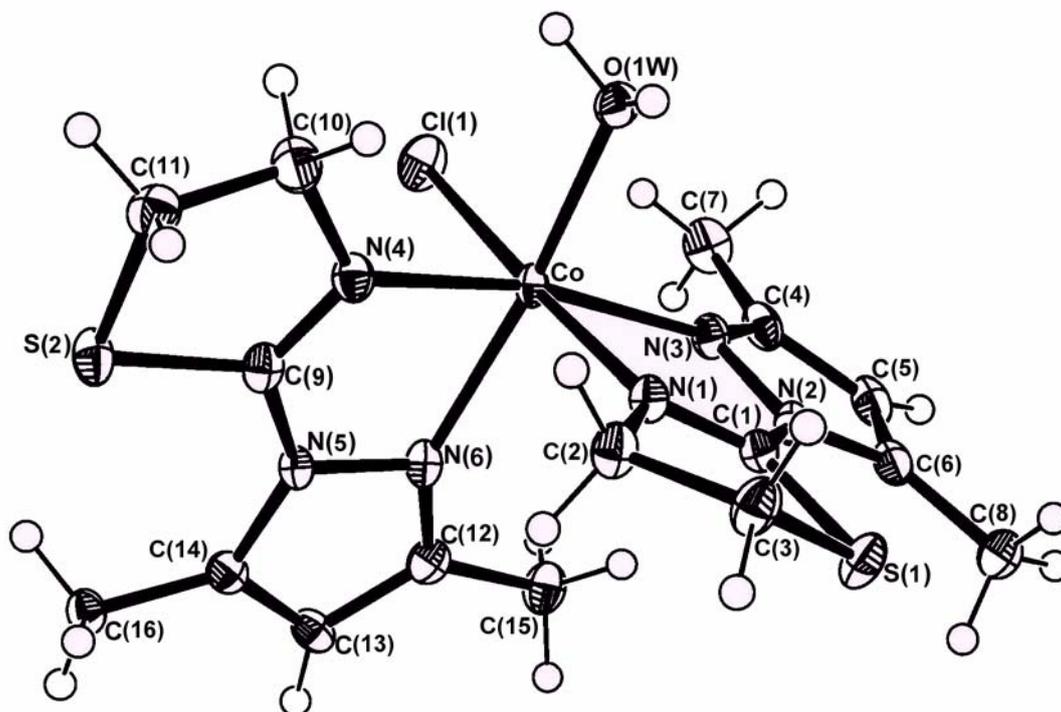


Figura 4.2. Estructura molecular del catión complejo  $[CoCl(H_2O)(DMPiTn)_2]^+$

Tabla 4.3

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 1*

Co-Cl	2.472(1)	Co-N(1)	2.097(2)
Co-N(3)	2.157(2)	N(1)-C(1)	1.271(3)
C(1)-N(2)	1.392(3)	N(2)-N(3)	1.356(3)
N(1)-Co-N(3)	77.2(1)	N(2)-N(3)-Co	110.5(1)
N(3)-N(2)-C(1)	117.7(2)	N(1)-C(1)-N(2)	119.6(2)
C(1)-N(1)-Co	114.6(2)	N(1)-Co-Cl	92.8(1)
N(1)-Co-N(3a)	102.8(1)	N(3)-Co-Cl	89.1(1)
N(1)-Co-Cl(a)	87.2(1)	N(3)-Co-Cl(a)	90.9(1)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
O(1W)-(H1W)...Cl	$x, y, z$	3.229(2)	170.7(2.3)
O(1W)-H(2W)...Cl	$-x+1, -y+1, -z+1$	3.298(2)	170.1(1.9)

Tabla 4.4

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 2*

Co-Cl(1)	2.393(1)	Co-O(1W)	2.098(2)
Co-N(1)	2.118(2)	Co-N(3)	2.174(2)
Co-N(4)	2.130(2)	Co-N(6)	2.169(2)
N(1)-C(1)	1.266(3)	C(1)-N(2)	1.392(3)
N(2)-N(3)	1.383(3)	N(4)-C(9)	1.268(3)
C(9)-N(5)	1.391(3)	N(5)-N(6)	1.390(3)
N(1)-Co-N(3)	75.3(1)	N(2)-N(3)-Co	111.7(2)
N(3)-N(2)-C(1)	116.4(2)	N(1)-C(1)-N(2)	118.8(2)
C(1)-N(1)-Co	117.1(2)	N(1)-Co-Cl(1)	176.4(1)
N(3)-Co-Cl(1)	101.7(1)	N(1)-Co-O(1W)	88.7(1)
N(3)-Co-O(1W)	92.3(1)	N(4)-Co-N(6)	75.6(1)
N(5)-N(6)-Co	111.6(2)	N(6)-N(5)-C(9)	116.4(2)
N(4)-C(9)-N(5)	119.3(2)	C(9)-N(4)-Co	116.1(2)
N(4)-Co-Cl(1)	90.0(1)	N(6)-Co-Cl(1)	92.9(1)
N(4)-Co-O(1W)	94.4(1)	N(6)-Co-O(1W)	169.7(1)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
O(1W)-H(1W)...O(2Wa)	$x-I, y, z$	2.740(3)	166.3(2.3)
O(1W)-H(2W)...Cl(2c)	$(x-I)/2, (-y+I)/2,$ $(z+I)/2$	3.042(2)	167.4(2.3)
O(2W)-H(3W)...Cl(2d)	$(-x+I)/2+I,$ $(y-I)/2, (-z+I)/2$	3.103(2)	174.2(1.6)
O(2W)-H(4W)...Cl(1b)	$x+I, y, z$	3.203(2)	148.0(1.6)
O(3W)-H(5W)...Cl(1b)	$x+I, y, z$	3.332(2)	167.9(1.2)
O(3W)-H(6W)...Cl(2)	$x, y, z$	3.179(2)	174.9(2.3)

En ambos compuestos, el ion central se encuentra hexacoordinado mostrando una geometría octaédrica distorsionada con los ángulos ligando-metal-ligando comprendidos entre 77.2(1)° [N(1)-Co-N(3)] y 102.8(1)° [N(1)-Co-N(3a)] en **1**, y entre 75.3(1)° [N(1)-Co-N(3)] y 176.4(1)° [N(1)-Co-Cl(1)] para **2**.

En el caso de **1**, el Co(II) está enlazado a dos átomos de nitrógeno de tiazolina y a otros dos de pirazol de dos ligandos PiTn que se comportan como didentados, así como a dos ligandos cloro en posiciones *trans*. Con respecto al complejo **2**, el Co(II) se encuentra unido a dos ligandos DMPiTn que actúan como didentados a través de sus átomos de nitrógeno tiazolínicos y pirazólicos, además de a una molécula de agua y a un ligando cloro que se encuentran en disposición *cis*.

Las distancias Co-Cl [Co-Cl = 2.472(1) Å] para **1** están de acuerdo con el valor promedio calculado [2.428(4) Å] para 62 complejos de Co(II) hexacoordinados con un grupo cromóforo CoN<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, recogidos en la base de datos cristalográficos de Cambridge [Cambridge Structural Database (CSD)] [1]. Asimismo, la longitud del enlace entre el átomo de cobalto y el nitrógeno tiazolínico [Co-N(1) = 2.097(2) Å] es comparable a los valores encontrados en la base de datos CSD para los complejos octaédricos de Co(II) con este tipo de uniones dicloro-bis[(2-indazol-1-il)-2-tiazolina-*N,N'*]-cobalto(II)-etanol [2.184 Å] [2], nitrato de diaqua-bis[(2-indazol-1-il)-2-tiazolina-*N,N'*]-cobalto(II) [2.101 Å] [2] y nitrato de aqua-(nitrato-*O*)-bis[2-(2-piridilimino)-*N*-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina-*N,N'*]-cobalto(II) [2.074 Å; 2.059 Å] [3]. Con respecto a la distancia correspondiente al enlace entre el cobalto y el nitrógeno pirazólico [Co-N(3) = 2.157(2) Å] resulta similar al el valor promedio [2.140(3) Å] calculado en CSD [1] para 72 complejos hexacoordinados de Co(II) en los que éste está unido a uno o más átomos de nitrógeno procedentes de anillos de pirazol o de 3,5-dimetilpirazol.

En el caso de **2**, cuando se realizó una búsqueda en la citada base de datos [1] de complejos de Co(II) que contuviesen el grupo cromóforo CoN<sub>4</sub>ClO se encontraron 12 compuestos cuyas distancias promediadas Co-Cl [2.425(23) Å] y Co-OH<sub>2</sub> [2.145(22) Å] son similares a las de **2** [Co-Cl(1) = 2.393(1) Å] y [Co-O(1W) = 2.098(2) Å], respectivamente. En cuanto a las distancias Co-N<sub>tiazolina</sub> [Co-N(1) = 2.118(2) Å; Co-N(4) = 2.130(2) Å] están de acuerdo con los valores para los complejos octaédricos de Co(II) con uniones de este tipo recogidos en la búsqueda en CSD [1] citada anteriormente. Las longitudes de enlace Co-N<sub>pirazol</sub> [Co-N(3) = 2.174(2) Å;

Co-N(6) = 2.169(2) Å] resultan ligeramente superiores a la obtenida en CSD [1] como promedio de los 72 complejos antes mencionados.

Ambos compuestos de coordinación presentan dos anillos quelato de cinco miembros que en **1** son esencialmente planos, con una desviación máxima con respecto al plano de mínimos cuadrados de 0.039 Å para C(1). Sin embargo, en el caso de **2** mientras que el quelato Co-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) posee una conformación próxima a la planaridad con una desviación máxima con respecto al plano de mínimos cuadrados de 0.058 Å para N(2), el anillo Co-N(4)-C(9)-N(5)-N(6) adopta una conformación próxima a sobre con el ápice en N(6), que se desvía 0.171 Å del plano formado por Co, N(4), C(9) y N(5) [máxima desviación del plano medio para C(9) = 0.046 Å] de acuerdo con sus parámetros de pliegue [ $q = 0.120$  Å,  $\phi = 355.8^\circ$ ] [4].

En el caso de los ligandos PiTn, los heterociclos de tiazolina pierden su planaridad adoptando una conformación cercana a sobre con el ápice en C(3), que se desvía 0.339 Å del plano formado por S, C(1), N(1) y C(2) [máxima desviación del plano medio para C(1) = 0.013 Å], de acuerdo con sus parámetros de pliegue [ $q = 0.217$  Å,  $\phi = 140.1^\circ$ ] [4]. Los anillos de pirazol permanecen planos, como cabía esperar de su aromaticidad, con una desviación máxima con respecto al plano de mínimos cuadrados de 0.004 Å para C(6).

De igual modo, los anillos de tiazolina de los ligandos DMPiTn poseen una conformación cercana a sobre, según los parámetros de pliegue calculados [ $q = 0.286$  Å,  $\phi = 318.3^\circ$ ] y [ $q = 0.203$  Å,  $\phi = 317.2^\circ$ ] para S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) y S(2)-C(9)-N(4)-C(10)-C(11), respectivamente. Para el primero de ellos el ápice se encuentra en C(3), desviado 0.447 Å por debajo del plano formado por S(1), C(1), N(1) y C(2) [máxima desviación del plano medio para C(1) = 0.028 Å], mientras que para el segundo se sitúa en C(10), que se desvía 0.288 Å por encima del plano formado por S(2), C(9), N(4) y C(11) [máxima desviación del plano medio para C(9) = -0.064 Å]. Asimismo los heterociclos de pirazol pueden considerarse planos, con una desviación máxima con respecto a los planos de mínimos cuadrados de 0.006 Å para C(5) y de 0.004 Å para C(14).

Como se puede ver en la Figura 4.1 el anillo de 2-tiazolina rota en torno al enlace C(1)-N(2) de tal modo que los heterociclos de pirazol y 2-tiazolina disponen sus átomos de nitrógeno potencialmente dadores hacia el mismo lado con el fin de coordinar. Así, el ángulo de torsión N(1)-C(1)-N(2)-N(3) posee un valor de  $7.3(3)^\circ$  en  $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mientras que en el ligando libre éste es  $176.4(2)^\circ$ .

En ambos complejos, las estructuras están estabilizadas por una red de enlaces de hidrógeno de las que se muestran diagramas en las Figuras 4.3 y 4.4 y cuyos principales parámetros geométricos se indican en las Tablas 4.3 y 4.4.

Como puede observarse, en **1** los átomos de cloro actúan como aceptores de hidrógeno y las moléculas de agua de cristalización lo hacen como dadores de hidrógeno, sirviendo de puente entre moléculas complejas diferentes. En cuanto a **2**, el ligando cloro y el ion cloruro intervienen como aceptores de hidrógeno, la molécula de agua de coordinación y una de las de cristalización se comportan como dadores de hidrógeno, mientras que la otra molécula de agua de cristalización lo hace de ambas formas.

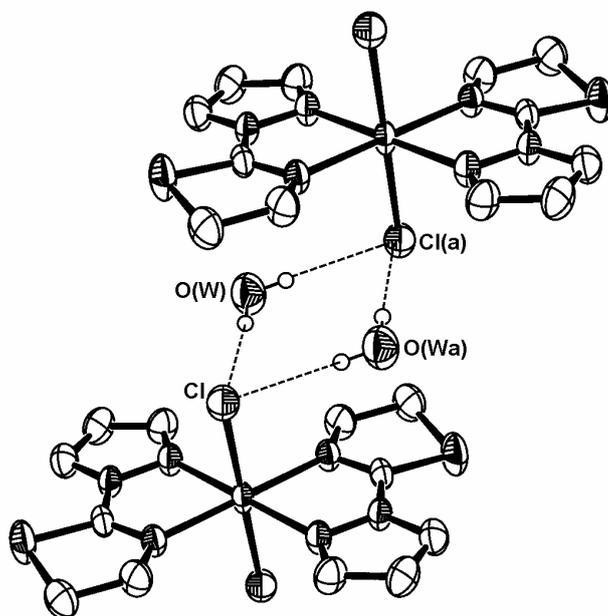


Figura 4.3. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de **1**

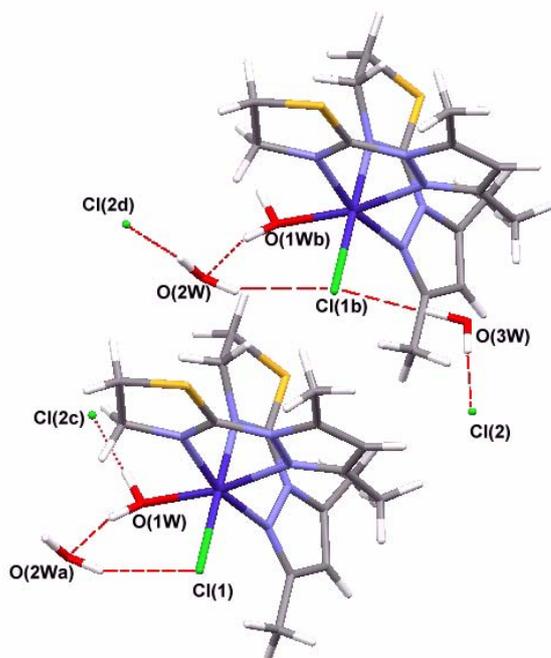


Figura 4.4. Esquema de enlaces de hidrógeno de 2

4.1.2.2.  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{PiTn})_2]$  (3) y  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{DMPiTn})_2]$  (4)

Tal y como se indicó en el Apartado 2.3, cuando la reacción de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con PiTn se lleva a cabo con calentamiento a temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición del etanol se obtiene una disolución de color azul intenso de la que precipitan cristales del mismo color. En el caso de que la reacción sea con el ligando DMPiTn, el cambio de color se produce a  $33^\circ\text{C}$ . La evaporación de la disolución a esa temperatura conduce a un sirupo, siendo posible obtener cristales sólo por difusión en fase de vapor de una disolución etanólica equimolar de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y DMPiTn en éter etílico. Las condiciones de barrido así como los parámetros de acuerdo tras el último ciclo de refinamiento para las dos fases cristalinas se indican en la Tabla 4.5.

Ambas estructuras han sido resueltas por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de diferencias de Fourier. El refinamiento se ha efectuado mediante el método de mínimos cuadrados de matriz completa, asignando a los átomos no hidrogenoides parámetros de desplazamiento anisotrópicos, mientras que los átomos de hidrógeno

fueron añadidos de forma teórica e incluidos en los cálculos con factor isotrópico de temperatura común a todos ellos. En el caso de **4** fue necesario aplicar restricciones a los parámetros de desplazamiento anisotrópico de algunos átomos, así como a las distancias de enlace C-CH<sub>3</sub>.

Las coordenadas fraccionarias de los átomos que conforman la subunidad asimétrica de cada estructura así como los parámetros de desplazamiento térmico se han incluido en el Apéndice I.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran las representaciones de las estructuras moleculares de los complejos **3** y **4** en las que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50 % para el primero y del 30 % para segundo. En las Tablas 4.6 y 4.7 se indican las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Como se puede observar en dichas figuras, los cristales de ambos compuestos están constituidos por el complejo dinuclear [CoCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Co(L)<sub>2</sub>], donde L es PiTn en el primer caso y DMPiTn en el segundo. Uno de los centros de Co(II) está coordinado octaédricamente por dos ligandos (PiTn o DMPiTn) didentados a través de sus átomos de nitrógeno dadores y por dos ligandos cloro puente, unidos a su vez a un segundo centro de Co(II) que está enlazado también a dos ligandos cloro terminales dando lugar a una geometría tetraédrica. La principal diferencia cristalográfica entre las dos estructuras estriba en que [CoCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Co(DMPiTn)<sub>2</sub>] posee un centro de simetría, por lo que la subunidad asimétrica está constituida por la mitad de la molécula.

La geometría de coordinación alrededor del ion Co(1) en ambos complejos puede describirse como tetraédrica distorsionada, ya que los ángulos ligando-metal-ligando difieren del valor ideal para un tetraedro (109.5°), estando comprendidos entre 99.2(1)° [Cl(3)-Co(1)-Cl(4)] y 117.1(1)° [Cl(1)-Co(1)-Cl(2)] para **3** y entre 109.9(1)° [Cl(1)-Co(1)-Cl(2)] y 116.5(2)° [Cl(1)-Co(1)-Cl(1a)] para **4**.

En lo que respecta a Co(2), el poliedro de coordinación en torno a él es un octaedro distorsionado, variando los ángulos ligando-metal-ligando entre 76.9(1)° [N(1)-Co(2)-N(3); N(4)-Co(2)-N(6)] y 100.1(1)° [N(1)-Co(2)-N(6)] en el primer caso y entre 75.4(3)° [N(1)-Co(2)-N(3)] y 97.5(2)° [N(3)-Co(2)-Cl(2a)] en el segundo.

Tabla 4.5

*Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para 3 y 4*

	<b>3</b>	<b>4</b>
Forma del cristal	Prisma	Lámina
Tamaño (mm)	0.18 x 0.17 x 0.15	0.25 x 0.16 x 0.05
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	C2/c
a (Å)	8.699(2)	18.739(1)
b (Å)	10.795(2)	8.923(1)
c (Å)	11.286(2)	15.507(1)
$\alpha$ (°)	97.92(1)	
$\beta$ (°)	93.22(1)	111.86(1)
$\gamma$ (°)	95.82(1)	
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	1041.5(4)	2406.5(2)
Z	2	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.805	1.717
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.316	2.013
F (000)	564	1256
Intervalo $\theta$	1.8-26.5	2.6-26.0
Intervalo de índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 14	-23 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 19
Reflexiones independientes	4276	2368
Reflexiones observadas	3095 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]	1922 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	235	133
Restricciones		20
R	0.0368	0.089
R <sub>w</sub>	0.106	0.2261
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0468P)^2 + 0.2684P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0912P)^2 + 46.3477P]$
GooF	1.038	1.113
$\rho_{max}, \rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.522, -0.467	0.997, -1.401

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

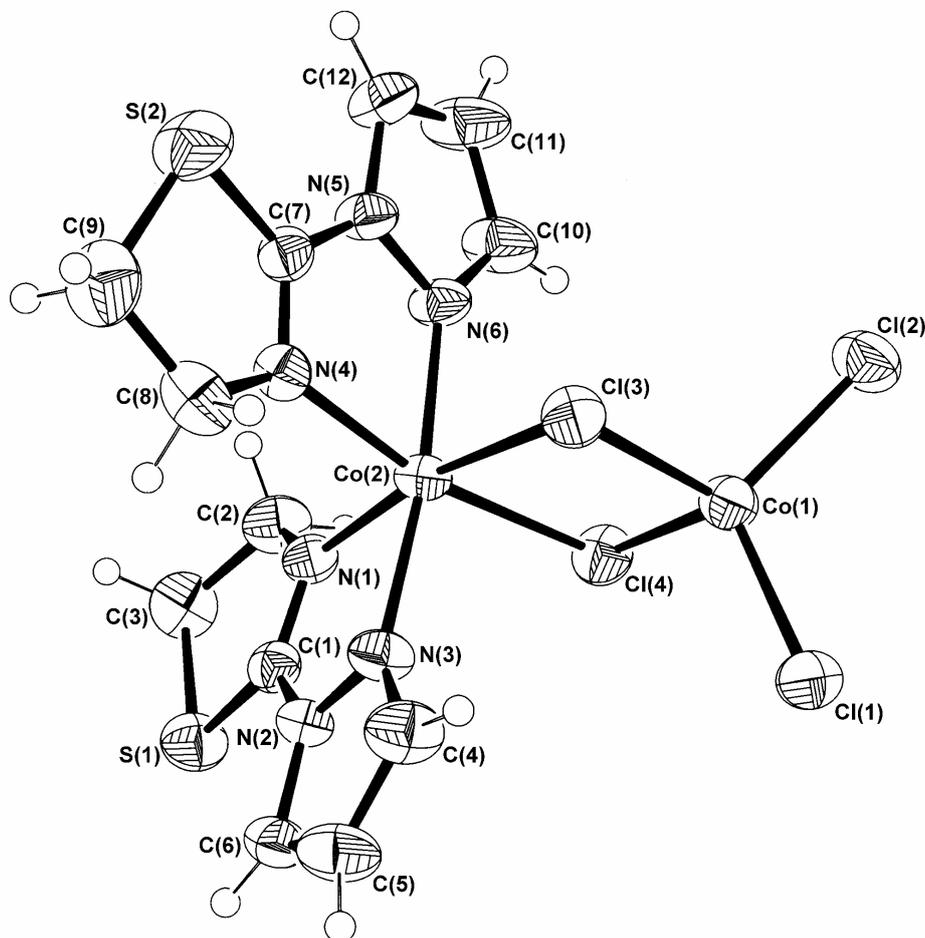


Figura 4.5. Estructura molecular de  $[CoCl_2(\mu-Cl)_2Co(PiTn)_2](3)$

Tras realizar una búsqueda en la base de datos de Cambridge [1] de complejos dinucleares asimétricos de Co(II) unidos por ligandos cloro puente y con la secuencia  $CoN_4(\mu-Cl)_2CoCl_2$ , en los que los centros metálicos tuvieran entornos octaédrico y tetraédrico respectivamente, se constata que únicamente existe un compuesto de coordinación con tales características: bis( $\mu_2$ -cloro)-dicloro-bis(1,10-fenantrolina)-di-cobalto(II) dietiléter solvato  $[CoCl_2(\mu-Cl)_2Co(phen)_2]$  (phen: 1,10-fenantrolina) [5].

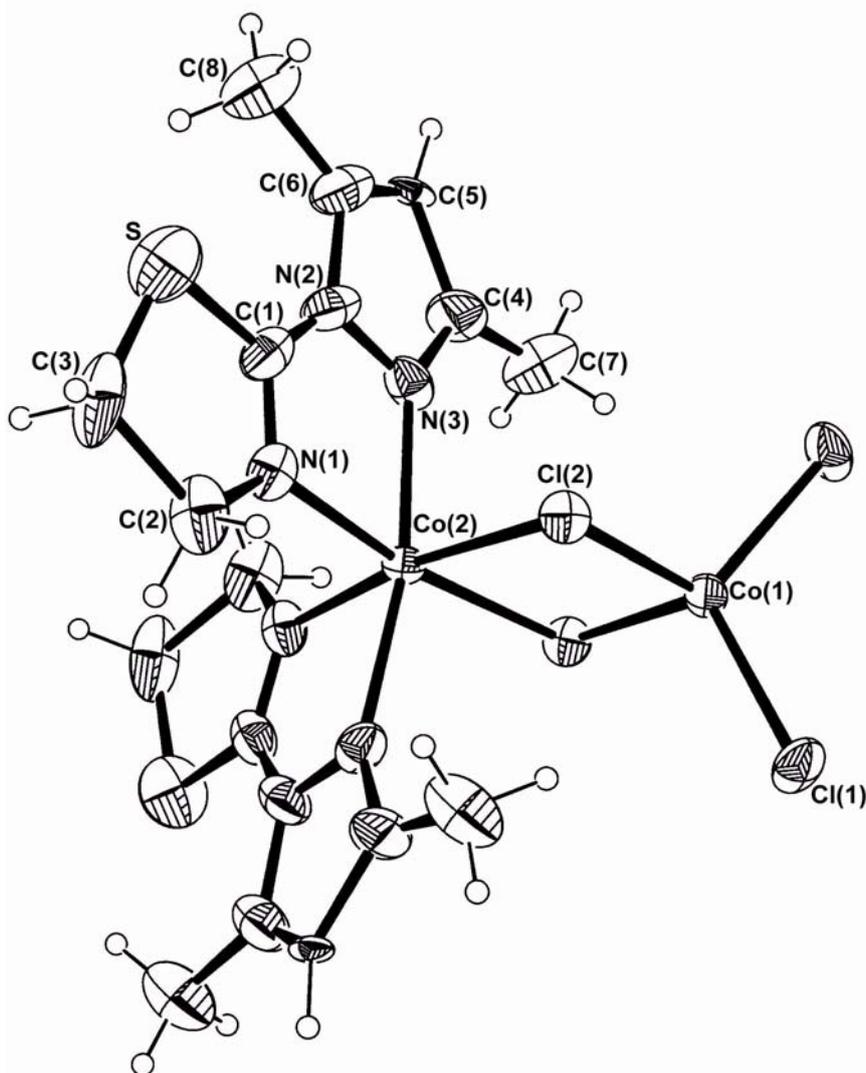


Figura 4.6. Estructura molecular de  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{DMPiTn})_2](\mathbf{4})$

Dicho complejo posee una distancia Co-Cl terminal [2.225(1) Å] comparable con las correspondientes a **3** [Co(1)-Cl(1) = 2.228(1) Å; Co(1)-Cl(1) = 2.219(1) Å] y a **4** [Co(1)-Cl(1) = 2.242(2) Å], al tiempo que las distancias Co-Cl puente de éstos últimos [Co(1)-Cl(3) = 2.303(1) Å; Co(1)-Cl(4) = 2.309(1) Å; Co(2)-Cl(3) = 2.524(1) Å; Co(2)-Cl(4) = 2.485(1) Å] para **3** y [Co(1)-Cl(2) = 2.305 Å; Co(2)-Cl(2) = 2.478 Å] para **4**, son del mismo orden que las distancias Co-Cl<sub>puente</sub> [2.332(1) Å; 2.479(1) Å] en  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{phen})_2]$ .

Tabla 4.6

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 3*

Co(1)-Cl(1)	2.228(2)	Co(1)-Cl(2)	2.219(1)
Co(1)-Cl(3)	2.303(1)	Co(1)-Cl(4)	2.309(1)
Co(2)-Cl(3)	2.524(1)	Co(2)-Cl(4)	2.485(1)
Co(2)-N(1)	2.092(2)	Co(2)-N(3)	2.110(2)
Co(2)-N(4)	2.094(2)	Co(2)-N(6)	2.104(2)
N(1)-C(1)	1.277(4)	C(1)-N(2)	1.389(4)
N(2)-N(3)	1.354(3)	N(4)-C(7)	1.277(4)
C(7)-N(5)	1.382(4)	N(5)-N(6)	1.353(3)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	117.1(1)	Cl(1)-Co(1)-Cl(3)	106.8(1)
Cl(1)-Co(1)-Cl(4)	110.8(1)	Cl(2)-Co(1)-Cl(3)	112.6(1)
Cl(2)-Co(1)-Cl(4)	108.9(1)	Cl(3)-Co(1)-Cl(4)	99.2(1)
Cl(3)-Co(2)-Cl(4)	89.1(1)	Co(1)-Cl(3)-Co(2)	85.5(3)
Co(1)-Cl(4)-Co(2)	86.2(1)	N(1)-Co(2)-N(3)	76.9(1)
N(1)-Co(2)-N(4)	98.2(1)	N(1)-Co(2)-N(6)	100.1(1)
N(1)-Co(2)-Cl(3)	168.3(1)	N(1)-Co(2)-Cl(4)	88.9(1)
N(3)-Co(2)-N(4)	96.9(1)	N(3)-Co(2)-N(6)	172.8(1)
N(3)-Co(2)-Cl(3)	91.7(1)	N(3)-Co(2)-Cl(4)	93.8(1)
N(4)-Co(2)-N(6)	76.9(1)	N(4)-Co(2)-Cl(3)	85.8(1)
N(4)-Co(2)-Cl(4)	168.1(1)	N(6)-Co(2)-Cl(3)	91.5(1)
N(6)-Co(2)-Cl(4)	92.6(1)		

Como se puede observar, los enlaces Co-Cl<sub>puente</sub> de **3** presentan cierta asimetría, como es habitual en complejos dinucleares de Co(II) con puentes de halógeno, hecho que se ha constatado mediante una búsqueda más general en CSD de especies polinucleares de Co(II) con ligandos cloro puente en las que uno de los átomos de cobalto es hexacoordinado y el otro tetracoordinado. Así, en los complejos **3** y **4**, las distancias de enlace Co-Cl<sub>puente</sub> de los centros metálicos con diferente índice de coordinación son similares a los valores encontrados en dicha búsqueda para los siguientes compuestos polinucleares: catena-[hexaquis( $\mu_2$ -cloro)-dicloro-bis(metanol)-tetrakis(tetrahidrofurano)-tetracobalto(II)] [Co<sub>tetraédrico</sub>-Cl<sub>puente</sub> = 2.292 Å; 2.286 Å;

Co<sub>octaédrico</sub>-Cl<sub>puente</sub> = 2.460 Å; 2.549 Å] [6], catena-[hexaquis(μ<sub>2</sub>-cloro)-diaquo-dicloro-tetrakis(tetrahidrofurano)-tetracobalto(II)] tetrahidrofurano solvato  
 [Co<sub>tetraédrico</sub>-Cl<sub>puente</sub> = 2.299 Å; 2.303 Å; Co<sub>octaédrico</sub>-Cl<sub>puente</sub> = 2.450 Å; 2.479 Å] [6].

Tabla 4.7

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 4*

Co(1)-Cl(1)	2.242(2)	Co(1)-Cl(2)	2.305(2)
Co(2)-Cl(2)	2.478(2)	Co(2)-N(1)	2.100(8)
Co(2)-N(3)	2.158(8)	N(1)-C(1)	1.299(13)
C(1)-N(2)	1.268(15)	N(2)-N(3)	1.406(12)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	109.9(1)	Cl(1)-Co(1)-Cl(2a)	111.4(1)
Cl(1)-Co(1)-Cl(1a)	116.5(2)	Cl(2)-Co(2)-Cl(2a)	87.3(1)
Co(1)-Cl(2)-Co(2)	88.5(1)	N(1)-Co(2)-N(3)	75.4(3)
N(1)-Co(2)-N(1a)	97.1(4)	N(1)-Co(2)-N(3a)	97.1(3)
N(3)-Co(2)-N(1a)	97.1(4)	N(3)-Co(2)-N(3a)	169.0(4)
N(1)-Co(2)-Cl(2)	88.2(2)	N(1)-Co(2)-Cl(2a)	171.6(2)
N(3)-Co(2)-Cl(2)	90.5(2)	N(3)-Co(2)-Cl(2a)	97.5(2)

En cuanto a las distancias Co-N<sub>tiazolina</sub> en [CoCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Co(PiTn)<sub>2</sub>] [Co(2)-N(1) = 2.092(2) Å; Co(2)-N(4) = 2.094(2) Å] y en [CoCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Co(DMPiTn)<sub>2</sub>] [Co(2)-N(1) = 2.100(8) Å], son comparables con las distancias encontradas en CSD para los complejos octaédricos de Co(II) con esta clase de uniones: dicloro-bis[(2-indazol-1-il)-2-tiazolina-N,N']-cobalto(II)-etanol [2.184 Å] [2], nitrato de diaqua-bis[(2-indazol-1-il)-2-tiazolina-N,N']-cobalto(II) [2.101 Å] [2] y nitrato de aqua-(nitrato-O)-bis[2-(2-piridilimino)-N-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina-N,N']-cobalto(II) [2.074 Å; 2.059 Å] [3]. Por otro lado, las distancias correspondientes a las uniones Co-N<sub>pirazol</sub> en el primero de los complejos [Co(2)-N(3) = 2.110(2) Å; Co(2)-N(6) = 2.104(2) Å] resultan ligeramente inferiores al valor obtenido en CSD [1] como promedio para 72 complejos hexacoordinados de Co(II) con este tipo de uniones [2.140(3) Å], mientras que en el segundo [Co(2)-N(3) = 2.158(8) Å] son similares a éste.

En ambos complejos, los ligandos orgánicos forman dos anillos quelato de cinco miembros en torno a Co(2), mientras que los ligandos cloro puente definen un anillo quelato de cuatro miembros con los dos centros metálicos. En el complejo **3**, el quelato Co(2)-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) es esencialmente plano con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.021 Å para C(1), mientras que la conformación del anillo Co(2)-N(4)-C(7)-N(5)-N(6) puede considerarse próxima a semisilla [ $q = 0.099$  Å,  $\phi = 11.4^\circ$ ] con los átomos N(4) y Co(2) desviados 0.061 Å y -0.132 Å, respectivamente, del plano formado por los átomos restantes. Mientras, el quelato Co(1)-Cl(3)-Co(2)-Cl(4) es esencialmente plano, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.021 Å para Cl(4). En el complejo **4**, los dos anillos quelato de cinco miembros son próximos a la planaridad con una desviación máxima con respecto al plano de mínimos cuadrados de 0.045 Å para C(1). Por otra parte, puede afirmarse que el quelato Co(1)-Cl(2)-Co(2)-Cl(2a) es totalmente plano, tal y como se deduce del análisis de su plano de mínimos cuadrados.

Los heterociclos de 2-tiazolina en el complejo **3** presentan conformaciones próximas a sobre en el caso de S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) [ $q = 0.234$  Å,  $\phi = 321.2^\circ$ ] y de sobre casi perfecto para S(2)-C(7)-N(4)-C(8)-C(9) [ $q = 0.297$  Å,  $\phi = 323.0^\circ$ ]. Asimismo, los anillos de pirazol son prácticamente planos, con una desviación máxima con respecto a los planos de mínimos cuadrados de 0.006 Å para C(6) y de -0.007 Å para C(12).

En el caso del compuesto **4**, los heterociclos de 2-tiazolina muestran una conformación cercana a semisilla [ $q = 0.295$ ,  $\phi = 317.4^\circ$ ] con C(2) y C(3) desviados -0.132 Å y 0.347 Å, respectivamente, del plano definido por los tres átomos restantes, mientras que los anillos de 3,5-dimetilpirazol son prácticamente planos, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.013 Å para C(4). Además, los sustituyentes metilo son coplanares con los heterociclos aromáticos, tal y como se deduce de los valores de los ángulos de torsión N(2)-N(3)-C(4)-C(7) y N(3)-N(2)-C(6)-C(8) [ $178.7(1.1)^\circ$  y  $179.8(1.2)^\circ$ ], los dos próximos a  $180^\circ$ .

Ambos ligandos PiTn se encuentran girados alrededor de los enlaces C(1)-N(2) y C(7)-N(5) con respecto a su forma libre, lo que permite a N(3) y N(6) actuar como dadores de electrones, como se puede deducir de los distintos valores del ángulo de torsión con respecto al ligando en su forma libre [N(1)-C(1)-N(2)-N(3) = -3.6(4)°; N(4)-C(7)-N(5)-N(6) = -3.1(4)° en el complejo y 176.4(2)° en el ligando]. Cabe destacar, asimismo, el aumento en la longitud de los enlaces C(1)-N(1) y C(7)-N(4), que toman un valor de 1.277(4) Å frente a 1.257(2) en PiTn, que es coherente con la pérdida de densidad electrónica debida a la coordinación y también, probablemente, con una pérdida de la interacción con el esqueleto  $\pi$  del pirazol como consecuencia del giro alrededor de dicho enlace.

En el cristal, las moléculas se encuentran unidas a través de fuerzas de van der Waals, siendo la distancia más corta entre moléculas adyacentes a través de átomos distintos al hidrógeno de 3.326(3) Å [C(1)( $x, y, z$ )-Cl(1)( $x-1, y, z$ )] para **3** y, en el caso de **4**, de 3.347(19) Å [C(8)( $x, y, z$ )-Cl(2)( $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$ )].

Asimismo, tienen lugar interacciones aromáticas de apilamiento en ambos complejos, que contribuyen de manera decisiva al empaquetamiento cristalino. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran un esquema de las mismas. La Tabla 4.8 recoge los principales parámetros geométricos que caracterizan este tipo de ordenamiento en **3** y en **4**. En ambos casos, la distancias entre centroides de los heterociclos implicados D(c<sub>i</sub>-c<sub>j</sub>) pertenecen al rango de actuación de las interacciones aromáticas [7,8].

En el complejo **3** se detecta apilamiento ligeramente desplazado entre anillos de pirazol cuyos planos medios son paralelos y están separados 3.646 Å (DZ) para N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-C(6) y 4.002 Å para N(5)-N(6)-C(10)-C(11)-C(12), siendo la distancia entre los centroides proyectados sobre uno de dichos planos (DXY) de 1.173 Å y 1.483 Å respectivamente, valores que se encuentran dentro de los rangos establecidos para este tipo de interacción [7]. Como se puede apreciar en la Figura 4.7, los anillos de pirazol actúan a la vez como dadores C-H y aceptores  $\pi$ , siendo los átomos de hidrógeno implicados H-C(5), H-C(6) y H-C(11), H-C(12).

Aunque los valores mostrados en la Tabla 4.8 para **3** se corresponden con los aceptados para el  $\pi$ - $\pi$  stacking o apilamiento facial [7], el hecho de que los anillos de pirazol se encuentren ligeramente desplazados disminuye la repulsión entre ambas nubes  $\pi$ , lo que favorece la estabilidad de la estructura.

Tabla 4.8  
*Interacciones de apilamiento en 3 y 4*

	C-H $\cdots\pi$	D(c <sub>i</sub> -c <sub>j</sub> ) (Å)	ANG (°)	DZ (Å)	DXY (Å)	H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (Å)	C-H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (°)
<b>3</b>	C(5)-H $\cdots\pi$	3.646	0.0	3.646	1.173	3.810	69.2
	C(6)-H $\cdots\pi$	3.646	0.0	3.646	1.173	3.637	73.0
	C(11)-H $\cdots\pi$	4.002	0.0	4.002	1.483	4.194	69.3
	C(12)-H $\cdots\pi$	4.002	0.0	4.002	1.483	3.765	80.5
<b>4</b>	C(5)-H $\cdots\pi$	4.685	0.0	3.397	3.225	3.575	107.2

D(c<sub>i</sub>-c<sub>j</sub>): distancia entre centroides; ANG : ángulo formado por los planos de mínimos cuadrados de los anillos de pirazol interaccionantes; DZ: distancia entre dichos planos; DXY: distancia entre las proyecciones de los centroides sobre uno de los planos; H<sub>i</sub> $\cdots$ c<sub>j</sub>: distancia entre el hidrógeno interactuante del pirazol dador C-H y el centroide del pirazol aceptor  $\pi$ ; C-H<sub>i</sub> $\cdots$ c<sub>j</sub>: ángulo definido por el grupo C-H del pirazol dador y el centroide del aceptor.

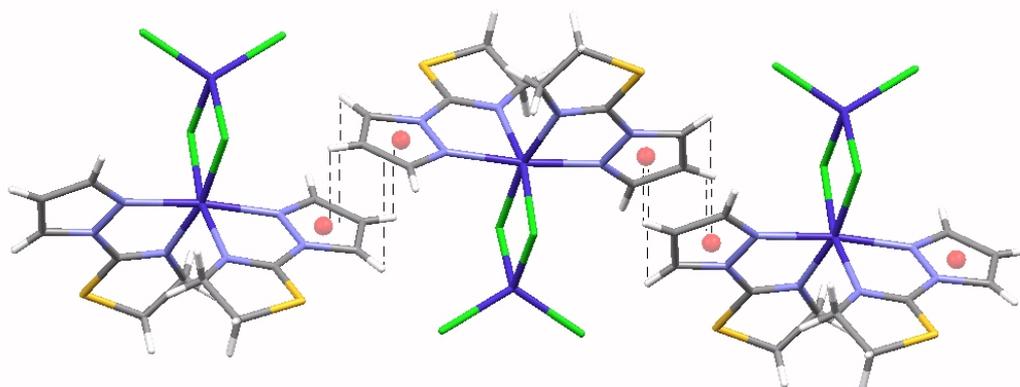


Figura 4.7. *Interacciones aromáticas en 3*

En el compuesto **4** el solapamiento entre los anillos de 3,5-dimetilpirazol es menor, ya que el desplazamiento entre centroides es mayor ( $D_{XY} = 3.225 \text{ \AA}$ ) por lo que disminuye la repulsión entre los electrones  $\pi$  confiriendo una mayor estabilidad a la red cristalina. En este caso puede hablarse de apilamiento desplazado, siendo el único átomo de hidrógeno que establece la interacción H-C(5) en cada ligando. Debido a la centrosimetría de la molécula, la intensidad de la interacción es idéntica para ambos ligandos.

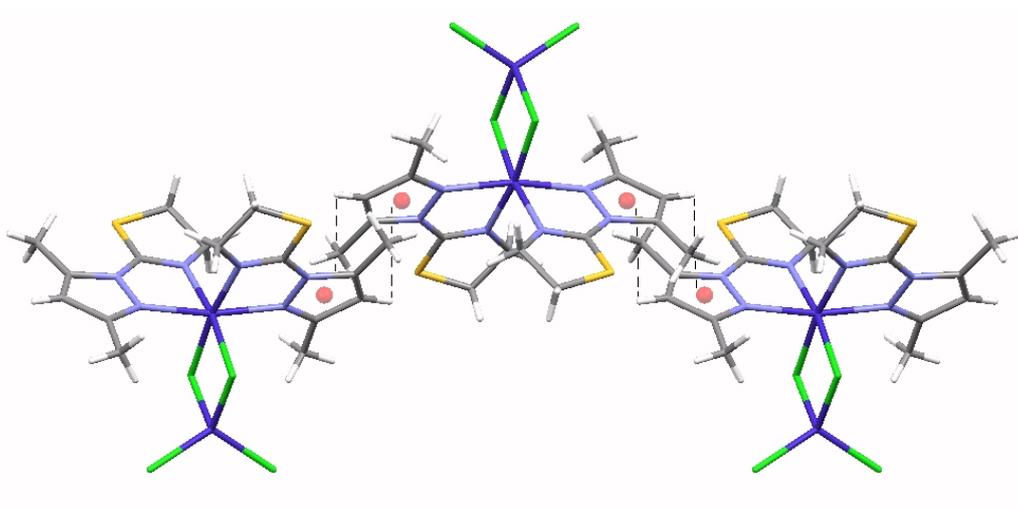


Figura 4.8. *Interacciones aromáticas en 4*

#### 4.1.2.3. *trans*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**5**)

En lo que respecta a la fase naranja correspondiente al sistema CoCl<sub>2</sub>/PiTn, se obtuvieron cristales por el procedimiento indicado en el Apartado 2.3 que permitieron su estudio por medio de la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Los principales datos del cristal examinado y las condiciones de barrido se indican en la Tabla 4.9, además de los parámetros de acuerdo tras el último ciclo de refinamiento. Sin embargo, el elevado desorden que presenta la molécula impide obtener distancias y ángulos enlace con suficiente exactitud y precisión, así como extraer conclusiones respecto a la distorsión de su geometría, si bien es indudable que la molécula presenta un entorno de coordinación octaédrico en el que queda perfectamente establecida la conectividad química.

Tabla 4.9

*Datos del cristal, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para 5*

Forma del cristal	Prisma
Tamaño (mm)	0.50 x 0.40 x 0.26
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	I2/m
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	11.802(1)
b (Å)	7.375(1)
c (Å)	11.911(1)
$\beta$ (°)	113.66(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	949.6(1)
Z	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.652
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.424
F (000)	482
Intervalo $\theta$	3.1-26.0
Intervalo de índices de Miller	$-14 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 14$
Reflexiones independientes	1013
Reflexiones observadas	995 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	80
R	0.1258
Rw	0.3315
W	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1398P)^2 + 39.8685P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
GooF	1.228
$\rho_{max}, \rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	4.533, -2.192
<hr/>	
P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ) / 3	

Por esta razón, se muestra un diagrama molecular del catión complejo en la Figura 4.9, en la que se han dibujado los elipsoides térmicos de revolución con una probabilidad del 30 %.

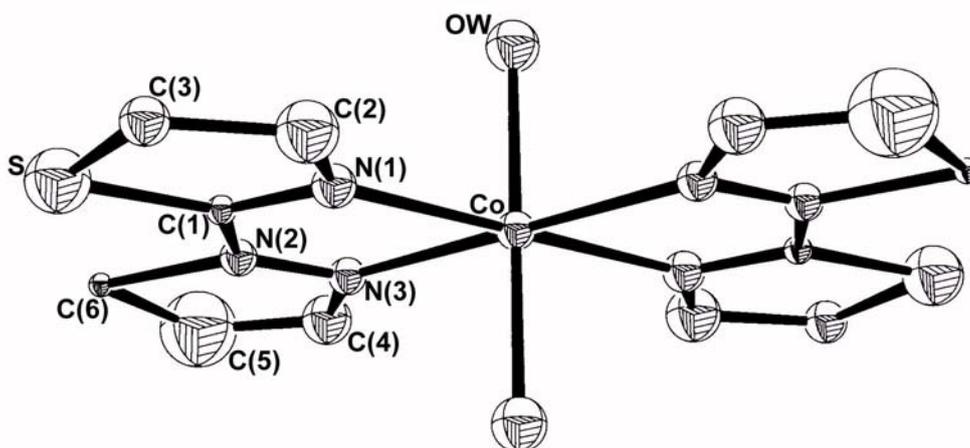


Figura 4.9. Estructura molecular del catión complejo  $[Co(H_2O)_2(PiTn)_2]^{2+}$

De la fase naranja correspondiente al sistema  $CoCl_2/DMPiTn$  (**6**) no fue posible obtener cristales de calidad óptica adecuada para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. No obstante, y por similitud con el sistema  $CoCl_2/PiTn$ , hemos postulado como posible fórmula para **6**, *cis*- $[Co(H_2O)_2(DMPiTn)_2]$ .

#### 4.1.2.4. $[Co(DMPiTn)_3][CoCl_4]$ (**7**)

Como se indicó en el Apartado 2.3, la reacción de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  con DMPiTn en proporción 1:3 en etanol da como resultado una disolución rosa claro que, por difusión en fase de vapor con éter etílico, conduce a la precipitación de cristales de color verde de elevada calidad óptica, aunque de pequeño tamaño. En la Tabla 4.10 se indican los datos principales del cristal examinado y las condiciones de barrido, así como los parámetros de acuerdo después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 4.10

*Datos del cristal, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para 7*

Forma del cristal	Prisma
Tamaño (mm)	0.16 x 0.15 x 0.09
Sistema cristalino	Romboédrico
Grupo espacial	R3
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	12.210(1)
b (Å)	12.210(1)
c (Å)	18.909(1)
$\beta$ (°)	
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	2441.3(2)
Z	3
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.639
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.573
F (000)	1230
Intervalo $\theta$	2.2-28.1
Intervalo de índices de Miller	$-16 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 16, -25 \leq l \leq 25$
Reflexiones independientes	2690
Reflexiones observadas	2580 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	130
R	0.0336
R <sub>w</sub>	0.081
W	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0410P)^2 + 5.0575P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goof	1.107
$\rho_{max}, \rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.692, -0.373
$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$	

La estructura se ha resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de diferencias de Fourier, llevándose a cabo el refinamiento mediante el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos, mientras que la posición de los átomos de hidrógeno se fijó geométricamente con valores de  $U_{iso}$  derivados del valor  $U_{eq}$  del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos.

El estudio de rayos X revela que la celda unidad está constituida por tres cationes complejos  $[Co(DMPiTn)_3]^{2+}$  y tres aniones complejos  $[CoCl_4]^{2-}$ . Por tanto, la sal compleja puede formularse como  $[Co(DMPiTn)_3][CoCl_4]$ . En la Figura 4.10 se muestra una representación del complejo en la que se han dibujado los elipsoides térmicos de revolución a un nivel de probabilidad del 50 %. Asimismo, en la Tabla 4.11 se indican las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Como se puede observar en la Figura 4.10, el átomo de Co(II) del catión complejo se encuentra hexacoordinado a los átomos de nitrógeno tiazolínico y pirazólico procedentes de tres ligandos DMPiTn que actúan como didentados, dando lugar a una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, ya que los ángulos alrededor del átomo de cobalto difieren del valor ideal de  $90^\circ$ , estando comprendidos entre  $76.5(1)^\circ$   $[N(1)-Co(2)-N(3)]$  y  $100.3(1)^\circ$   $[N(3)-Co(2)-N(3a)]$ . Puede afirmarse, además, que dicho catión complejo presenta una simetría  $C_3$  con el eje ternario de rotación atravesando el baricentro de las caras definidas por los átomos de nitrógeno de los tres heterociclos de 2-tiazolina y por los átomos de nitrógeno dadores de los anillos de 3,5-dimetilpirazol, respectivamente.

La distancia correspondiente a los enlaces Co(II)-N<sub>tiazolina</sub>  $[Co(2)-N(1) = 2.096(2) \text{ \AA}]$  es comparable con las obtenidas en una búsqueda con el programa CONQUEST [9] de la base de datos cristalográficos de Cambridge [1] para tres complejos hexacoordinados de Co(II) enlazados a 2-tiazolina a través del átomo de nitrógeno, citada anteriormente en el Apartado 4.1.2.1. Respecto a la longitud del enlace entre el ion metálico y el átomo de nitrógeno dador del ciclo de 3,5-dimetilpirazol  $[Co(2)-N(3) = 2.141(2) \text{ \AA}]$ , resulta similar al valor promedio obtenido  $[2.140(3) \text{ \AA}]$  en la búsqueda realizada en CSD [1] para las fases rosas y azules.

El anillo quelato Co(2)-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) presenta una conformación intermedia entre sobre y semisilla, tal y como indican sus parámetros de pliegue [4] [ $q = 0.077 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 293.4^\circ$ ], con los átomos N(3) y Co(2) desviados  $0.023 \text{ \AA}$  y  $-0.136 \text{ \AA}$ , respectivamente, del plano formado por N(1), C(1) y N(2).

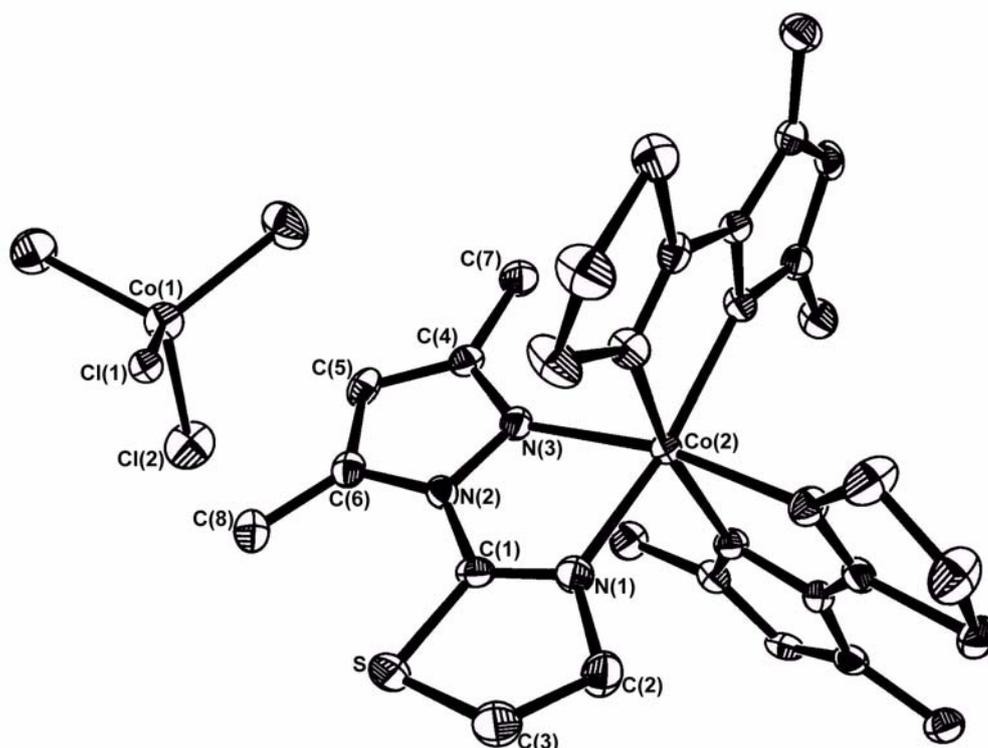


Figura 4.10. Estructura de la sal compleja  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3][\text{CoCl}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

En cuanto a los heterociclos de 2-tiazolina, éstos adoptan una conformación intermedia entre sobre y semisilla [ $q = 0.240 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 134.0^\circ$ ], con los átomos C(2) y C(3) desviados  $0.145 \text{ \AA}$  y  $-0.245 \text{ \AA}$ , respectivamente, del plano formado por S, C(1) y N(1). Por lo que se refiere a los anillos de 3,5-dimetilpirazol, se puede afirmar que son esencialmente planos, con una desviación máxima del plano medio de  $-0.006 \text{ \AA}$  para C(4).

Respecto al anión tetraclorocobaltato, se puede decir que presenta una simetría  $T_d$ , siendo sus distancias y ángulos de enlace las esperadas para esta especie.

Tabla 4.11

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 7*

Co(1)-Cl(1)	2.301(1)	Co(1)-Cl(2)	2.290(1)
Co(2)-N(1)	2.096(2)	Co(2)-N(3)	2.141(2)
N(1)-C(1)	1.288(4)	C(1)-N(2)	1.388(4)
N(2)-N(3)	1.388(3)		
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	109.0(1)	Cl(1)-Co(1)-Cl(2a)	109.1(1)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2b)	109.0(1)	Cl(2)-Co(1)-Cl(2a)	109.9(1)
Cl(2)-Co(1)-Cl(2b)	109.9(1)	Cl(2a)-Co(1)-Cl(2b)	109.9(1)
N(1)-Co(2)-N(3)	76.5(1)	N(1)-Co(2)-N(3a)	91.4(1)
N(1)-Co(2)-N(3b)	168.3(1)	N(1)-Co(2)-N(1a)	92.2(1)
N(1)-Co(2)-N(1b)	92.2(1)	N(3)-Co(2)-N(3a)	100.3(1)
N(3)-Co(2)-N(3b)	100.3(1)	N(3)-Co(2)-N(1a)	168.3(1)
N(3)-Co(2)-N(1b)	91.4(1)	N(1a)-Co(2)-N(3b)	91.4(1)
N(1a)-Co(2)-N(1b)	92.2(1)	N(3a)-Co(2)-N(1b)	168.3(1)
N(3a)-Co(2)-N(3b)	100.3(1)		

#### 4.1.3. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición pueden presentar bandas que corresponden a cuatro tipos de transiciones: (a) transiciones d-d; (b) transiciones de transferencia de carga; (c) transiciones internas de los ligandos; y (d) sobretonos o combinaciones de vibración de los ligandos. A estas bandas pueden añadirse las asociadas a los contraiones, si el complejo es iónico, y las debidas a transferencia de carga intervalencia, en el caso en que el complejo contenga iones o átomos centrales formados por un mismo elemento en distintos estados de oxidación. Normalmente, las bandas de los tipos (b) y (c) suelen registrarse en la zona del ultravioleta y son mucho más intensas que las bandas de tipo (a), ya que estas últimas están prohibidas por la regla de Laporte. Las bandas de tipo (d) se distinguen de las anteriores porque se registran por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  y son más estrechas [10].

De los espectros electrónicos, especialmente de las bandas debidas a las transiciones d-d, se puede extraer información acerca del entorno geométrico del ion metálico. Como es sabido, en un ion libre los orbitales d se encuentran degenerados mientras que si dicho ion se sitúa en un campo iónico o de ligandos se pierde esta degeneración al menos parcialmente, por lo que las energías relativas de los orbitales d y, por tanto, el espectro electrónico dependen de la geometría del complejo [11].

El ion Co(II) presenta una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^7$ , lo que da lugar a los siguientes términos espectroscópicos:  $^4F$ ,  $^4P$ ,  $^2H$ ,  $^2G$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2D$  y  $^2P$ . En presencia de un campo octaédrico de ligandos, estos estados se escinden y modifican su energía en función de la intensidad del campo [10].

A partir del correspondiente diagrama de Tanabe y Sugano [12], se deduce que en los espectros electrónicos de complejos octaédricos de Co(II) se pueden dar tres transiciones permitidas por el espín, que son de menor a mayor energía:

$$\nu_1 [^4T_{2g}(F) \leftarrow ^4T_{1g}(F)]$$

$$\nu_2 [^4A_{2g}(F) \leftarrow ^4T_{1g}(F)]$$

$$\nu_3 [^4T_{1g}(P) \leftarrow ^4T_{1g}(F)]$$

De ellas, la segunda banda, que corresponde a una transición de dos electrones, no se suele detectar debido a que es de baja intensidad [11,13]. Las transiciones antes mencionadas pueden modificarse si el complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada por efecto de la disminución de la simetría respecto de la octaédrica ideal. En efecto, una molécula real con una geometría octaédrica distorsionada posee una simetría que corresponde a un grupo puntual que será un subgrupo de  $O_h$ , lo que provoca, en general, un desdoblamiento de los niveles energéticos y, por tanto, la aparición de un mayor número de bandas en el espectro.

En el caso de un campo de ligandos tetraédrico, los estados electrónicos correspondientes al ion libre también modifican su energía y experimentan escisiones en función de la intensidad del campo. La resolución de las ecuaciones seculares de Tanabe

y Sugano [12] conduce a que las transiciones que pueden tener lugar en un complejo tetraédrico de Co(II) son, de menor a mayor energía:

$$\nu_1 [{}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)]$$

$$\nu_2 [{}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)]$$

$$\nu_3 [{}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)]$$

De ellas, la primera no se suele observar pues cae fuera del rango habitual del espectrofotómetro y la segunda aparece como una banda ancha debido a que los niveles energéticos del ion, ya desdoblados por efecto del campo cristalino, se desdoblan aún más por efecto del acoplamiento espín-órbita [13,14]. Respecto a la tercera transición, da lugar a una banda multicomponente ancha e intensa que aparece normalmente en la región 15000-20000  $\text{cm}^{-1}$  y es responsable del color azul característico que con frecuencia exhiben los complejos tetraédricos de Co(II) [15,16].

#### 4.1.3.1. *trans*-[CoCl<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**1**) y *cis*-[CoCl(H<sub>2</sub>O)(DMPiTn)<sub>2</sub>]Cl $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**2**)

En el caso del complejo **1**, el estudio por difracción de rayos X indica que presenta una simetría local C<sub>i</sub>, mientras que **2** sólo presenta como elemento de simetría la identidad, por lo que le corresponde el grupo C<sub>1</sub>. Para estas simetrías, los desdoblamientos energéticos, a partir de los niveles del ion libre, se indican en la Tabla 4.12 [17].

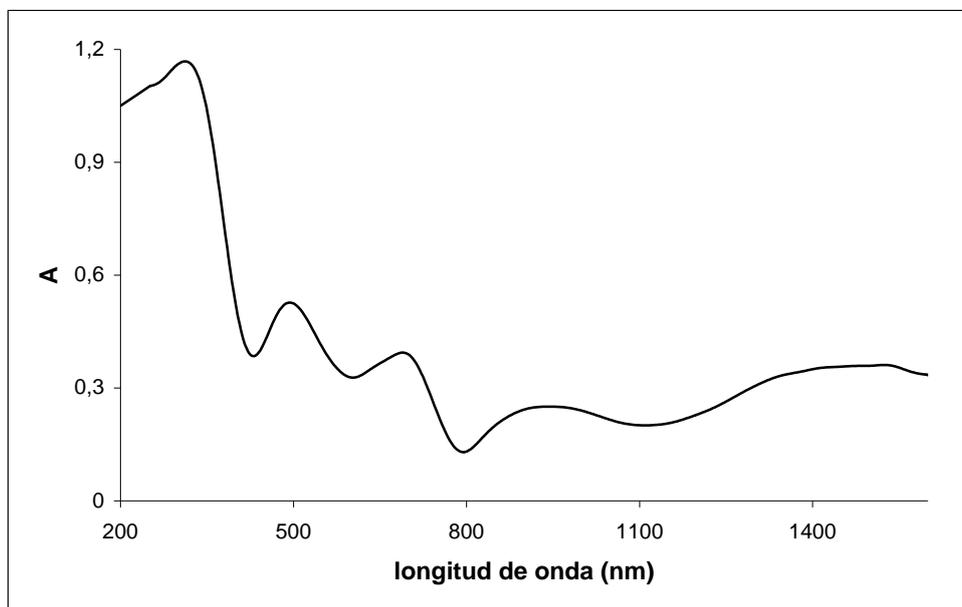
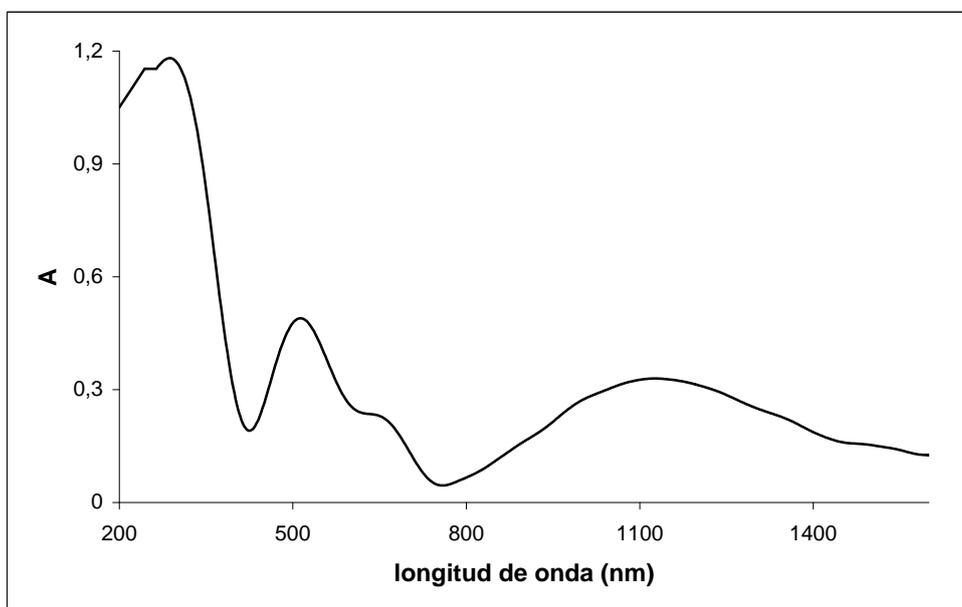
Los complejos **1** y **2** exhiben unos espectros electrónicos (Figuras 4.11 y 4.12) típicos de especies octaédricas en estado sólido [11]. Se observan en ellos tres zonas masivas de absorción en el rango de 1600 nm a 200 nm. La primera de ellas presenta dos máximos de absorción a 1524 nm (6560  $\text{cm}^{-1}$ ) y 942 nm (10620  $\text{cm}^{-1}$ ) en el caso de **1**, y un máximo a 1150 nm (8700  $\text{cm}^{-1}$ ) para **2**. La segunda zona está constituida por un doblete, con picos a 690 nm (14490  $\text{cm}^{-1}$ ) y 494 nm (20240  $\text{cm}^{-1}$ ) para **1**, y a 658 nm (15200  $\text{cm}^{-1}$ ) y 516 nm (19380  $\text{cm}^{-1}$ ) en el caso de **2**. Las bandas de estas dos zonas son asignables a transiciones d-d. Por último, la tercera zona que se observa en el extremo de menor longitud de onda de los espectros, presenta un máximo centrado a 312 nm

(32050 cm<sup>-1</sup>) en **1**, y a 296 nm (33780 cm<sup>-1</sup>) en **2**, siendo asignable a una transición de transferencia de carga debida al ligando orgánico.

Tabla 4.12

*Desdoblamiento de los niveles de energía para el ion Co(II) en campos de simetría O<sub>h</sub>, C<sub>i</sub>, C<sub>1</sub> y C<sub>3</sub>*

Ion libre	O <sub>h</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>
<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	<sup>4</sup> A <sub>g</sub> (F)	<sup>4</sup> A(F)	<sup>4</sup> A(F)
	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)	3 <sup>4</sup> A <sub>g</sub> (F)	3 <sup>4</sup> A(F)	<sup>4</sup> A(F) + <sup>4</sup> E(F)
	<sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F)	3 <sup>4</sup> A <sub>g</sub> (F)	3 <sup>4</sup> A(F)	<sup>4</sup> A(F) + <sup>4</sup> E(F)
<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	3 <sup>4</sup> A <sub>g</sub> (P)	3 <sup>4</sup> A(P)	<sup>4</sup> A(P) + <sup>4</sup> E(P)
<sup>2</sup> H	<sup>2</sup> E <sub>g</sub> (H)	2 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (H)	2 <sup>2</sup> A(H)	<sup>2</sup> E(H)
	<sup>2</sup> T <sub>1g</sub> (H)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (H)	3 <sup>2</sup> A(H)	<sup>2</sup> A(H) + <sup>2</sup> E(H)
	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (H)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (H)	3 <sup>2</sup> A(H)	<sup>2</sup> A(H) + <sup>2</sup> E(H)
<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> A <sub>1g</sub> (G)	<sup>2</sup> A <sub>g</sub> (G)	<sup>2</sup> A(G)	<sup>2</sup> A(G)
	<sup>2</sup> E <sub>g</sub> (G)	2 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (G)	2 <sup>2</sup> A(G)	<sup>2</sup> E(G)
	<sup>2</sup> T <sub>1g</sub> (G)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (G)	3 <sup>2</sup> A(G)	<sup>2</sup> A(G) + <sup>2</sup> E(G)
	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (G)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (G)	3 <sup>2</sup> A(G)	<sup>2</sup> A(G) + <sup>2</sup> E(G)
<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> A <sub>1g</sub> (F)	<sup>2</sup> A <sub>g</sub> (F)	<sup>2</sup> A(F)	<sup>2</sup> A(F)
	<sup>2</sup> T <sub>1g</sub> (F)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (F)	3 <sup>2</sup> A(F)	<sup>2</sup> A(F) + <sup>2</sup> E(F)
	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (F)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (F)	3 <sup>2</sup> A(F)	<sup>2</sup> A(F) + <sup>2</sup> E(F)
<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> E <sub>g</sub> (D)	2 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (D)	2 <sup>2</sup> A(D)	<sup>2</sup> E(D)
	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (D)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (D)	3 <sup>2</sup> A(D)	<sup>2</sup> A(D) + <sup>2</sup> E(D)
<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> E <sub>g</sub> (D)	2 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (D)	2 <sup>2</sup> A(D)	<sup>2</sup> E(D)
	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (D)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (D)	3 <sup>2</sup> A(D)	<sup>2</sup> A(D) + <sup>2</sup> E(D)
<sup>2</sup> P	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> (P)	3 <sup>2</sup> A <sub>g</sub> (P)	3 <sup>2</sup> A(P)	<sup>2</sup> A(P) + <sup>2</sup> E(P)

Figura 4.11. *Espectro electrónico de 1*Figura 4.12. *Espectro electrónico de 2*

A la vista de los espectros, cabe destacar que la distribución de los máximos de absorción y la intensidad relativa de las bandas asignadas a transiciones d-d son similares a las encontradas en otros complejos de Co(II) que poseen una simetría octaédrica perfecta, lo que es común para otros complejos de simetría pseudooctaédrica, y constituye un buen ejemplo de la validez de la regla del ambiente promedio [13,18-20].

Por ello, en la discusión que se establece a continuación se ha considerado, en una primera aproximación, que la geometría de los complejos responde a una simetría  $O_h$ . De acuerdo con esto, la interpretación de los espectros ha conducido a las asignaciones que se indican en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13

*Posición y asignación de las bandas registradas en los espectros electrónicos de 1 y 2*

	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
<b>1</b>	10620, 6560	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
	20240, 14490	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
<b>2</b>	8700	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
	19380, 15200	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$

En principio, se podría pensar que las bandas a  $14490 \text{ cm}^{-1}$  y a  $15200 \text{ cm}^{-1}$  fuesen asignables a una transición  $\nu_2 [{}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$  por sus posiciones, pero éstas no coinciden con las predichas a través de la relación  $\nu_2/\nu_1$ , cuyo valor debe permanecer invariable entre 2.1 y 2.2 [11].

En un complejo  $d^7$  con simetría  $O_h$ , la posición de las tres bandas permitidas está relacionada con el desdoblamiento de campo,  $10Dq$ , y con el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah,  $B$ , a través de las ecuaciones:

$$\nu_1 = \frac{1}{2}(10Dq - 15B) + \frac{1}{2}[(10Dq + 15B)^2 - 12B \times 10Dq]^{1/2} \quad [4.1]$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2}(30Dq - 15B) + \frac{1}{2}[(10Dq + 15B)^2 - 12B \times 10Dq]^{1/2} \quad [4.2]$$

$$\nu_3 = [(10Dq + 15B)^2 - 12B \times 10Dq]^{1/2} \quad [4.3]$$

De los métodos propuestos para determinar los valores de  $10Dq$  y  $B$ , se ha empleado el que considera las transiciones correspondientes a  $\nu_1$  y  $\nu_3$  [21]. Así, a partir de las ecuaciones [4.1] y [4.3], se obtienen las expresiones:

$$10Dq = 2\nu_1 - \nu_3 + 15B \quad [4.4]$$

$$B = \frac{1}{30} \left[ -(2\nu_1 - \nu_3) \pm (-\nu_1^2 + \nu_3^2 + \nu_1 \times \nu_3)^{1/2} \right] \quad [4.5]$$

en las que sólo tiene sentido físico el valor positivo de  $B$ .

Los valores de  $\nu_1$  y  $\nu_3$  se han tomado considerando la media ponderada de sus componentes [22], resultando los valores recogidos en la Tabla 4.14. Sustituyendo estos valores en las ecuaciones [4.4] y [4.5] se obtienen los parámetros  $10Dq$  y  $B$ .

Tabla 4.14

*Datos de los espectros electrónicos y parámetros derivados de la estructura electrónica de 1 y 2 (en  $\text{cm}^{-1}$ )*

	$\nu_1$	$\nu_3$	$10Dq$	$B$
<b>1</b>	7780	17300	8760	700
<b>2</b>	8700	17840	9760	680

Estos datos son concordantes con lo encontrados en la bibliografía para complejos octaédricos de Co(II) [2,3,23-26] (Tabla 4.15).

Tabla 4.15

Datos del espectro electrónico y parámetros derivados de la estructura electrónica para complejos octaédricos de Co(II) con grupo cromóforo  $CoCl_2N_4$  y  $CoO_2N_4$

	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	B (cm <sup>-1</sup> )	$\beta$	10Dq
[CoCl <sub>2</sub> (TnInA) <sub>2</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	8450		17520	670	0,69	9480
[CoCl <sub>2</sub> (ATH) <sub>2</sub> ]	9295		20160	803	0.83	10478
[Co(Cl <sub>2</sub> Ac) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	8620		20210	847	0,88	9790
[Co(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(PITT) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>	8800		19230	770	0,79	9220
[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (TnInA) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9190		20240	816	0.84	10375
[Co(NCS) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(dmpt) <sub>2</sub> ]	9050		20000	810	0.83	9900
[Co(macm) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	9700	17400	19830	840	0,86	9070

TnInA: 2-(indazol-1-il)2-tiazolina; ATH: (2-acetil-2-tiazolina)hidrazona; Cl<sub>2</sub>Ac: dicloroacetato; PITT: 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolidín-2-il)tiazolidina; dmpt: 5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina; macm: metazolamilato.

A partir de los valores de B obtenidos se ha calculado el parámetro nefelauxético  $\beta$ , que es un índice del grado de covalencia de los enlaces metal-ligando y viene definido por la expresión:

$$\beta = B / B_0 \quad [4.6]$$

donde  $B_0$  es el parámetro de repulsión interelectrónica para el ion libre, que en el caso del ion  $Co^{2+}$  toma un valor de 971 cm<sup>-1</sup> [10]. El valor calculado, según la expresión anterior, es de 0.72 cm<sup>-1</sup> para **1** y de 0.70 cm<sup>-1</sup> para **2**, ambos acorde con los que recoge la Tabla 4.15.

Por último, se ha obtenido el valor de la carga efectiva del catión, Z, a partir de la ecuación empírica propuesta por Jørgensen [27]:

$$B = 384 + 58q + 124(Z + 1) - 540 / (Z + 1) \quad [4.7]$$

donde B viene expresado en  $\text{cm}^{-1}$  y q es el número de electrones d, siete en este caso. La aplicación de esta ecuación conduce a un valor de  $Z = 0.97$  para el complejo **1** y de  $Z = 0.89$  para **2**.

#### 4.1.3.2. $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PiTn})_2]$ (**3**) y $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{DMPiTn})_2]$ (**4**)

Los complejos **3** y **4** tienen la particularidad de que cada centro de cobalto presenta una geometría de coordinación diferente, por lo que el grupo local de simetría es también distinto. Del estudio por difracción de rayos X de ambos se puede deducir que el primer complejo no presenta ningún elemento de simetría, por lo que le corresponde el grupo puntual  $C_1$ . En el caso del segundo complejo, presenta una simetría local  $C_2$ . Para estas simetrías, los desdoblamientos energéticos, a partir de los niveles del ion libre, se indican en la Tablas 4.12 y 4.16 [17].

Los espectros electrónicos de los complejos (Figuras 4.13 y 4.14) muestran la presencia de tres zonas masivas de absorción en el rango de 2000 nm a 200 nm. La primera de ellas presenta cuatro máximos a 1866 nm ( $5360 \text{ cm}^{-1}$ ), 1766 nm ( $5660 \text{ cm}^{-1}$ ), 1604 nm ( $6230 \text{ cm}^{-1}$ ) y 876 nm ( $11420 \text{ cm}^{-1}$ ) el caso de **3**, y un conjunto de picos a 1872 nm ( $5340 \text{ cm}^{-1}$ ), 1776 nm ( $5630 \text{ cm}^{-1}$ ), 1724 nm ( $5800 \text{ cm}^{-1}$ ) y 1580 nm ( $6330 \text{ cm}^{-1}$ ) para **4**. La segunda está constituida por una banda asimétrica a 704 nm ( $14200 \text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro a 644 nm ( $15530 \text{ cm}^{-1}$ ) y un máximo a 510 nm ( $19610 \text{ cm}^{-1}$ ) para **3**, y por un triplete formado por un máximo a 710 nm ( $14080 \text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro a 688 nm ( $14530 \text{ cm}^{-1}$ ) y dos picos a 610 nm ( $16390 \text{ cm}^{-1}$ ) y 522 nm ( $19160 \text{ cm}^{-1}$ ) para **4**. Las bandas de estas dos zonas son asignables a transiciones d-d. Por último, la tercera zona, que se observa en el extremo de menor longitud de onda de los espectros, presenta un máximo centrado a 276 nm ( $36230 \text{ cm}^{-1}$ ) en el caso de **3**, y a 274 nm ( $36500 \text{ cm}^{-1}$ ) en el de **4**. La intensidad y la posición de estas bandas de absorción las hacen asignables a una transición electrónica de transferencia de carga.

La distribución de los máximos de absorción y la intensidad relativa de las bandas asignadas a transiciones d-d son similares a las encontradas en otros complejos de Co(II) que poseen simetrías octaédrica o tetraédrica perfectas. Por ello, se ha

considerado que la geometría de los dos centros de Co(II) responde a una simetría  $O_h$  en un caso, y a una simetría  $T_d$  en el otro. De este modo, la interpretación de los espectros ha conducido a las asignaciones que se indican en la Tabla 4.17.

Tabla 4.16

*Desdoblamiento de los niveles de energía para el ion Co(II)  
en campos de simetría  $T_d$ ,  $C_1$  y  $C_2$*

Ion libre	$T_d$	$C_1$	$C_2$
$^4F$	$^4A_2(F)$	$^4A(F)$	$^4A(F)$
	$^4T_1(F)$	$3^4A(F)$	$^4A(F) + 2^4B(F)$
	$^4T_2(F)$	$3^4A(F)$	$^4A(F) + 2^4B(F)$
$^4P$	$^4T_1(P)$	$3^4A(P)$	$^4A(P) + 2^4B(P)$
$^2H$	$^2E(H)$	$2^2A(H)$	$2^2A(H)$
	$^2T_1(H)$	$3^2A(H)$	$^2A(H) + 2^2B(H)$
	$^2T_2(H)$ $^2T_2(H)$	$3^2A(H)$ $3^2A(H)$	$^2A(H) + 2^2B(H)$ $^2A(H) + 2^2B(H)$
$^2G$	$^4A_1(G)$	$^4A(G)$	$^4A(G)$
	$^2E(G)$	$2^2A(G)$	$2^2A(G)$
	$^2T_1(G)$	$3^2A(G)$	$^2A(G) + 2^2B(G)$
	$^2T_2(G)$	$3^2A(G)$	$^2A(G) + 2^2B(G)$
$^2F$	$^4A_1(F)$	$^4A(F)$	$^4A(F)$
	$^2T_1(F)$	$3^2A(F)$	$^2A(F) + 2^2B(F)$
	$^2T_2(F)$	$3^2A(F)$	$^2A(F) + 2^2B(F)$
$^2D$	$^2E(D)$	$2^2A(D)$	$2^2A(D)$
	$^2T_2(D)$	$3^2A(D)$	$^2A(D) + 2^2B(D)$
$^2D$	$^2E(D)$	$2^2A(D)$	$2^2A(D)$
	$^2T_2(D)$	$3^2A(D)$	$^2A(D) + 2^2B(D)$
$^2P$	$^2T_1(P)$	$3^2A(P)$	$^2A(P) + 2^2B(P)$

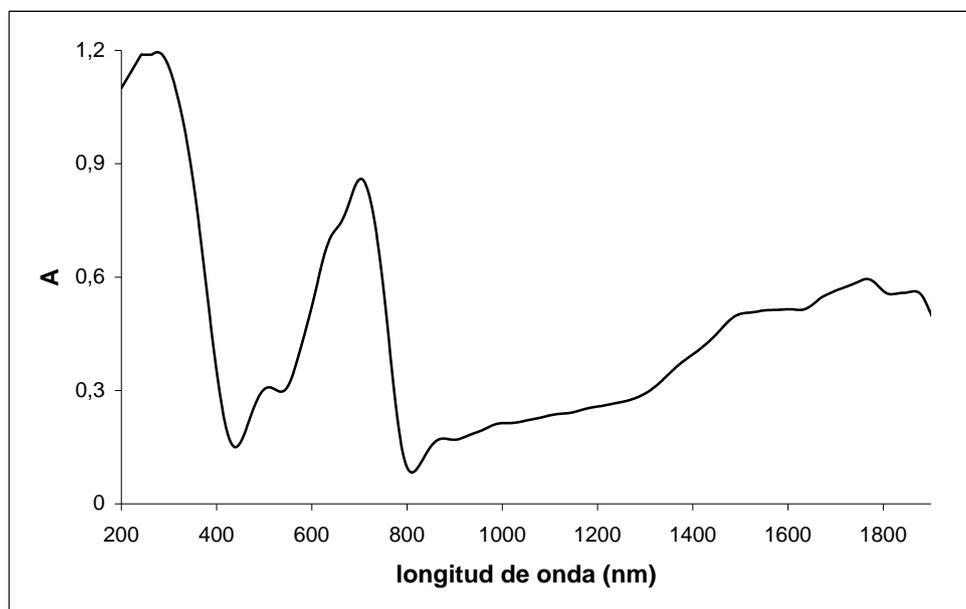


Figura 4.13. Espectro electrónico de 3

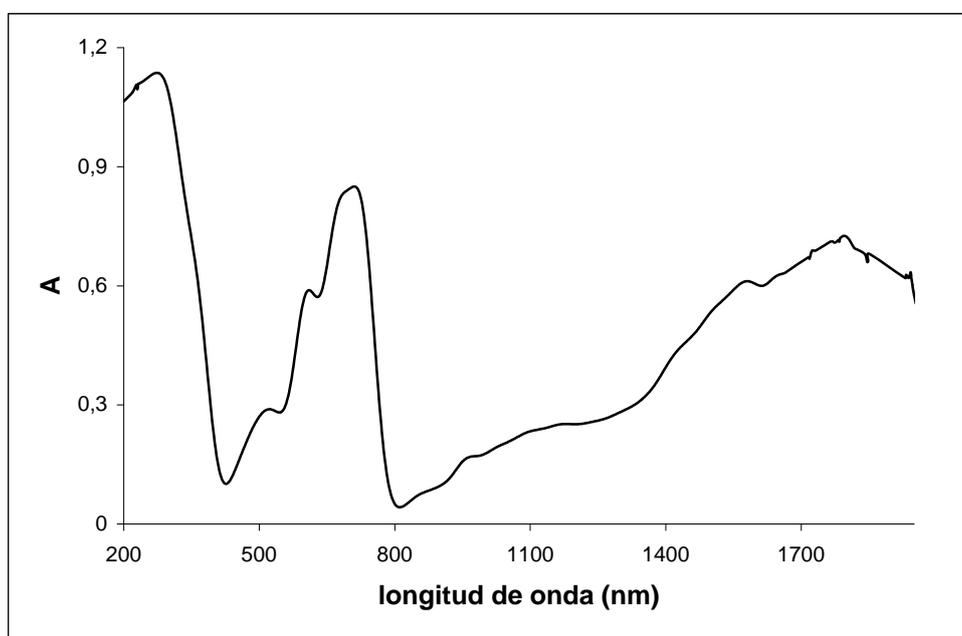


Figura 4.14. Espectro electrónico de 4

Dichas asignaciones se basan fundamentalmente en el hecho de que las bandas d-d en un campo cristalino tetraédrico es del orden de  $10^2$  veces más intensas que las correspondientes a un entorno octaédrico, en ausencia de un centro de simetría en el primero [28]. No obstante, es probable que se produzca un solapamiento parcial entre ambas, ya que ambos entornos geométricos dan lugar a bandas en torno a  $20000 \text{ cm}^{-1}$  [16]. De hecho, las bandas debidas a la transición  $\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$  del entorno octaédrico quedan parcialmente ocultas por las correspondientes a la transición  $\nu_2 [{}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)]$  del entorno tetraédrico. Por este motivo, no es posible asignar bandas a dichas transiciones ni por tanto calcular los parámetros  $10Dq$  y  $B$  para cada una de las simetrías.

Tabla 4.17

*Posición y asignación de las bandas registradas en los espectros electrónicos de 3 y 4*

	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
<b>3</b>	15530, 14200	$\nu_3 [{}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)]$
	19610	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
<b>4</b>	16390, 14530, 14080	$\nu_3 [{}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)]$
	19160	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$

La posición de las transiciones  $\nu_3$  correspondiente al entorno tetraédrico y  $\nu_3$  del octaédrico se han tomado considerando la media ponderada de sus componentes [22], resultando los valores recogidos en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18

*Datos de los espectros electrónicos de 3 y 4 (en  $\text{cm}^{-1}$ )*

	$\nu_3 [{}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)]$	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
<b>3</b>	14770	19610
<b>4</b>	14790	19160

Estos resultados están de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía consultada para complejos tanto octaédricos como tetraédricos de Co(II) (Tablas 4.15 y 4.19) [2,3,23-26,29,30].

Tabla 4.19

*Datos del espectro electrónico y parámetros derivados de la estructura electrónica para complejos tetraédricos de Co(II) con grupo cromóforo CoCl<sub>4</sub>*

	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	B (cm <sup>-1</sup> )	$\beta$	10Dq
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] (*)		5220	14700	731	0.76	2985
Cs <sub>3</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]Cl (*)		5580	14800	719	0.74	3200
(bnH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	3828	6603	15128	671	0.69	3828
(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] (*)		5700	14600	698	0.72	3275

(\*): datos correspondientes a dispersiones en hexaclorobutadieno; bnH<sub>2</sub>: 1,4-butanodiamina diprotonada

#### 4.1.3.3. *trans*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**5**) y *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DMPiTn)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**6**)

En los espectros de las fases de color naranja se observan tres zonas masivas de absorción en el rango de 1600 nm a 200 nm. La primera de ellas está constituida por un máximo a 1362 nm (7340 cm<sup>-1</sup>) y un triplete, con picos a 1102 nm (9070 cm<sup>-1</sup>), 992 nm (10080 cm<sup>-1</sup>) y 878 nm (11390 cm<sup>-1</sup>) en el caso de **5**, mientras que para **6** consiste en una banda ancha asimétrica con máximos a 1020 nm (9800 cm<sup>-1</sup>) y 964 nm (10370 cm<sup>-1</sup>) y un hombro a 806 nm (12410 cm<sup>-1</sup>). La segunda zona está constituida por un doblete, con picos a 696 nm (14370 cm<sup>-1</sup>) y 476 nm (21010 cm<sup>-1</sup>) para **5**, y por un pico a 486 nm (20580 cm<sup>-1</sup>) en el caso de **6**. Las bandas de estas dos zonas son asignables a transiciones d-d. Por último, la tercera zona, que se observa en el extremo de menor longitud de onda de los espectros, presenta un máximo centrado a 256 nm (39060 cm<sup>-1</sup>) en **5** y a 284 nm (35210 cm<sup>-1</sup>) en **6**, siendo asignables por su posición e intensidad a bandas de transferencia de carga.

Como se puede observar en las Figuras 4.15 y 4.16, los espectros retienen en buena medida la forma típica de los complejos de Co(II) que presentan simetría octaédrica, lo que es común para otros complejos de simetría pseudooctaédrica [31] y, al igual que lo sucedido con las fases rosas, constituye un buen ejemplo de la regla del ambiente promedio [13,18-20]. De acuerdo con esto, los espectros se han interpretado como si la geometría de los complejos fuera octaédrica perfecta, lo que ha conducido a las asignaciones recogidas en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20

*Posición y asignación de las bandas registradas en los espectros electrónicos de 5 y 6*

	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
<b>5</b>	11390, 10080, 9070, 7340	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
	21010, 14370	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
<b>6</b>	12410, 10370, 9800	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
	20580	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$

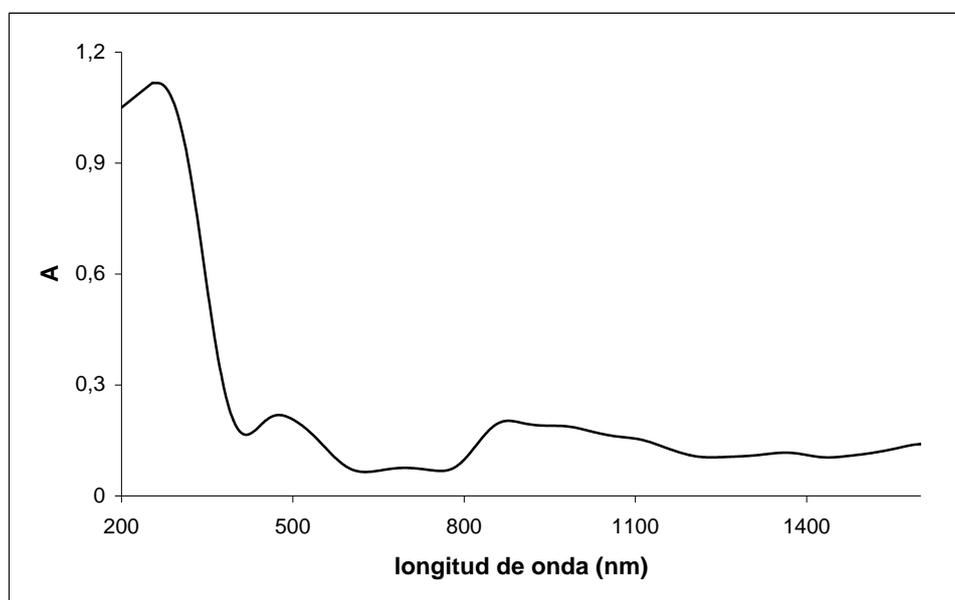


Figura 4.15. Espectro electrónico de 5

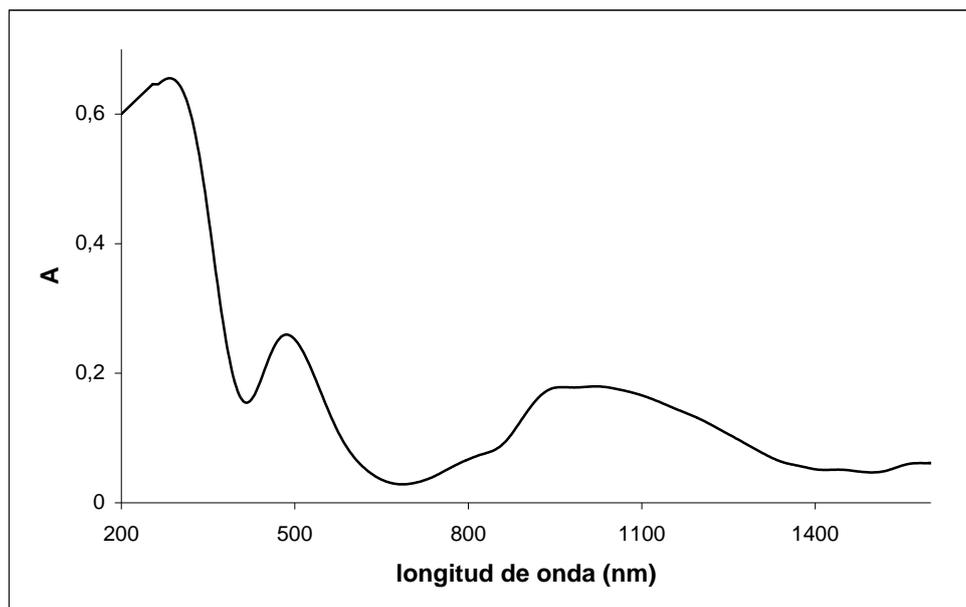


Figura 4.16. Espectro electrónico de 6

En un complejo  $d^7$  con simetría  $O_h$ , la posición de las tres bandas permitidas está relacionada con el desdoblamiento de campo,  $10Dq$ , y con el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah,  $B$ , a través de las ecuaciones [4.1]-[4.3]. Los parámetros  $10Dq$  y  $B$  se han determinado según las expresiones [4.4] y [4.5] sustituyendo en ellas los valores correspondientes a  $\nu_1$  y a  $\nu_3$ . Dichos valores se han tomado considerando la media ponderada de sus componentes [22] (Tabla 4.21).

Tabla 4.21

*Datos de los espectros electrónicos y parámetros derivados de la estructura electrónica de 5 y 6 (en  $cm^{-1}$ )*

	$\nu_1$	$\nu_3$	$10Dq$	$B$	$\beta$	$Z$
$[Co(H_2O)_2(PiTn)_2]Cl_2$	9540	18800	10630	690	0.71	0.93
$[Co(H_2O)_2(DMPiTn)_2]Cl_2$	10080	18180	11130	610	0.63	0.62

Estos datos son concordantes con lo encontrados en la bibliografía para complejos octaédricos de Co(II) con el grupo cromóforo  $\text{CoO}_2\text{N}_4$ , recogidos en la Tabla 4.15 [2,3,25,26].

Como se puede comprobar, las transiciones  $\nu_1$  y  $\nu_3$  para las dos fases naranjas aparecen a mayor número de onda que en el caso de las correspondientes fases rosas, es decir, se trata de transiciones electrónicas más energéticas. La diferencia se debe a los ligandos presentes en la esfera de coordinación en un caso y en otro. Para las fases naranjas, aparte de los ligandos orgánicos didentados, intervienen dos moléculas de agua, mientras que para las fases rosas el entorno octaédrico se completa con dos ligandos cloro, en el caso del sistema  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$ , y con un ligando cloro y un ligando aqua para el sistema  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ . De acuerdo con la serie espectroquímica [10] el ligando aqua produce un desdoblamiento de campo (Dq) mayor que el ligando cloro, como se puede apreciar si se comparan los valores de  $10 Dq$  recogidos en las Tablas 4.14 y 4.20, por lo que es necesario un mayor aporte energético para que se dé la transición desde el estado electrónico fundamental a otro excitado.

Por otra parte, el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah, B, que se interpreta como la medida del grado de covalencia del enlace metal-ligando siendo tanto menor cuanto mayor es la contribución del enlace covalente [10], es ligeramente inferior para las fases naranjas que para las rosas. Si se expresa la reducción de B mediante el parámetro nefelauxético  $\beta$ , según la serie nefelauxética [32], el ligando  $\text{H}_2\text{O}$  posee un valor de  $\beta$  menor que el ligando  $\text{Cl}^-$ , lo que está de acuerdo con los valores obtenidos para las fases naranjas.

#### 4.1.3.4. $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3][\text{CoCl}_4]$ (7)

En la sal compleja **7** se da una circunstancia similar a lo sucedido con las fases azules, ya que en su espectro electrónico coexisten dos conjuntos de bandas: las debidas a una geometría octaédrica y las correspondientes a un entorno de coordinación tetraédrico. El estudio mediante difracción de rayos X de este compuesto de coordinación revela que el catión complejo posee un grupo local de simetría  $C_3$ , mientras que el anión tetraclorocobaltato presenta una simetría  $T_d$  casi perfecta.

Para dichas simetrías, los desdoblamientos energéticos, a partir de los niveles del ion libre, se indican en las Tablas 4.12 y 4.16, respectivamente.

La Figura 4.17 muestra el espectro electrónico correspondiente a este compuesto, observándose en él la presencia de tres zonas masivas de absorción en el rango de 2000 a 200 nm. La primera de ellas está constituida por dos máximos de absorción a 1850 nm ( $5410\text{ cm}^{-1}$ ) y 1712 nm ( $5840\text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro a 1598 nm ( $6260\text{ cm}^{-1}$ ). La segunda presenta una banda asimétrica con máximo a 960 nm ( $10420\text{ cm}^{-1}$ ) y un hombro a 836 nm ( $11960\text{ cm}^{-1}$ ), además de dos picos a 670 nm ( $14930\text{ cm}^{-1}$ ) y 494 nm ( $20240\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas de estas zonas del espectro pueden asignarse a transiciones d-d. Finalmente, la tercera zona muestra la presencia de un máximo centrado a 290 nm ( $34480\text{ cm}^{-1}$ ), asignable a una banda de transferencia de carga.

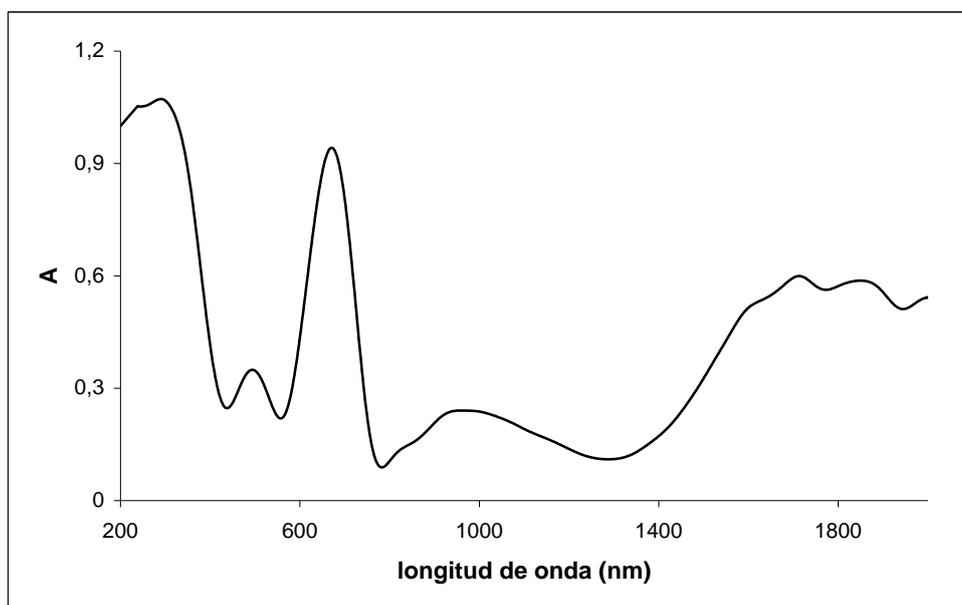


Figura 4.17. *Espectro electrónico de 7*

El espectro electrónico guarda una gran similitud con los espectros correspondientes a las fases sólidas azules, lo que es lógico ya que coexisten las

geometrías octaédrica y tetraédrica. Se ha realizado una asignación tentativa atendiendo tanto a la forma e intensidad de las bandas como a la posición de las mismas. Se ha considerado, en una primera aproximación, que la geometría del catión complejo responde a una simetría  $O_h$ . Dicha asignación junto con la posición de las bandas viene recogida en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22

*Posición y asignación de las bandas registradas en el espectro electrónico de 7*

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
6260, 5840, 5410	$\nu_2 [{}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)]$
14930	$\nu_3 [{}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)]$
11960, 10420	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
20240	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$

En un complejo  $d^7$  con simetría  $T_d$ , la posición de las tres bandas permitidas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$  está relacionada con el desdoblamiento del campo,  $10Dq$ , y el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah,  $B$ , a través de las ecuaciones:

$$\nu_1 = 10Dq \quad [4.8]$$

$$\nu_2 = 15Dq + \frac{15}{2}B - \frac{1}{2} \left[ (-6Dq + 15B)^2 + 64(Dq^2) \right]^{1/2} \quad [4.9]$$

$$\nu_3 = 15Dq + \frac{15}{2}B + \frac{1}{2} \left[ (-6Dq + 15B)^2 + 64Dq^2 \right]^{1/2} \quad [4.10]$$

Estas ecuaciones presentan el inconveniente de que para el cálculo de  $10Dq$  y  $B$  se necesita conocer la posición de la banda  $\nu_1$ . Como ya se ha indicado anteriormente, la zona de absorción de esta banda queda fuera del rango de trabajo habitual del espectrofotómetro, por lo que se hace necesaria una ecuación que permita obtener el valor del desdoblamiento del campo a partir de las energías de transición  $\nu_2$  y  $\nu_3$ .

A partir de los procedimientos numéricos propuestos por König [21] se deduce que, igualando las ecuaciones resultantes de sustituir [4.8] en [4.9] y en [4.10], se obtiene la expresión siguiente:

$$340(Dq)^2 - 18(v_2 + v_3)Dq + v_2 \times v_3 = 0 \quad [4.11]$$

De las dos posibles soluciones, caso de ser ambas positivas, se tomará aquella que esté en concordancia con valores de  $v_1$  que se encuentren dentro del rango de absorción típico para esta banda en complejos de Co(II) tetraédricos. En cuanto al parámetro de Racah, puede determinarse mediante cualquiera de los métodos propuestos por König [21] a partir de las ecuaciones [4.8] a [4.10], resultando:

$$B = \frac{(v_2 + v_3 - 3v_1)}{15} \quad [4.12]$$

Los valores de  $v_2$  y  $v_3$  correspondientes a las transiciones debidas a  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  se muestran a continuación, donde  $v_2$  se ha calculado tomando la media ponderada de sus componentes:

$$v_2 = 5800 \text{ cm}^{-1} \text{ y } v_3 = 14930 \text{ cm}^{-1}$$

Sustituyendo estos dos valores en la ecuación [4.11] se obtienen dos valores posibles para  $10 Dq$ , que son:

$$10 Dq = 7640 \text{ cm}^{-1} \text{ y } 10 Dq = 3330 \text{ cm}^{-1}$$

De ellos, sólo el segundo es válido ya que concuerda con la zona del espectro donde suele aparecer  $v_1$ , es decir,  $3000\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir de los valores experimentales de  $v_2$  y  $v_3$ , y del valor calculado para  $v_1$ , se ha determinado el parámetro de Racah mediante la ecuación [4.12], obteniéndose un valor de  $B = 720 \text{ cm}^{-1}$ , que está en buena concordancia con los valores recogidos en la Tabla 4.19.

A partir del valor obtenido para  $B$  se ha calculado el parámetro nefelauxético,  $\beta$ , definido por la expresión [4.6]. Se halla así un valor de  $\beta = 0.74$ , concordante con los valores de  $\beta$  de la Tabla 4.19.

Por último, se ha obtenido el valor de la carga efectiva del catión,  $Z$ , a partir de la ecuación empírica propuesta por Jørgensen [27] [4.7], obteniéndose un valor de  $Z = 1.06$  para el ion de cobalto tetraédrico.

En cuanto a las bandas correspondientes a la contribución octaédrica, el valor de  $\nu_3$  se recoge en la Tabla 4.22, mientras que para el cálculo de  $\nu_1$  se ha tomado la media ponderada de sus componentes, resultando:

$$\nu_1 = 10940 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \nu_3 = 20240 \text{ cm}^{-1}$$

Los parámetros  $10Dq$  y  $B$  se han calculado haciendo uso de las ecuaciones [4.4] y [4.5] y se han obtenido los siguientes resultados:

$$10 Dq = 12140 \text{ cm}^{-1} \text{ y } B = 700 \text{ cm}^{-1}$$

Estos valores son del mismo orden que los encontrados en la bibliografía para complejos octaédricos de Co(II) con grupo cromóforo  $\text{CoN}_6$  [10,11]. El valor del parámetro nefelauxético resulta ser de  $\beta = 0.72$ , mientras que la carga efectiva del catión es  $Z = 0.97$ .

#### 4.1.4. Estudio del comportamiento magnético

El estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación de los metales de transición proporciona información acerca de la estructura electrónica y la estereoquímica de dichos compuestos, así como de la fortaleza del campo de los ligandos. Por este motivo, se ha medido la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) a temperatura ambiente de los complejos mononucleares correspondientes a los sistemas  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ . Los valores experimentales obtenidos han sido corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo de los átomos constituyentes mediante las constantes de Pascal, así como el paramagnetismo independiente de la temperatura, que para el ion Co(II) posee un valor de  $400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

En el caso de **1**, la susceptibilidad magnética molar se midió a 295 K dando un valor corregido de  $8.95 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , mientras que para **2** y **5** la determinación de  $\chi_M$  se llevó a cabo a 300 K, que, corrigiéndose en la forma antes indicada, arroja unos valores de  $9.67 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y  $9.26 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente.

De acuerdo con la expresión [33]:

$$\mu_{ef} = (8\chi_M T)^{1/2} \quad [4.13]$$

que relaciona el momento magnético efectivo  $\mu_{ef}$  con la temperatura absoluta T y con la susceptibilidad magnética molar  $\chi_M$ , el valor correspondiente al momento magnético efectivo para el complejo **1** es 4.59 B.M., valor ligeramente inferior al rango [4.7-5.2 B.M.] característico de complejos de Co(II) en los que el ion central está coordinado octaédricamente [34]. En lo que respecta a **2**, se obtiene un valor de 4.82 B.M. que sí se encuentra dentro de dicho rango, al igual que sucede con el complejo **5**, cuyo momento magnético efectivo es 4.71 B.M.

En cuanto a la sal compleja  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3][\text{CoCl}_4]$  (**7**), el estudio de su comportamiento magnético se ha llevado a cabo a temperatura constante (300 K) ya que a pesar de poseer dos centros metálicos, la distancia entre ellos es demasiado elevada (6.532 Å) como para que puedan interaccionar. No obstante, la susceptibilidad magnética medida será resultado de dos contribuciones: la del catión y la del anión complejos, siendo extensible esta dependencia al momento magnético efectivo.

Cotton y Francis [35] calcularon el momento magnético del compuesto  $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{CoCl}_4]$  a partir de los momentos magnéticos de sus iones constituyentes como la media geométrica de éstos.

$$\mu_{ef}^{total} = \left( \frac{\mu_{ef}^2(\text{catión}) + \mu_{ef}^2(\text{anión})}{2} \right)^{1/2} \quad [4.14]$$

Además, debe cumplirse la expresión 4.13 por lo que sustituyendo los momentos magnéticos de catión y anión según esta expresión en la ecuación 4.14, resulta:

$$\mu_{ef}^{total} = \left( \frac{\left( (8\chi_M(\text{catión})T)^{1/2} \right)^2 + \left( (8\chi_M(\text{anión})T)^{1/2} \right)^2}{2} \right)^{1/2} \quad [4.15]$$

Simplificando la expresión anterior se obtiene:

$$\mu_{ef}^{total} = 2(\chi_M(cation)T + \chi_M(anión)T)^{1/2} \quad [4.16]$$

o lo que es lo mismo,

$$\mu_{ef}^{total} = 2(\chi_M^{total}T)^{1/2} \quad [4.17]$$

El valor medido para la susceptibilidad magnética molar total, sin considerar la corrección de paramagnetismo independiente de la temperatura (T.I.P.), es  $20.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Figgis [36] relaciona el valor de T.I.P. con el parámetro de desdoblamiento de campo  $10Dq$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) según la expresión:

$$T.I.P. = \frac{2.09}{10Dq} \quad [4.18]$$

Esta expresión permite calcular el valor de T.I.P. para el ion Co(II) tanto en el entorno octaédrico como en el tetraédrico.

Teniendo esto en cuenta, se obtiene un valor para la susceptibilidad magnética molar total corregida de la sal compleja de  $19.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Sustituyendo este valor en la ecuación 4.17 se consigue un  $\mu_{ef} = 4.82 \text{ B.M.}$ , que se encuentra dentro del rango característico tanto de complejos de Co(II) coordinados octaédricamente [4.7-5.2 B.M.] como de aquéllos en los que el entorno de coordinación es tetraédrico [4.4-4.8 B.M.] [34].

El momento magnético efectivo de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  es conocido. Cotton y Goodgame [14] lo midieron para los compuestos  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{CoCl}_4]$  y  $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$  resultando un valor promedio de  $\mu_{eff} = 4.64 \text{ B.M.}$

Conocidos los  $\mu_{ef}$  para  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3][\text{CoCl}_4]$  y de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , es posible calcular el  $\mu_{ef}$  de  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3]^{2+}$  a partir de la ecuación 4.14, de donde:

$$\mu_{ef}(\text{catión}) = \left( 2\mu_{ef}^2(\text{total}) - \mu_{ef}^2(\text{anión}) \right)^{1/2} \quad [4.19]$$

Sustituyendo en la expresión anterior los valores de  $\mu_{ef}$  correspondientes se obtiene un momento magnético efectivo para el catión complejo de 4.99 B.M., valor que pertenece al rango característico de complejos de Co(II) octaédricos.

Finalmente, el estudio del comportamiento magnético de las fases dinucleares azules se llevó a cabo midiendo la variación de la susceptibilidad magnética molar de cada compuesto con la temperatura. Los datos de  $\chi_M$  en función de la temperatura se han representado en las Figuras 4.18 y 4.19.

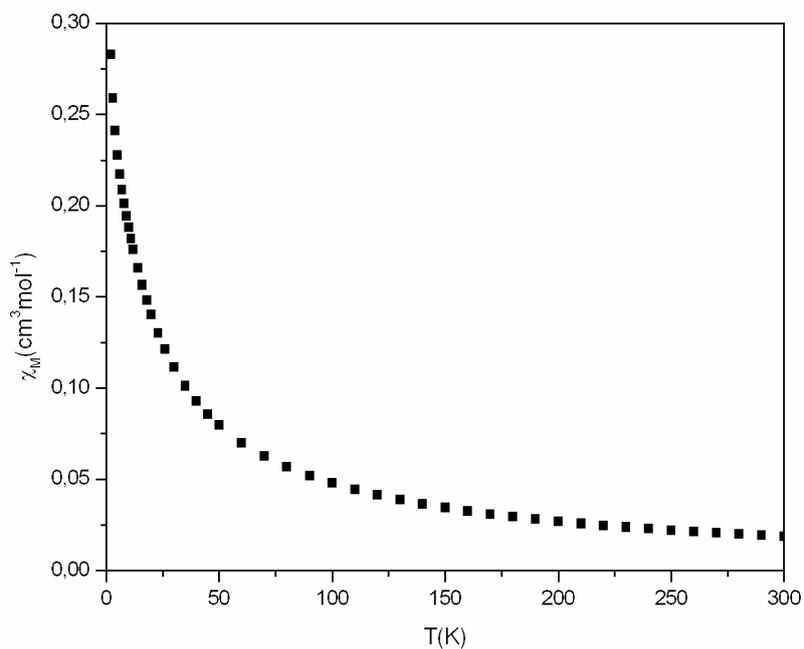
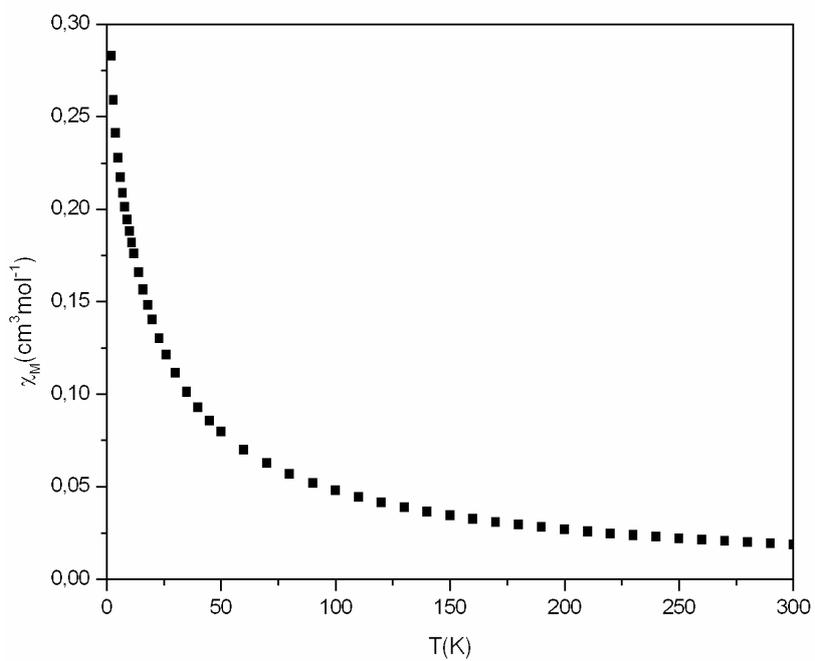
Aparentemente, las curvas se aproximan al eje de ordenadas asintóticamente cuando T tiende a cero pero al no ser posible determinar el máximo, no se puede asegurar que los complejos sean ferromagnéticos, por lo que se hace necesario representar  $\chi_M T$  en función de T (Figuras 4.20 y 4.21). De dichas gráficas se deduce que ambos complejos dinucleares presentan un comportamiento antiferromagnético. Asimismo, el hecho de que el producto  $\chi_M T$  no permanezca constante con la temperatura significa que los complejos no cumplen la ley de Curie.

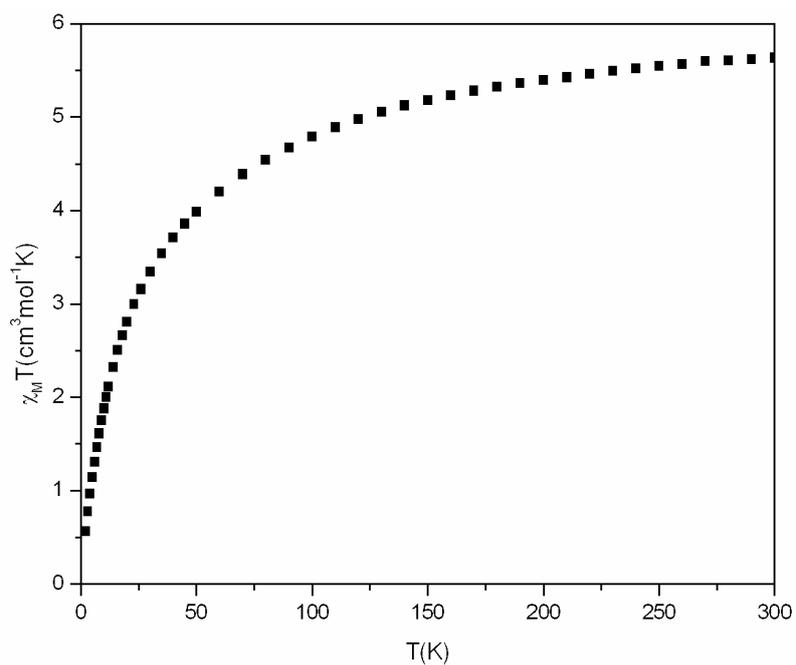
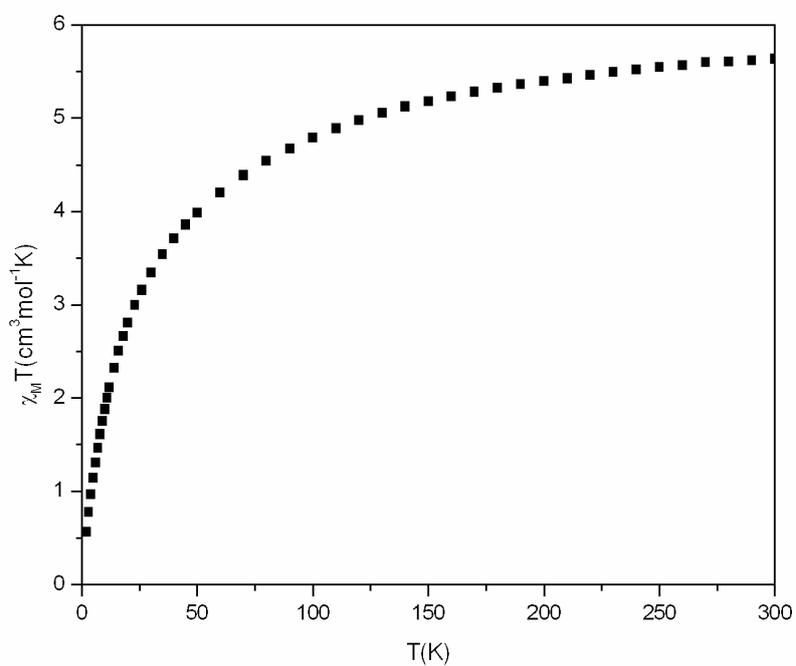
La representación de  $1/\chi_M$  frente a T (Figuras 4.22 y 4.23) muestra que ambos compuestos obedecen a la ley de Curie-Weiss, de acuerdo con la expresión:

$$\chi_M = C(T - \theta) \quad [4.20]$$

donde C es una constante y toma el valor de  $0.166 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para ambos complejos.

En general, esta ley no se cumple a bajas temperaturas por lo que  $\theta$ , denominada temperatura de Curie-Weiss, se halla extrapolando la parte lineal y toma un valor de -25.4 K para el primer complejo, y -14.8 K en el caso del segundo. Aunque los complejos de iones de transición cuyos términos energéticos fundamentales son A o E cumplen la ley de Curie, la ley de Curie-Weiss puede adscribirse también a complejos polinucleares de iones con términos A y E que presentan acoplamiento magnético. En general, si  $\theta > 0$  existe acoplamiento ferromagnético mientras que si  $\theta < 0$  el acoplamiento es antiferromagnético [37].

Figura 4.18. Variación de  $\chi_M$  en función de  $T$  para **3**Figura 4.19. Variación de  $\chi_M$  en función de  $T$  para **4**

Figura 4.20. Variación de  $\chi_M T$  en función de  $T$  para **3**Figura 4.21. Variación de  $\chi_M T$  en función de  $T$  para **4**

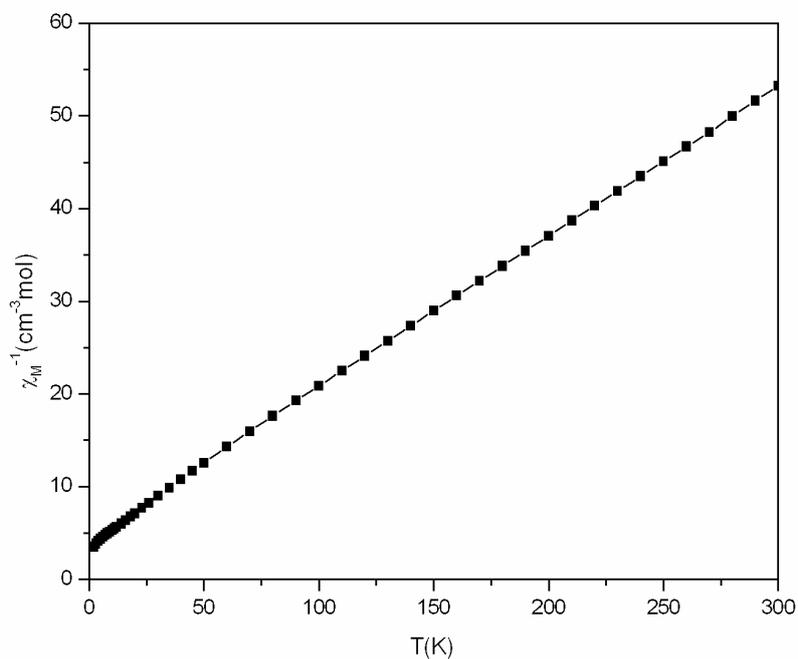


Figura 4.22. Variación de  $\chi_M^{-1}$  en función de  $T$  para **3**

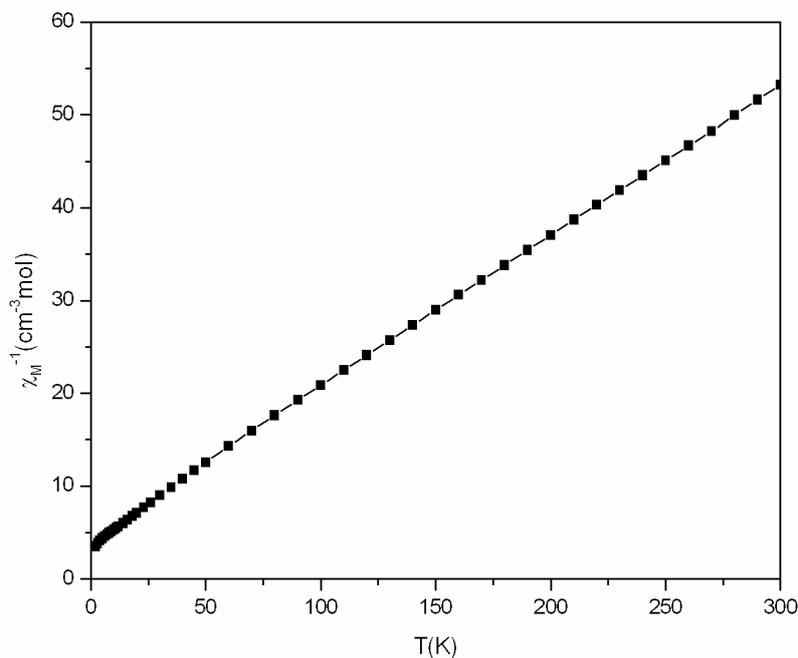


Figura 4.23. Variación de  $\chi_M^{-1}$  en función de  $T$  para **4**

#### 4.1.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Como consecuencia de la coordinación de un ligando a un ion metálico, los enlaces originales del ligando sufren cambios en su energía de modo que, además de aparecer nuevas bandas de absorción en el espectro IR del complejo debidas a los enlaces metal-ligando, las bandas correspondientes a los enlaces del ligando se desplazan debido a ese cambio energético. Por este motivo, del estudio comparativo de los espectros de absorción en la zona del infrarrojo del ligando libre y de la especie compleja puede extraerse información sobre qué átomos del ligando están implicados directamente en la coordinación al metal. Pero es en la zona del infrarrojo lejano donde aparecen las bandas debidas a los modos de vibración metal-ligando.

En las Figuras 4.24 y 4.26 se representan los espectros IR de **1** y **2** en los intervalos  $4000-370\text{ cm}^{-1}$  y  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que el intervalo  $500-150\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de dichos complejos aparece recogido en las Figuras 4.25 y 4.27, respectivamente. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 4.23.

En la zona más energética de los espectros cabe mencionar, como hechos más destacables, la presencia de una banda ancha entre  $3495\text{ cm}^{-1}$  y  $3236\text{ cm}^{-1}$  debida a la existencia de agua de cristalización en ambos complejos y, en el caso de **2**, también de coordinación. Los picos registrados en esta zona son asignables a vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica de la molécula de agua, que suelen aparecer en el intervalo  $3550-3200\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad y multiplicidad de estas bandas viene justificada por la participación de las moléculas de agua tanto de cristalización como de coordinación en la formación de enlaces de hidrógeno. En cuanto a los modos de vibración de deformación de la molécula de agua, que tienen lugar entre  $1630\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  [38], únicamente se aprecia una banda a  $1633\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **2**; en el resto de fases sólidas de los sistemas  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$  queda oculta por la banda correspondiente al modo de vibración en el plano  $W_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$  del ciclo de 2-tiazolina. Esta última banda, registrada a  $1641\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de  $\text{PiTn}$  y a  $1635\text{ cm}^{-1}$  en el de  $\text{DMPiTn}$ , experimenta un desplazamiento hacia frecuencias más bajas con respecto a los ligandos libres. Sin embargo, la bandas asignadas a la vibración de tensión  $\nu_n(\text{C}=\text{N})$

del anillo de pirazol sufren un desplazamiento hacia frecuencias más altas, mientras que en el caso del anillo de 3,5-dimetilpirazol permanecen prácticamente invariables.

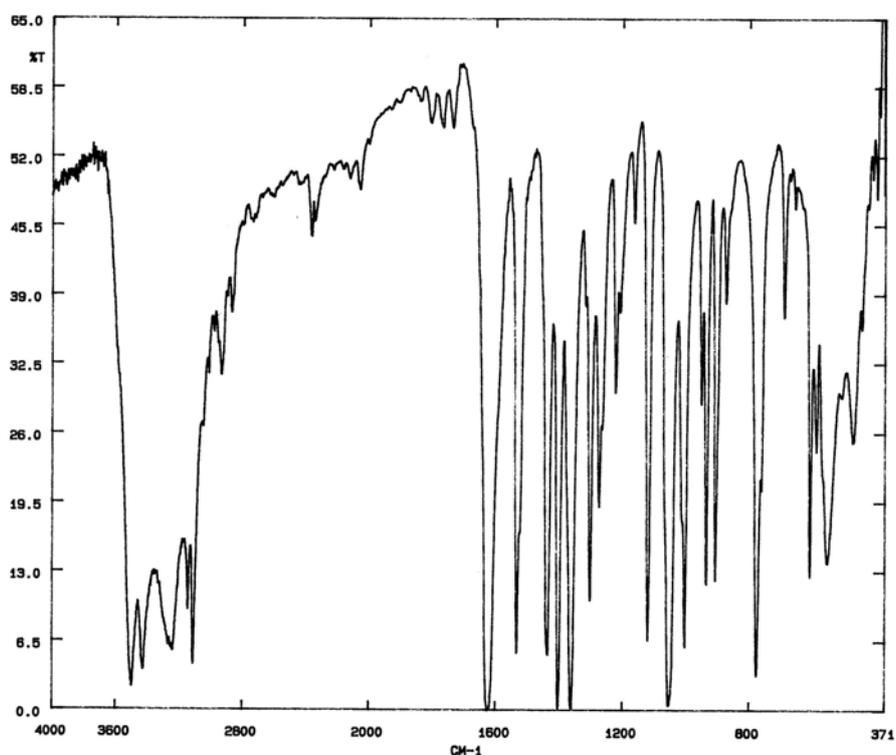


Figura 4.24. Espectro IR de **1** en la zona  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$

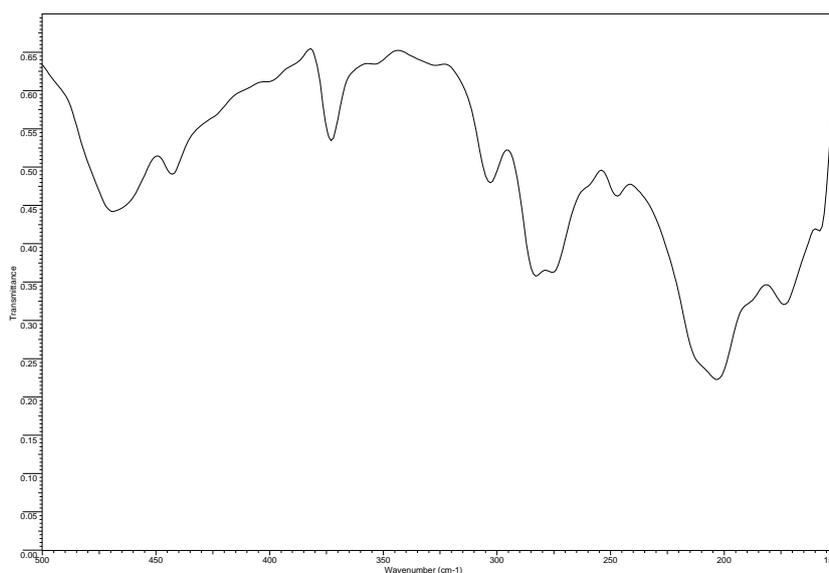


Figura 4.25. Espectro IR de **1** en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

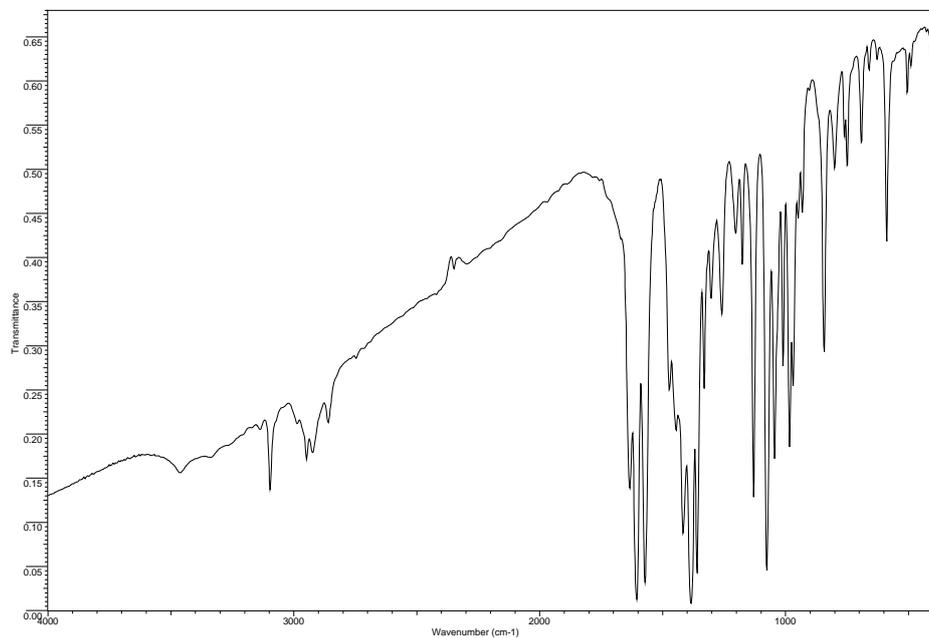


Figura 4.26. Espectro IR de 2 en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

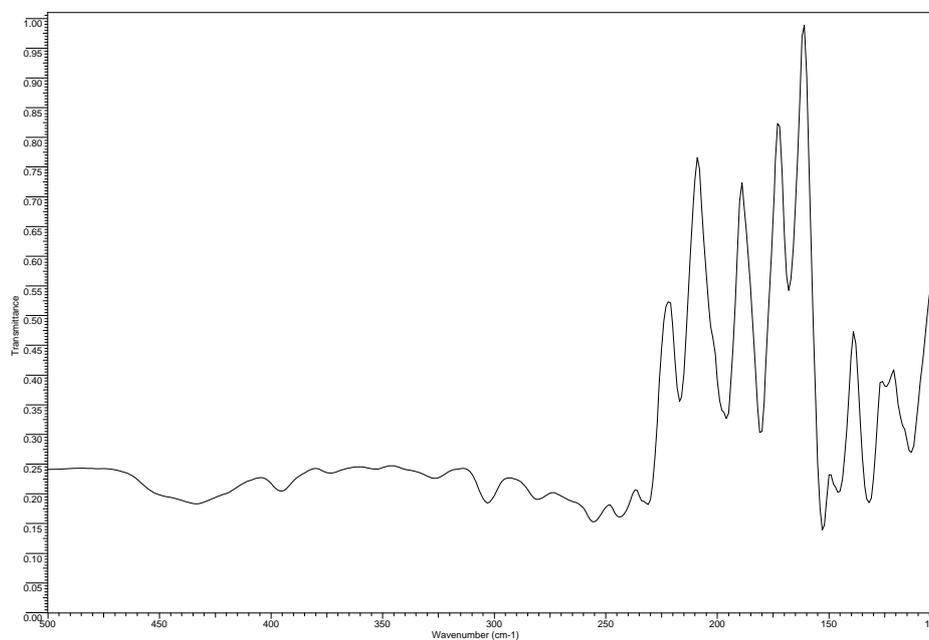


Figura 4.27. Espectro IR de 2 en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

Como consecuencia de la coordinación, la densidad electrónica sobre el átomo dador disminuye, lo que provoca cambios en la fortaleza y el carácter de ciertos enlaces del ligando, especialmente aquéllos entre el átomo dador y el átomo unido a él. Como resultado, las vibraciones de tensión y de deformación de dichos enlaces también cambian. En nuestro caso, la coordinación a través de los átomos N(1) y N(3) implica pues la disminución del orden del enlace C=N de 2-tiazolina en un caso y de todos los enlaces de los anillos de pirazol o de 3,5-dimetilpirazol en el otro, ya que al tratarse estos últimos de heterociclos aromáticos, la densidad electrónica está distribuida por igual en todos los enlaces. Por lo tanto, la frecuencia de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  debe desplazarse a valores superiores a los registrados para los ligandos libres.

Así sucede, como puede apreciarse en la Tabla 4.23, con los modos de vibración  $\nu_n$  del anillo de pirazol. Sin embargo, esta tendencia puede invertirse como consecuencia de la retrodonación, ya que ésta compensa la disminución de la densidad electrónica causada por la formación del enlace coordinado. En un quelato, la retrodonación favorece que los electrones  $d$  no enlazantes del átomo central participen en un mayor grado en la conjugación del anillo quelato, aumentando ésta. Esto provoca una disminución en la frecuencia de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  [39], lo que explica los hechos observados para el modo de vibración  $W_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$  de 2-tiazolina. En el caso del modo  $\nu(\text{C}=\text{N})$  correspondiente al anillo de 3,5-dimetilpirazol, el efecto de la coordinación al átomo central viene compensado por la existencia de sustituyentes dadores de carga en el anillo aromático, por lo que la posición de las bandas debidas a este modo de vibración apenas sufre variación con respecto al ligando libre. El resto de vibraciones de tensión  $\nu_n$  del anillo siguen la misma tendencia que en el heterociclo de pirazol.

En la zona de baja frecuencia, el agua de red exhibe modos libracionales debidos a oscilaciones rotacionales de la molécula de agua restringidas por los átomos vecinos [38,40,41]. Así, en la región comprendida entre  $470\text{ cm}^{-1}$  y  $510\text{ cm}^{-1}$  las moléculas de agua ya sean de cristalización, coordinadas o tan sólo de humedad, muestran sus modos vibracionales de aleteo o wagging y de balanceo o rocking, tal y como se recoge en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{MCl}_2/\text{DMPiTn}$

Asignación	1	2	3	4	5	7
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3495s	3461s	3493s		3494s	3452m
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3423s	3338s	3421s	3418m	3423s	
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3236s	3263s	3278s		3242s	
$\nu(\text{CH})$	3140s	3138s	3140s	3143m	3138s	3136m
$\nu(\text{CH})$	3106s		3108s		3105s	
$\nu(\text{CH})$	3045m		3088s			
$\nu_a(\text{CH}_3)$		3097s		3099m		3095m
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2976m		2991m		2978m	
$\nu_a(\text{CH}_2), \nu_a(\text{CH}_3)$		2987s		2989m		2987m
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2950m		2958h		2943m	
$\nu_s(\text{CH}_2), \nu_a(\text{CH}_3)$		2949s		2962m		2949m
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2931m		2925m		2931m	
$\nu_a(\text{CH}_2), \nu_s(\text{CH}_3)$		2924s		2924m		2920m
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2866m	2860s	2854w	2860m	2867m	2860m
$\delta(\text{H}_2\text{O})$		1633s				
$\text{W}_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$	1626vs	1605s	1620s	1606s	1622s	1605s
$\nu_n[\nu(\text{C}=\text{N})]$	1533s	1572s	1533s 1522m	1574s	1531s	1570s
$\delta(\text{CH}_2)$			1458w			
$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$		1473m		1466m		1473m
$\delta(\text{CH}_2)$	1433s		1436m		1437s	
$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$		1444m		1435m		1446m
$\nu_n$	1401s		1401s		1400s	
$\nu_n, \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$		1417s		1414s		1417s
$\nu_n$	1360s		1361s		1360s	
$\nu_n, \delta(\text{CH}_3)$		1385s		1388s		1385s
$\delta(\text{CH}_3)$		1360s		1365s		1360s
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$		1331m		1333m		1331m
$\omega(\text{CH}_2)$	1317m 1301s	1302m	1320w 1302m	1302m	1300s	1304m
$\omega(\text{CH}_2), \nu(\text{N}-\text{R})$	1273s 1263m	1259m	1268m	1263m	1269m	1257m

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 4.23 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{MCl}_2/\text{DMPiTn}$

Asignación	1	2	3	4	5	7
$\delta(\text{CH})$	1221m		1222w		1221m	
$\tau(\text{CH}_2)$	1207m		1203w		1198w	
$\tau(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{N-N})$		1203w		1203w		1201m
$\tau(\text{CH}_2)$	1161w	1176m	1163w 1156w	1159w	1160w	1175m
$\delta(\text{CH})$		1130s		1128s		1130s
$\delta(\text{CH})$	1118s		1117m		1117s	
$\rho(\text{CH}_3)$		1076s		1076s		1076s
$\rho(\text{CH}_2)$	1052s	1045s	1052s	1045s	1070s 1051s	1045s
$\delta(\text{CH})$	1012h		1011m		1010s	
$\delta\text{n}$		1010m				1033h
$\text{W}_2$ , $\rho(\text{CH}_2)$ , $\nu\text{n}$	1001s		1000m		1001s	
$\text{W}_2$ , $\rho(\text{CH}_2)$		984s		982m		983m
$\nu\text{n}$ , $\rho(\text{CH}_3)$		970m		968m		970m
$\nu\text{n}$	949m		948w		948m	
$\delta\text{n}$		949w		951h		
$\text{W}_3$	934s 906s	932w 902vw	936m 905m		935s 904s	
$\gamma(\text{CH})$	872m	843m	872w	868w 829m	870w	870w 845m
$\text{W}_4[\nu_a(\text{CS})]$	776s	800w	775m	808w	773s	
$\text{W}_5[\nu_s(\text{CS})]$	760m	760w 750w	759m	750w		748m
$\delta\text{n}$	689m	692w	723w 687w	727w 692w	686w	690w
$\text{W}_6$ , $\tau\text{n}$	669vw 654w	659w	671w 653w	661w	655w	661w
$\tau\text{n}$ , $\gamma(\text{C-CH}_3)$		627w	639w	629w		629w
$\text{W}_8$	608s 587m	588m	606m 589m	588m	605s 586m	590m
$\text{W}_7$	553s	561w	557m		551m	
$\rho(\text{H}_2\text{O})$	508m	505w		505w	507h	
$\omega(\text{H}_2\text{O})$	473m	496w	475w	474w	470w	
$\Gamma_1$	445m	426w	444w	443w	443w	413w

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 4.23 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{MCl}_2/\text{DMPiTn}$

Asignación	1	2	3	4	5	7
$\nu(\text{M-OH}_2)$		395w			374w	
$\nu(\text{M-Cl}_{\text{terminal}})$	303w	303w	339w 315w	330w 306w		291w
$\nu(\text{M-N}_{\text{pirazol}})$	283w	281w	295w 272w	292w 270w	299w 286w	270w 258w
$\nu(\text{M-N}_{\text{tiazolina}})$	210w	217w	225w	239w 217w	216w 211w	237w
$\nu(\text{M-Cl}_{\text{puente}})$			201w	205w		

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

En lo que se refiere a las vibraciones de los enlaces metal-ligando, si hacemos la aproximación de que los modos de vibración vienen gobernados por efectos estáticos (análisis del grupo local) y no por efectos dinámicos (análisis del grupo factor) y teniendo en cuenta que la simetría local de los cationes complejos, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, es  $C_i$  en el complejo **1** y  $C_1$  en el complejo **2**, cabría esperar la aparición de tres y seis modos de tensión  $\nu(\text{Co-ligando})$  activos en IR, respectivamente, todos ellos de simetría A [17,38]. En este último caso, tres de los modos de vibración esperados proceden del desdoblamiento de dos modos de vibración de tensión de una simetría  $O_h$  inactivos en el infrarrojo, por lo que es esperable que la intensidad de las bandas correspondientes sea baja o bien no se observen [17,38].

Así, el espectro IR de **1** en el rango  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  muestra tres bandas debidas a este tipo de vibraciones a 303, 283 y  $210\text{ cm}^{-1}$ . De ellas, la primera se puede asignar a  $\nu(\text{Co-Cl})$  [42-46], la banda a  $283\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\nu(\text{Co-N}_{\text{pirazol}})$ , de acuerdo con la bibliografía consultada [43,44,47,48], mientras que la banda registrada a  $210\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir tentativamente a  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$  [49-52].

Con respecto al espectro del complejo **2**, se observa la aparición de cuatro bandas respecto al espectro del ligando, de las que la registrada a  $395\text{ cm}^{-1}$  es asignable al modo de vibración de tensión del enlace  $\text{Co-OH}_2$  que se detecta generalmente entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $350\text{ cm}^{-1}$  para acuocomplejos de cobalto [2,3,19,26,38,41]. Asimismo, la

banda a  $303\text{ cm}^{-1}$  corresponde, al igual que en **1**, al modo de vibración  $\nu(\text{Co-Cl})$  [41-46], mientras que a  $281\text{ cm}^{-1}$  se detecta la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{Co-N}_{\text{pirazol}})$  [45,47]. Por último, la banda que aparece a  $217\text{ cm}^{-1}$  es asignable a la vibración  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$ , que se encuentra para derivados de tiazolina en el rango de  $210\text{-}240\text{ cm}^{-1}$  [49-52].

En cuanto a las fases cristalinas azules **3** y **4**, sus espectros IR en los intervalos  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  se recogen en las Figuras 4.28 a 4.31.

Como se puede observar en la Tabla 4.23, la aparición de bandas intensas entre  $3461\text{ cm}^{-1}$  y  $3262\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **3** corresponde a moléculas de agua de humedad, ya que, como se ha apreciado en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, la estructura no contiene agua de coordinación o de cristalización.

Asimismo, debe mencionarse que la banda intensa registrada  $1641\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de PiTn y a  $1635\text{ cm}^{-1}$  en el de DMPiTn, asignada a  $W_1[\nu(\text{C=N})]$ , se desplaza apreciablemente a menor número de onda en ambos complejos dinucleares, lo que concuerda con la coordinación a través del nitrógeno tiazolínico teniendo en cuenta el efecto de la retrodonación, tal y como se expuso anteriormente. Como se verá más adelante, ésta es una característica común a todos los complejos sintetizados. Respecto a la banda asignada a  $\nu(\text{C=N})$  para el primer complejo, ésta se desplaza a frecuencia mayor a la registrada en el espectro de PiTn, lo que concuerda con la coordinación a través del átomo de nitrógeno en posición 3 del anillo de pirazol, mientras que en el caso del segundo complejo, la posición de esta banda no varía debido a la retrodonación de carga electrónica por parte de los grupos metilo, tal y como sucedía con las fases sólidas de color rosa.

En lo referente a la zona menos energética del espectro, si se tiene en cuenta que la simetría de los centros metálicos para el compuesto **3** es  $C_1$  y para **4** es  $C_2$ , la aplicación del análisis del grupo local de simetría predice, para el complejo **3**, la aparición de cuatro modos activos en el infrarrojo debidos a vibraciones de tensión metal-ligando para el Co(II) tetraédrico y de seis para el octaédrico de los que tres proceden del desdoblamiento de dos modos de vibración de tensión de una simetría  $O_h$

inactivos en el IR, por lo que es de esperar que la correspondientes bandas sean de baja intensidad [17]. En el caso de **4**, deben aparecer cuatro modos activos para el Co(II) tetraédrico de los que uno de ellos procede de un modo de vibración de tensión propio de una simetría  $T_d$  activo únicamente en Raman, por lo que cabe la posibilidad de que la banda correspondiente no aparezca o bien su intensidad sea baja. Mientras, se esperan seis modos de vibración activos en el IR para el Co(II) octaédrico, de los que como en el primer complejo, tres provienen de dos modos inactivos de una simetría  $O_h$ .

En el espectro del complejo **3** se observan en la región  $500-150\text{ cm}^{-1}$  seis bandas que han sufrido una intensificación respecto del espectro del ligando en la misma zona. Las dos primeras se detectan a  $339\text{ cm}^{-1}$  y  $315\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las restantes se encuentran centradas a  $295$ ,  $272$ ,  $225$  y  $201\text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas registradas a  $339\text{ cm}^{-1}$  y  $315\text{ cm}^{-1}$  son asignables a sendas vibraciones  $\nu(\text{Co-Cl}_{\text{terminal}})$ . Estos modos han sido detectados entre  $336-320\text{ cm}^{-1}$  y  $311-302\text{ cm}^{-1}$  [53-56] en complejos tetraédricos  $[\text{CoCl}_2\text{L}_2]$ , siendo L derivados de tiazol, tales como 2-aminobenzotiazol, 2-metilbenzotiazol, imidazol, 4(5)-bromoimidazol y 2-metilimidazol. Asimismo, se detectan a  $340\text{ cm}^{-1}$  y  $310\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de  $[\text{CoCl}_2\text{L}_2]$  (L: 2-metil-2-tiazolina) y  $[\text{CoCl}_2(\text{PITT})_2]$  (PITT: 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolidín-2-il)tiazolidina) [42,49,51].

Los datos bibliográficos sobre espectroscopia infrarroja de complejos de Co(II) con uniones Co-N<sub>pirazol</sub> [43,44,47,48] muestran que este enlace se detecta a frecuencias comprendidas entre  $220\text{ cm}^{-1}$  y  $415\text{ cm}^{-1}$ , por lo que esta vibración se puede asignar a las bandas centradas a  $295$  y  $272\text{ cm}^{-1}$ .

La banda registrada a  $225\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la vibración  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$ , que se suelen detectar en torno a  $220\text{ cm}^{-1}$  en complejos de Co(II) con derivados de tiazolina [49-52].

Por último, las vibraciones  $\nu(\text{Co-Cl}_{\text{puente}})$  suelen aparecer a frecuencias inferiores a las correspondientes a  $\nu(\text{Co-Cl}_{\text{terminal}})$  [45,57-59], pudiendo atribuirse a ellas la banda a  $201\text{ cm}^{-1}$ .

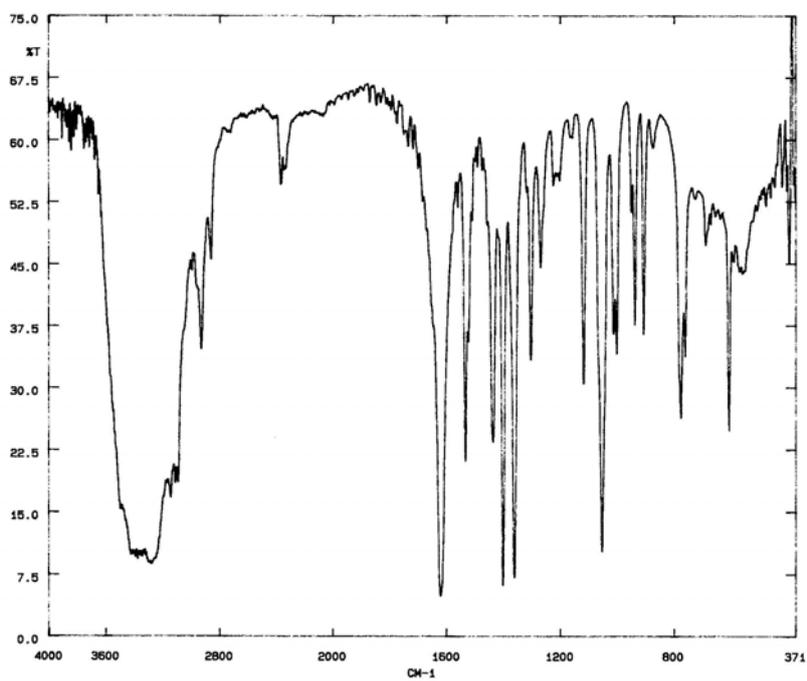


Figura 4.28. Espectro IR de 3 en la zona  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$

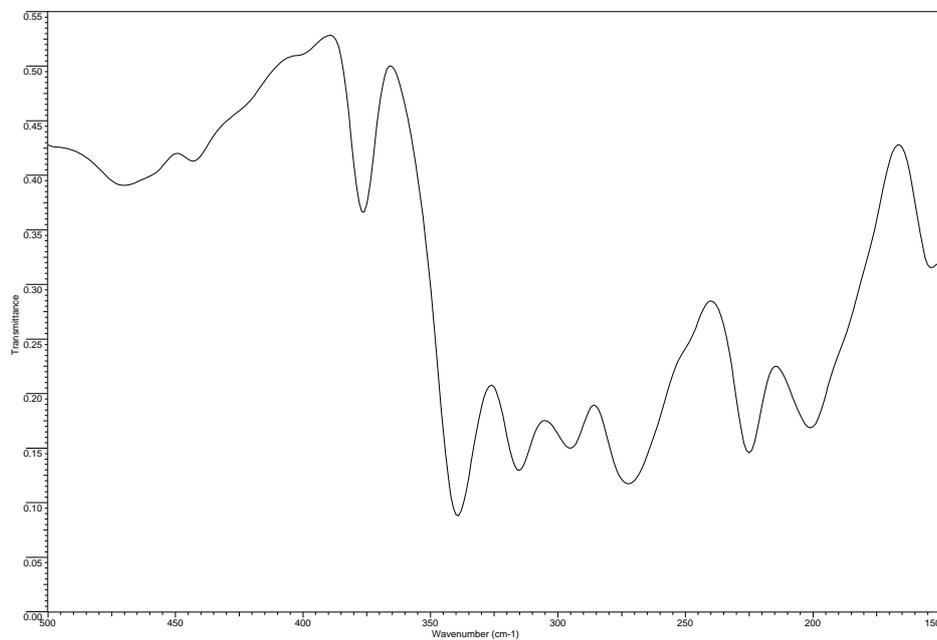
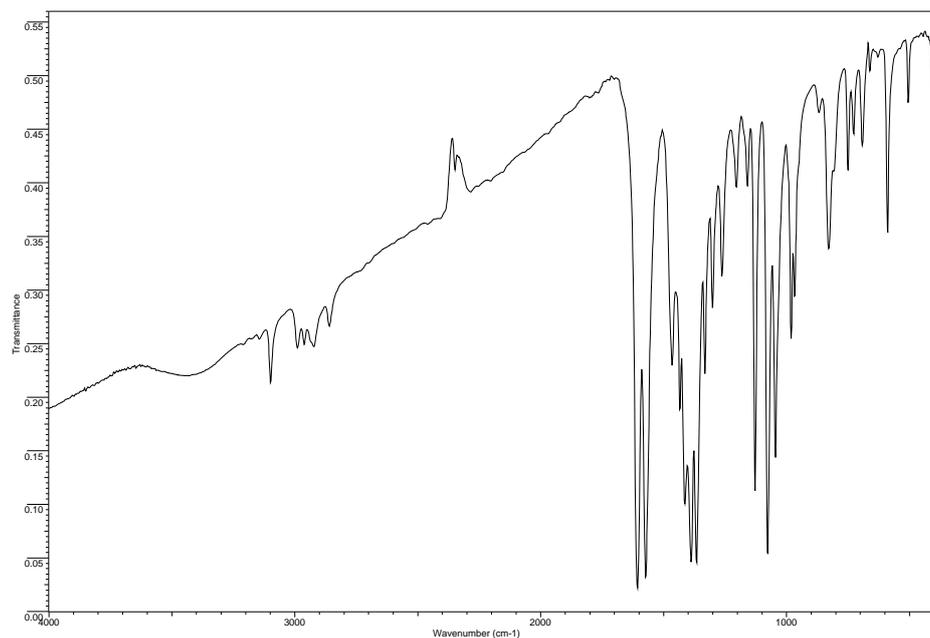
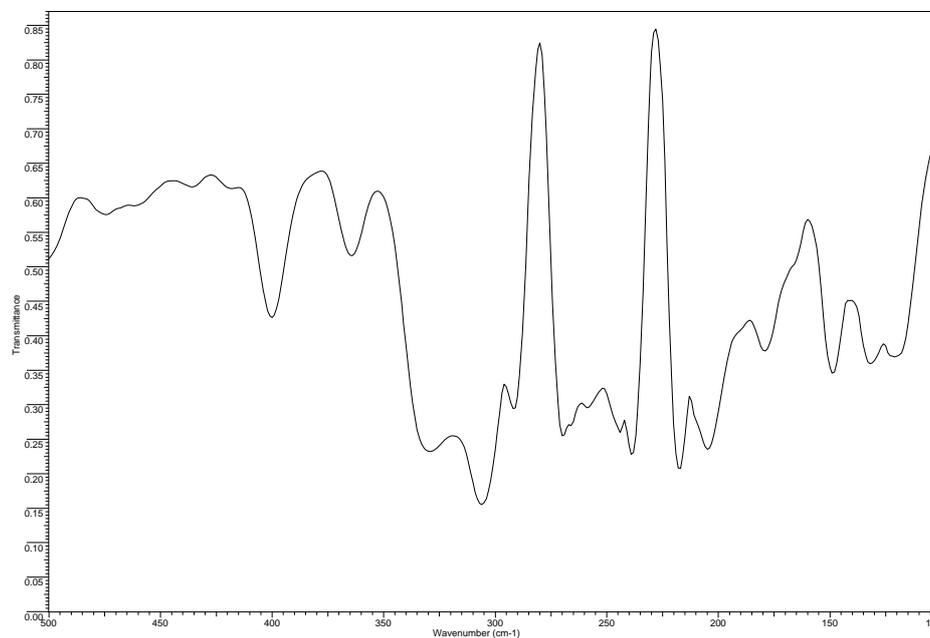


Figura 4.29. Espectro IR de 3 en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

Figura 4.30. Espectro IR de **4** en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ Figura 4.31. Espectro IR de **4** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

En lo que respecta al espectro del complejo **4** se observan en esta región ocho nuevas bandas respecto del espectro del ligando en la misma zona. Así, la banda que aparece como doblete a 330 y 306  $\text{cm}^{-1}$  es asignable a la vibración  $\nu(\text{Co-Cl}_{\text{terminal}})$  en buen acuerdo con la bibliografía consultada [49,51,53].

Las bandas registradas a 292  $\text{cm}^{-1}$  y 270  $\text{cm}^{-1}$  son atribuibles al modo de vibración de tensión correspondiente a la unión  $\text{Co-N}_{\text{dimetilpirazol}}$  [45,47], mientras que las bandas registradas a 239 y 217  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar a las vibraciones  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$ , que se encuentran para derivados de tiazolina [49-52] en el rango de 210-240  $\text{cm}^{-1}$ .

Finalmente, las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{Co-Cl}_{\text{puente}})$  se registran a 205 y 179  $\text{cm}^{-1}$ , en buen acuerdo con los datos bibliográficos encontrados [45,57-59].

La Figura 4.32 muestra el espectro IR de la fase naranja obtenida a partir del sistema  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  **5** en el intervalo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el intervalo 500-150  $\text{cm}^{-1}$  aparece registrado en la Figura 4.33. Las bandas principales así como las correspondientes asignaciones vienen recogidas en la Tabla 4.23.

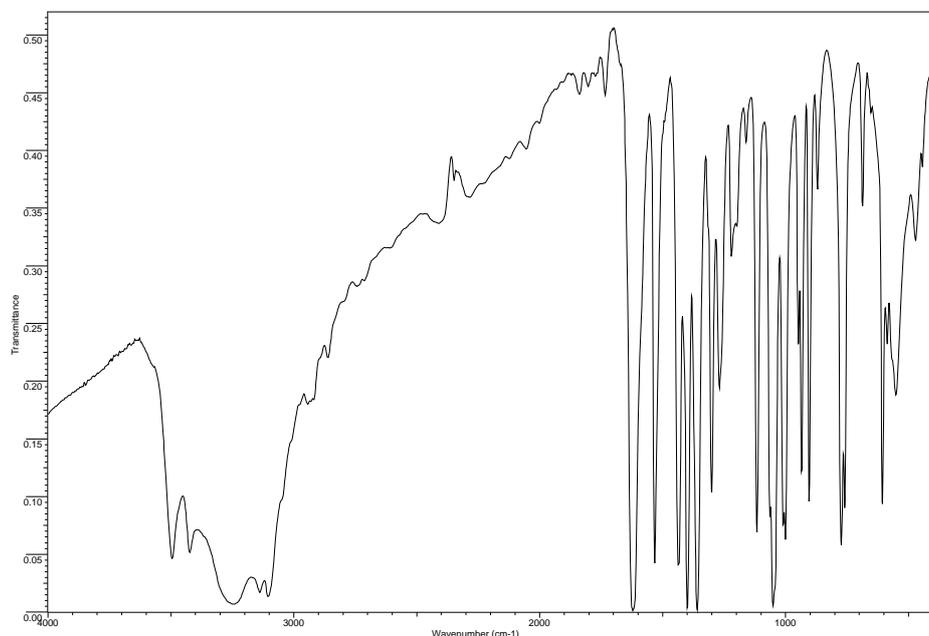


Figura 4.32. Espectro IR de **5** en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

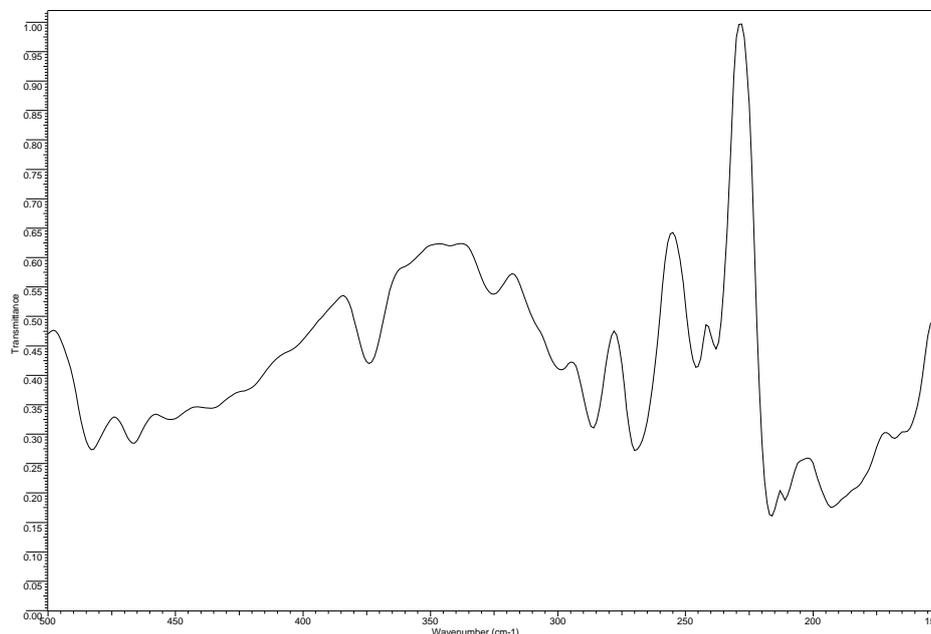


Figura 4.33. Espectro IR de 5 en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

Al igual que sucedía con las fases color rosa, en la región comprendida entre  $3500$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas atribuibles a las vibraciones de tensión de las moléculas de agua, que en este caso son de coordinación como indica el estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. Además, las bandas asignadas a la vibración de tensión en el plano  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del heterociclo de 2-tiazolina ( $W_1$ ) y a la vibración de tensión  $\nu_n(\text{C}=\text{N})$  del anillo de pirazol sufren con respecto al ligando libre un desplazamiento a frecuencias más baja y más alta, respectivamente, lo que confirma la coordinación del ligando a través de estos átomos de nitrógeno teniendo en cuenta el efecto de retrodonación para el anillo de 2-tiazolina [39].

En lo que se refiere a la zona menos energética del espectro se observa la aparición de cinco bandas respecto al espectro del ligando. De ellas, la que se observa a  $374\text{ cm}^{-1}$  se ha asignado a la vibración  $\nu(\text{Co}-\text{OH}_2)$  [2,3,19,26,38], mientras que las registradas a  $299$  y  $286\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles al modo de vibración  $\nu(\text{Co}-\text{N}_{\text{pirazol}})$ , de acuerdo con la bibliografía consultada [43,44,47,48]. Por último, las bandas a  $216$  y

$211\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de vibración  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$  que, como se dijo antes, aparecen entre  $240$  y  $210\text{ cm}^{-1}$  [49-52].

Respecto a la fase cristalina verde del sistema  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$  (**7**), sus espectros IR en las regiones  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  se muestran en las Figuras 4.34 y 4.35, respectivamente. La banda ancha e intensa a  $3452\text{ cm}^{-1}$  es debida a la presencia de moléculas de agua de humedad. Siguiendo la tendencia común a los complejos de DMPITn, la banda de fuerte intensidad a  $1605\text{ cm}^{-1}$ , asignada a  $W_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$ , sufre un desplazamiento hacia frecuencias menores con respecto al ligando libre al tiempo que la banda atribuible a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del anillo de 3,5-dimetilpirazol apenas varía respecto a la correspondiente del ligando libre.

En la zona del infrarrojo lejano deberían aparecer las bandas originadas por el único modo de vibración activo en el IR correspondiente a la simetría  $T_d$  de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  junto con los cuatro modos activos en el IR debidos al grupo local de simetría  $C_3$  del catión complejo. De estos últimos, dos proceden de dos modos de una simetría  $O_h$  inactivos en el IR, por lo que es posible que las bandas sean menos intensas o bien no se detecten [17].

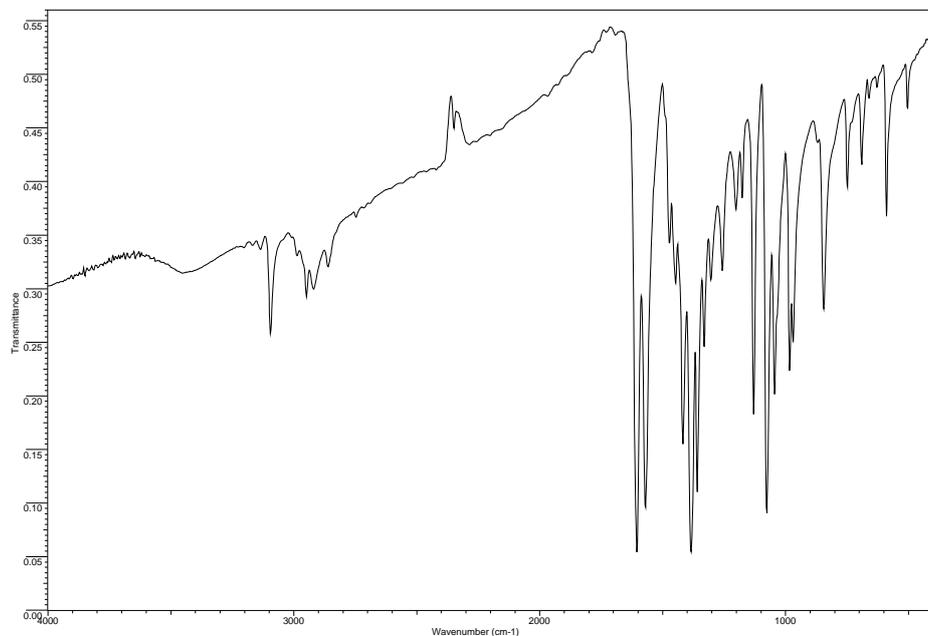


Figura 4.34. Espectro IR de **7** en la zona  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

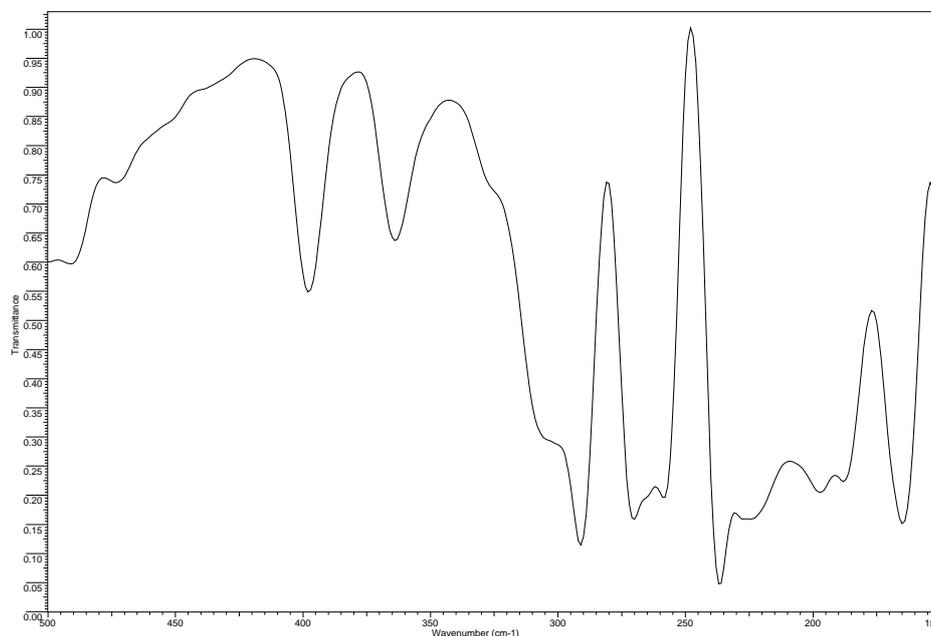


Figura 4.35. Espectro IR de 7 en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

Como se puede apreciarse en la Figura 4.35, en el rango 500-150  $\text{cm}^{-1}$  se registran cuatro bandas respecto al espectro IR del ligando libre. La primera de ellas, a 291  $\text{cm}^{-1}$ , es atribuible al modo de vibración  $\nu(\text{Co-Cl})$  del anión  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , en buen acuerdo con los datos bibliográficos [60]. Las bandas que aparecen a 270 y 258  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Co-N}_{\text{dimetilpirazol}})$  [45,47], mientras que la registrada a 237  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$  [49-52].

#### 4.1.6. Propuesta de mecanismo de reacción

Con objeto de dilucidar la relación que existe entre las distintas fases sólidas obtenidas a partir de la reacción de los ligandos PiTn o DMPiTn con  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se han realizado una serie de experimentos, que se indican a continuación junto con las conclusiones que se derivan de los resultados obtenidos.

a) Sistema CoCl<sub>2</sub>/PiTn

En un intento de recrystalizar una cierta cantidad de sólido rosa correspondiente a *trans*-[CoCl<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**1**), se añadió un volumen de etanol del 96% calentando en placa calefactora para facilitar la disolución. El aumento de la temperatura de la disolución (hasta 60 °C) produjo un cambio paulatino de color, pasando del rosa al azul. Por concentración de esta disolución azul se obtuvo, como se indicó en el Apartado 2.3, una fase sólida cristalina de color azul que, tras su estudio por difracción de rayos X de monocristal, resultó ser [CoCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Co(PiTn)<sub>2</sub>] (**3**).

Por otro lado, si una vez alcanzado el color azul cesa el calentamiento de la disolución, ésta recupera el color rosa inicial, lo que sugiere que entre **1** y **3** existe un equilibrio influenciado por la temperatura, de manera que la conversión de **1** en **3** es un proceso endotérmico mientras que el proceso contrario es exotérmico. Este proceso termocrómico se representa en la siguiente Figura:

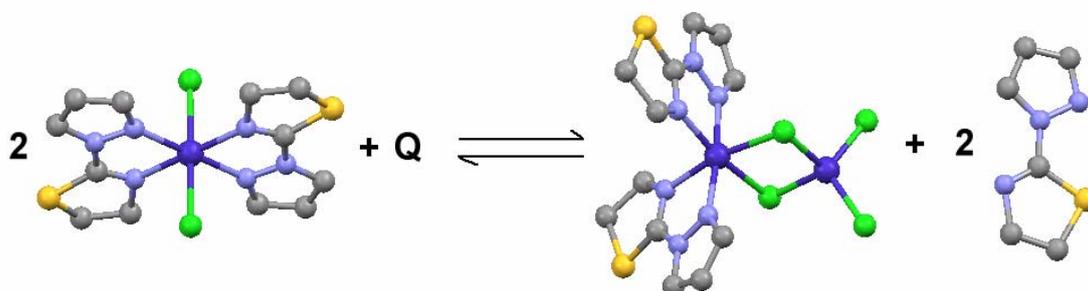


Figura 4.36. Esquema del proceso de transformación de **1** en **3**

El compuesto **3**, como se indicó en el Apartado 4.1.2.2, es similar al descrito por Brewer y *col.* [5], [CoCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Co(phen)<sub>2</sub>] (phen: 1,10-fenantrolina), que se muestra en la Figura 4.37.

Dichos autores postularon que dicho compuesto era el resultado de la condensación de los productos de una desproporción del compuesto inicial [Co(phen)Cl<sub>2</sub>]<sub>x</sub> en un medio apolar como dicloroetileno, que no favorece la existencia de especies cargadas:

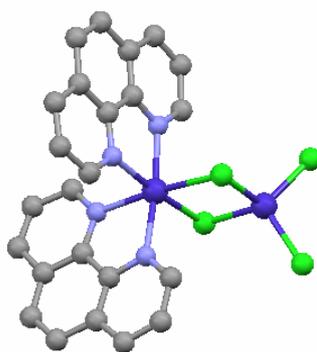
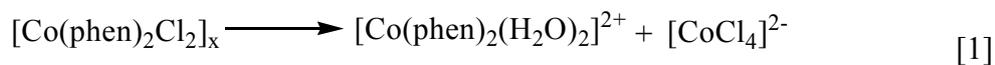


Figura 4.37. Estructura molecular de  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{phen})_2]$

Efectivamente, como indica la IUPAC, una de las acepciones de un proceso de desproporción es la de cualquier reacción química del tipo  $A + A \rightarrow A' + A''$ , donde A, A' y A'' son especies químicas diferentes [61].

Por tanto, y por similitud, se propone en primer lugar para el paso de **1** a **3** un estado de transición, intermedio resultado de la desproporción de **1**, formado por  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2]^{2+}$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  y dos moléculas de PiTn, seguido de una condensación de los iones complejos presentes en ese estado de transición para dar **3** y 2 moles de PiTn (Figura 4.38).

La obtención de una especie tetraédrica como  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  en un proceso de desproporción de un complejo octaédrico de Co(II) no es de extrañar, ya que para un ion  $d^7$  la diferencia de energía de estabilización de campo cristalino entre una configuración octaédrica y otra tetraédrica no es muy grande [28,62,63].

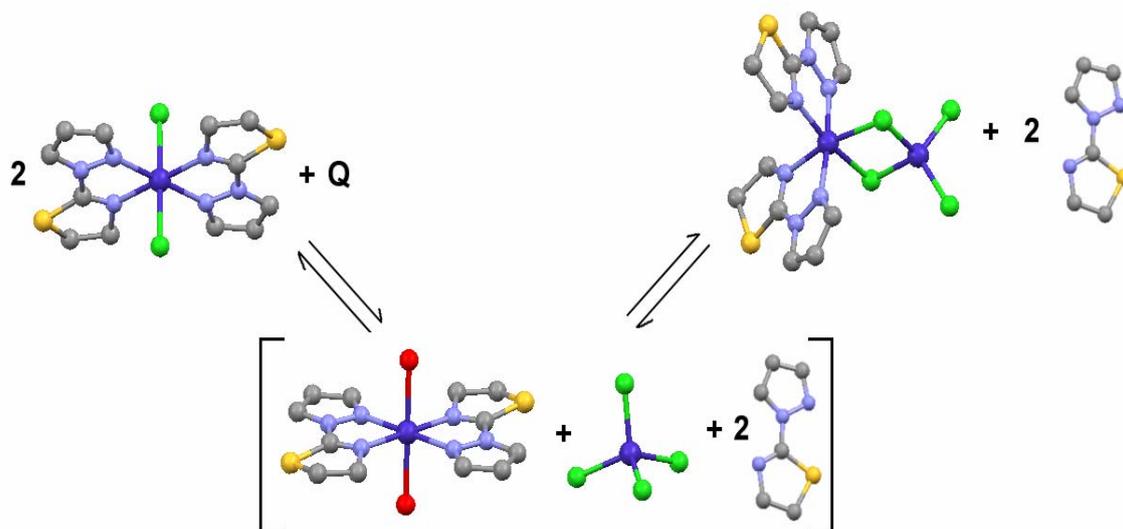
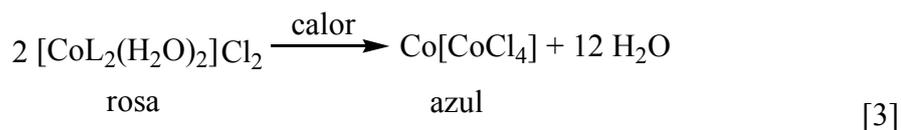


Figura 4.38. Mecanismo propuesto para la transformación de **1** en **3**

Asimismo, los procesos termocrómicos que experimentan las disoluciones de  $\text{CoCl}_2$  son conocidos desde antiguo [64-69], constituyendo un ejemplo conocido la “tinta invisible” que debe su color rosa, prácticamente invisible sobre el papel, al ion hexaaquocobalto(II); cuando se expone este tipo de tinta a una fuente de calor se vuelve azul debido a la formación del ion tetraclorocobaltato. De hecho, este anión complejo migra al ánodo en la electrolisis de estas disoluciones [70].



Desde el punto de vista del mecanismo, cabe destacar que mientras en **1** los ligandos cloro están en disposición *trans*, en **3** los ligandos cloro puente se encuentran en *cis*. Considerando que en el catión complejo octaédrico del estado intermedio la sustitución de las moléculas de agua sigue un mecanismo disociativo o de intercambio disociativo, el intermedio pentacoordinado debería ser una bipirámide trigonal de acuerdo con el mecanismo que a continuación se propone considerando el complejo inicial **1** y el final **3** (Figura 4.39).

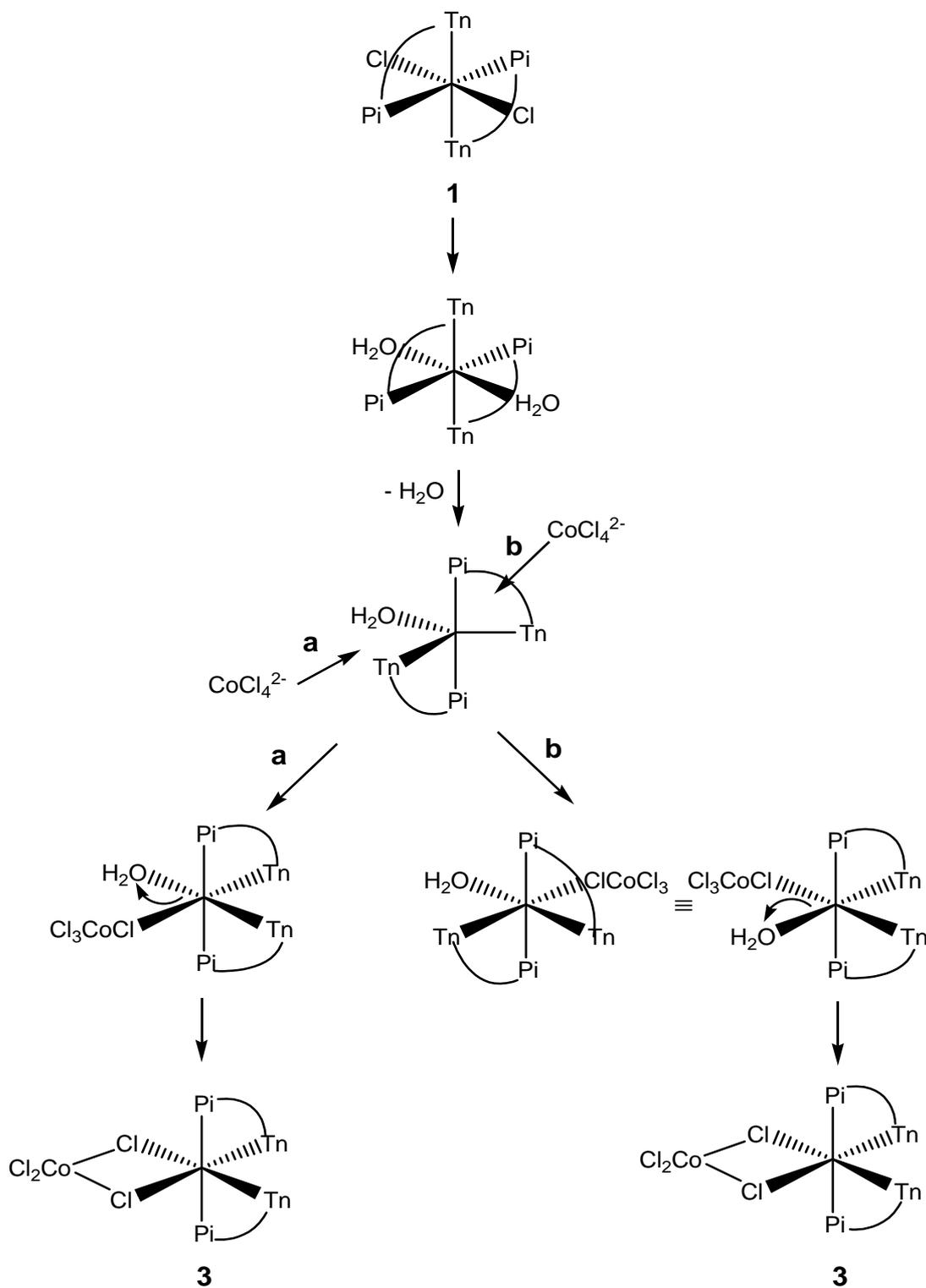


Figura 4.39. Mecanismo de la reacción de conversión de  $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) en  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{PiTn})_2]$  (3)

A la vista de este mecanismo, se puede entender la necesidad de un aporte energético para pasar de una disposición *trans* de dos ligandos cloro en **1** a una disposición *cis* de los dos ligandos cloro en el centro metálico octaédrico de **3**.

Por otro lado, al disolver en agua **1** se obtiene una disolución de color naranja a partir de la cual se aislaron cristales del mismo color por difusión en fase de vapor, tal y como se indicó en el Apartado 2.3. El estudio por difracción de rayos X permitió establecer la conectividad de un nuevo compuesto de Co(II),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2]\text{Cl}_2$  (**5**). Dicho complejo fue, además, identificado en la disolución de partida por espectroscopia de absorción UV-visible. Cabe esperar que el cambio de color de rosa a un color más energético como el naranja sea una consecuencia de la sustitución de los ligandos cloro (dador  $\pi$ ) por moléculas de agua (dador  $\sigma$ ) según la reacción:

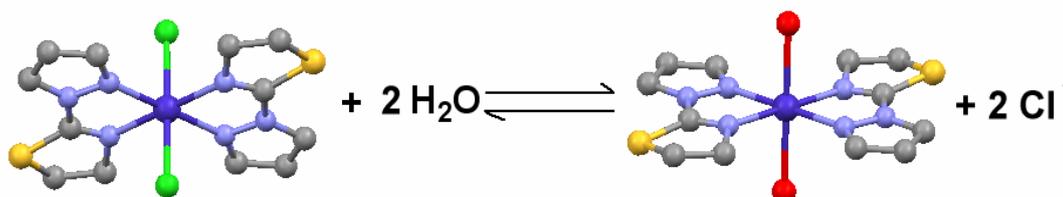


Figura 4.40. Esquema del proceso de transformación de **1** en **5**

Asimismo, al añadir a la disolución acuosa  $\text{AgNO}_3$  se genera un precipitado de  $\text{AgCl}$ , lo que supone una evidencia de que los ligandos cloro han salido de la esfera de coordinación del ion metálico al ser sustituidos por ligandos agua.

#### b) Sistema $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$

En un intento de obtener cristales de *cis*- $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) a partir de una disolución rosa de este compuesto por evaporación lenta, se expuso ésta a la luz solar. Al cabo de cierto tiempo, se observa en la disolución un cambio de color de rosa a azul con la temperatura, de forma similar a lo sucedido con *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en el sistema anterior. Así, este proceso termocrómico se puede representar por medio de la siguiente Figura:

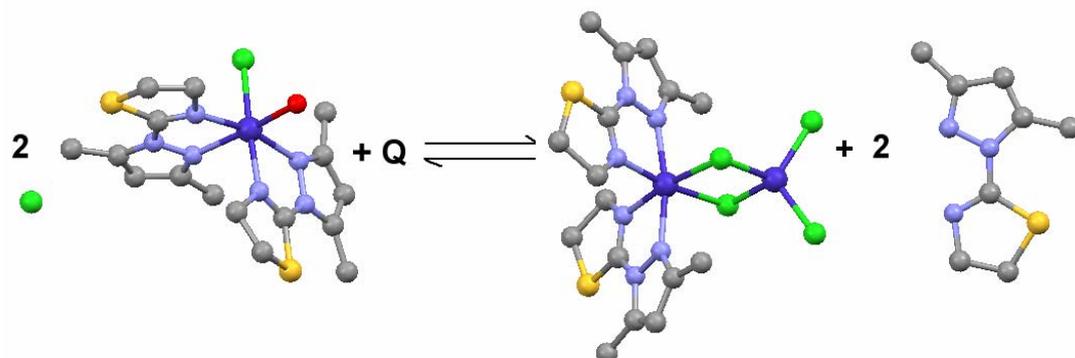


Figura 4.41. Esquema del proceso de transformación de 2 en 4

Tal transformación puede explicarse por un proceso de desproporciónación de 2 a través de un estado de transición intermedio constituido por las especies *cis*-[CoCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DMPiTn)<sub>2</sub>], [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y 2 moléculas de DMPiTn, para dar finalmente 4 por condensación de los iones complejos presentes en el estado de transición (Figura 4.42).

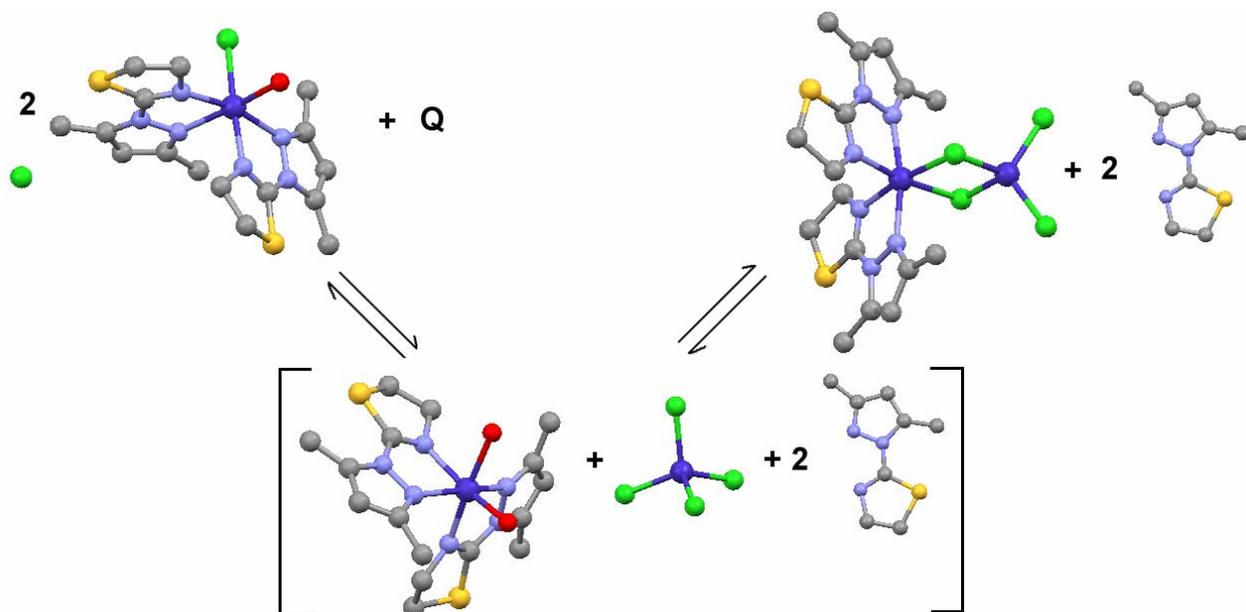


Figura 4.42. Mecanismo propuesto para la transformación de 2 en 4

A diferencia del proceso termocrómico descrito en el primer sistema, los ligandos cloro y agua en **2** están en disposición *cis*. Suponiendo que la formación de **4**, a partir de la sustitución de las moléculas de agua en *cis* en el catión complejo del estado de transición, sigue un mecanismo de sustitución disociativo o de intercambio disociativo, el intermedio pentacoordinado será de pirámide cuadrada, de acuerdo con el mecanismo que se propone en la Figura 4.43.

A la vista de este proceso, cabe mencionar dos cuestiones:

- El complejo azul que se obtiene (**4**) es el diastereómero del que cabría esperar.
- El bajo valor de la temperatura a la cual se da el proceso termocrómico en este sistema (33 °C), respecto a la temperatura necesaria para que tuviera lugar tal proceso en el primer sistema (60 °C), es consecuencia de la distinta conformación que presentan los intermedios de reacción pentacoordinados a través de los cuales se dan las reacciones de sustitución nucleofílica en los cationes complejos por parte de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  en los dos sistemas: bipyramide trigonal en el primero y pirámide cuadrada en el segundo. De esta manera, la reestructuración que tiene lugar en el primer sistema justifica una mayor energía de activación y por tanto una temperatura mayor.

Por otra parte, si a la disolución rosa de **2** se le añade un exceso de ligando DMPiTn de tal manera que la relación final ligando/metal sea 3:1, se obtiene por difusión en fase de vapor con éter etílico un sólido cristalino de color verde que resulta ser  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3][\text{CoCl}_4]$  (**7**), tal y como se comprueba en el Apartado 4.1.2.4 como resultado de su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

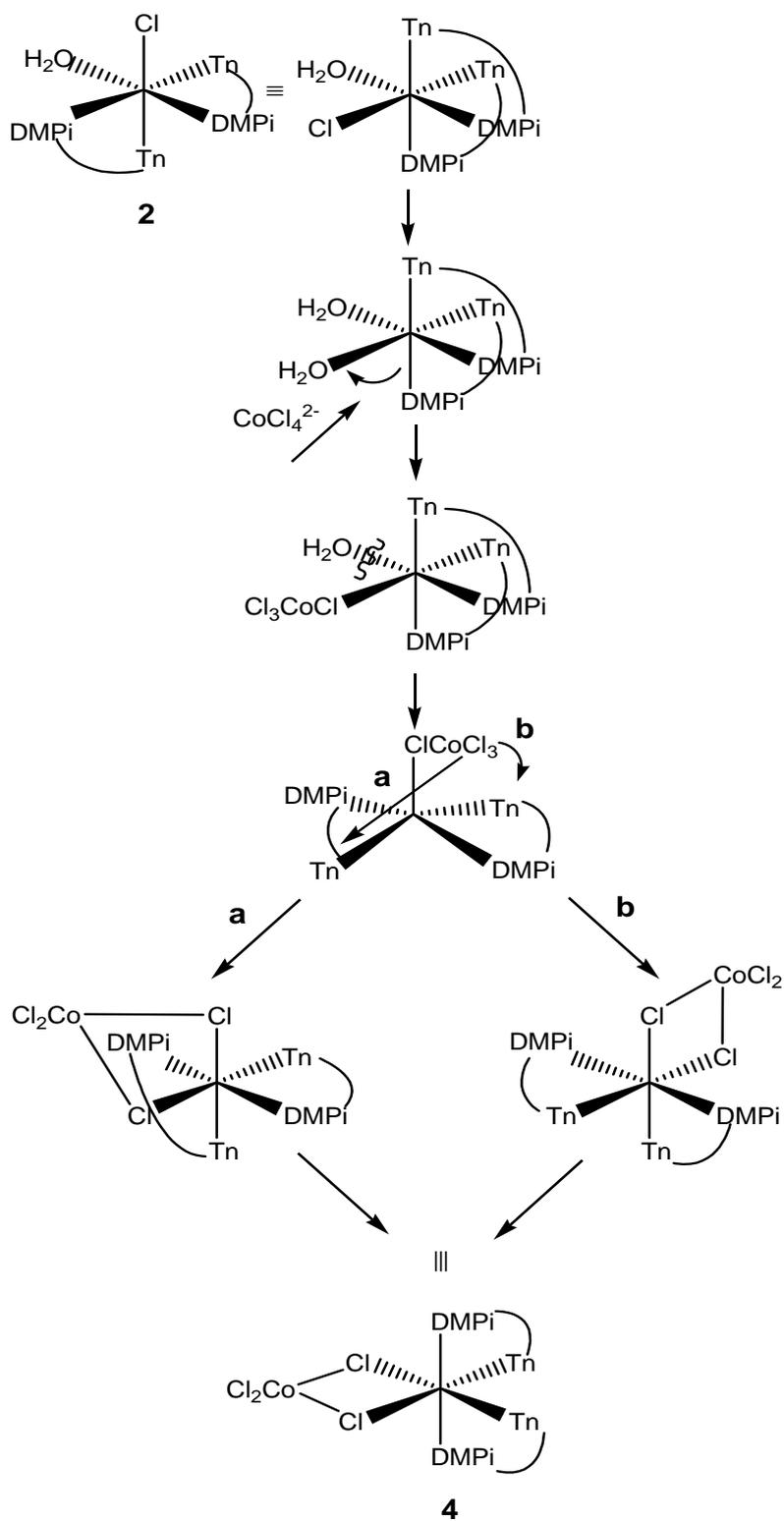


Figura 4.43. Mecanismo de la reacción de conversión de  $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) en  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{DMPiTn})_2]$  (**4**)

Este hecho puede explicarse a partir del intermedio de reacción anteriormente descrito en el proceso de desproporción, ya que debido al exceso de ligando presente en la disolución, no se da la sustitución de los dos ligandos aqua en *cis* del catión complejo del estado de transición por  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , sino por otra molécula de DMPiTn al estar éste en mayor concentración. Como consecuencia,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  queda como contraión en el producto final, siendo su existencia una prueba del proceso de desproporción que experimenta **2**.

Cabe mencionar, además, que el catión complejo obtenido,  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3]^{2+}$ , es el enantiómero del que cabría esperar, tal y como ilustra la Figura 4.44.

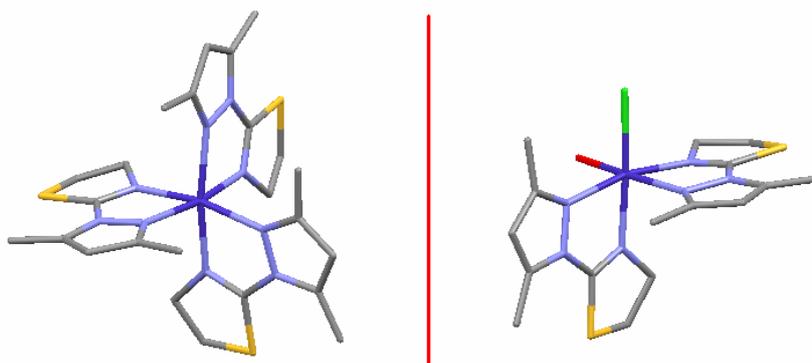


Figura 4.44.

Un posible mecanismo por el cual el catión complejo esperado podría haberse convertido en el obtenido se basa en un movimiento de torsión trigonal como el mostrado a continuación:

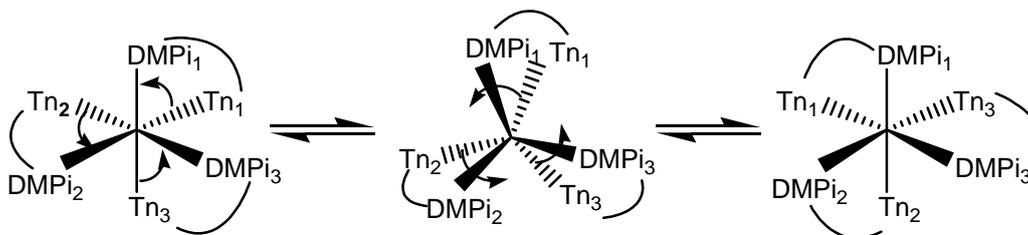


Figura 4.45. Movimiento de torsión que conduce a la inversión de la configuración

Esta transformación del complejo *cis*-[CoCl(H<sub>2</sub>O)(DMPiTn)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O en [Co(DMPiTn<sub>3</sub>)[CoCl<sub>4</sub>] no se observa en el sistema *trans*-[CoCl<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>], probablemente por la disposición *trans* de los ligandos cloro.

Por otro lado, al intentar obtener cristales de **4** por concentración en caliente de una disolución azul de dicho compuesto, obtenida a partir de una disolución rosa de **2**, precipita un sólido de color verde: **7**.

La explicación de esta conversión estriba en considerar un proceso de sustitución nucleofílica en la que ligandos DMPiTn presentes en la disolución como resultado de la desproporción de **2**, sustituyen al fragmento CoCl<sub>4</sub> presente en **4**, resultando la sal compleja **7**. Este proceso sólo se da al disminuir el volumen de la disolución y aumentar, por tanto, la concentración de las especies presentes en la misma.

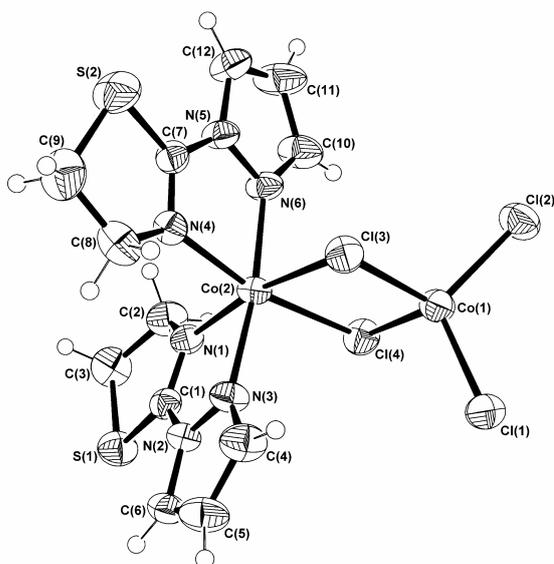
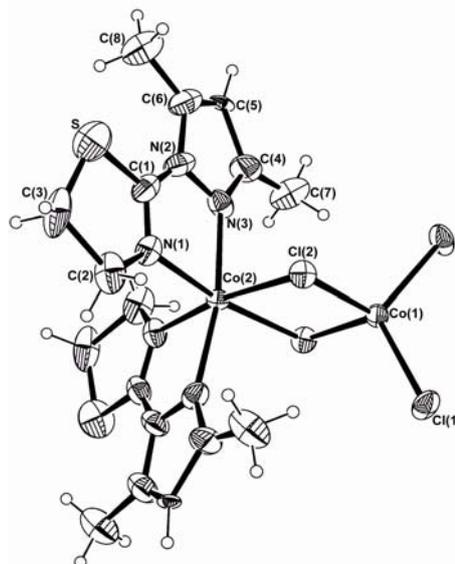
Cabe indicar que, a la vista de la estructura de **4**, el catión complejo de **7** debiera tener los anillos de 3,5-dimetilpirazol en disposición *mer*. Sin embargo, en el producto obtenido se encuentran en disposición *fac*. Un posible camino de reacción para la transformación de **4** en **7** se muestra en la Figura 4.46.

Para comprobar la verosimilitud del proceso propuesto, se disolvieron cristales de **4** en etanol y se concentró dicha disolución en caliente, sin llegar a observarse la precipitación de **7**. Sin embargo, al repetir el experimento añadiendo dos moles de DMPiTn por mol disuelto de **4**, sí precipita **7**. Estos resultados apoyan el posible mecanismo propuesto, en el que, como se indicó en la Figura 4.41, en el proceso de obtención de **4** debe quedar ligando sobrante en la disolución.

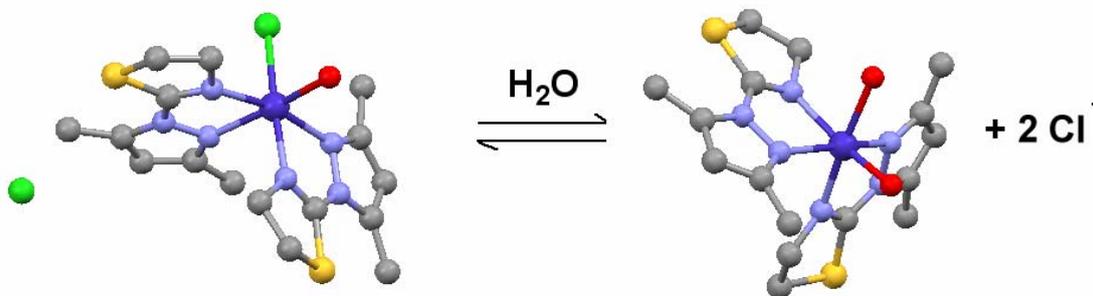
A la vista de estos resultados, se intentó obtener un compuesto similar a **7** en el primer sistema por concentración de una disolución azul de **3** obtenida por calentamiento de otra disolución rosa de **1**, sin éxito. Una posible explicación surge del análisis de la estructura de los dos compuestos azules **3** y **4**.

Como se observa en la Figura B, el grupo metilo en posición 3 del heterociclo de 3,5-dimetilpirazol en ambos ligandos se encuentra orientado hacia el anillo quelato Co(1)-Cl(2)-Co(2)-Cl(2a), mientras que, como se aprecia en la Figura A, esto no ocurre

en el caso de **3** puesto que los heterociclos de pirazol no tienen sustituyentes metilo. Como consecuencia de esto, en **4** debe existir una mayor tensión estérica que en **3**, lo que favorece un proceso de sustitución a través de un mecanismo disociativo o de intercambio disociativo. Sin embargo, en **3** la probable mayor estabilidad del compuesto provoca que no se den procesos de sustitución.

Figura A: Estructura de **3**Figura B: Estructura de **4**

Por último, y al igual que en el sistema  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$ , al disolver en agua una cantidad de **2** se obtiene una disolución color naranja. Este cambio del rosa al naranja está de acuerdo con un proceso de hidrólisis como el que se muestra a continuación:

Figura 4.47. Esquema del proceso de transformación de **2** en **6**

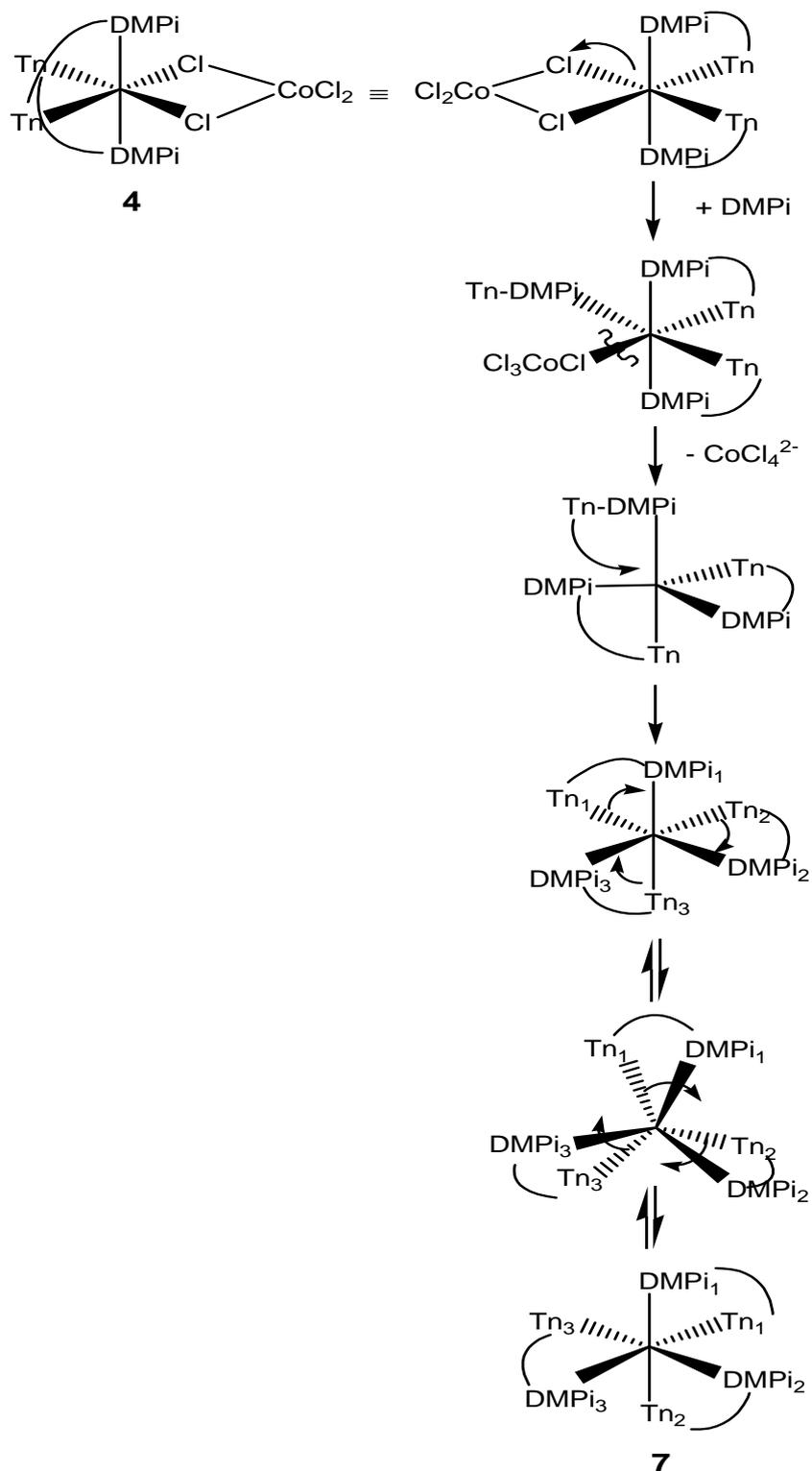


Figura 4.46. Mecanismo de la reacción de conversión de  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{DMPiTn})_2]$  (4) en  $[\text{Co}(\text{DMPiTn})_3][\text{CoCl}_4]$  (7)

## 4.2. Sistemas Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn

La reacción de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con cada uno de los ligandos objeto de estudio, en las condiciones expuestas en el Apartado 2.3, ha permitido aislar dos fases cristalinas de colores rojo anaranjado y rosa, respectivamente.

### 4.2.1. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental de las fases sólidas antes mencionadas, que se muestran en la Tabla 4.24, son coherentes con las fórmulas empíricas propuestas. Para el sistema Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn, las moléculas de agua explicitadas son de humedad, como se deduce de los datos de difracción de rayos X.

Tabla 4.24

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /PiTn C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	27.43	3.45	21.33	12.21
	Encontrado	27.40	3.50	21.25	12.05
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /DMPiTn C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Calculado	32.06	4.71	18.69	10.70
	Encontrado	32.15	4.51	18.94	11.10

### 4.2.2. Difracción de rayos X de monocristal

Los métodos de síntesis empleado para la obtención de estas fases sólidas han permitido aislar cristales de tamaño y calidad suficientes para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

#### 4.2.2.1. *trans*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8**) y *cis*-[Co(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(DMPiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (**9**)

En la Tabla 4.25 se indican los datos principales de los cristales examinados y de las condiciones de barrido, así como los parámetros de acuerdo encontrados después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 4.25

*Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de 8 y 9*

	<b>8</b>	<b>9</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.22 x 0.18 x 0.17	0.32 x 0.30 x 0.22
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
a (Å)	8.227(4)	7.828(1)
b (Å)	10.367(5)	11.839(1)
c (Å)	11.956(5)	12.899(1)
α (°)		85.21(1)
β (°)	90.21(1)	74.50(1)
γ (°)		82.88(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	1020.2(5)	1141.4(1)
Z	2	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.711	1.639
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.106	0.991
F (000)	538	582
Intervalo θ	2.6-26.4	1.6-28.3
Intervalo de índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 17
Reflexiones independientes	2076	5638
Reflexiones observadas	1412 [F > 4.0 σ(F)]	5138 [F > 4.0 σ(F)]
Parámetros refinados	150	319
R	0.0605	0.0434
R <sub>w</sub>	0.1685	0.1048
w	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0961P) <sup>2</sup> + 1.5995P]	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0415P) <sup>2</sup> + 2.6285P]
GooF	1.065	1.036
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>3</sup> )	0.670, -0.542	2.067, -0.582

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

Las estructuras se han resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno heterocíclicos se fijó geoméricamente con valores de  $U_{iso}$  derivados de los valores de  $U_{eq}$  del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos. Por otra parte, los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua se detectaron por síntesis de diferencias de Fourier y fueron incluidos en los cálculos con un factor isotrópico de temperatura común a todos ellos, aplicando además las restricciones para las distancias O-H y H...H de 0.957(3) y 1.513(3) Å, respectivamente, con el fin de asegurar una geometría químicamente razonable.

Las coordenadas fraccionarias de los átomos que componen las subunidades asimétricas de cada uno de los compuestos y los coeficientes de desplazamiento térmico se recogen en el Apéndice I del CD que acompaña esta Tesis.

En la Figuras 4.48 y 4.50 se representan las estructuras de ambos cationes complejos, en las que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%, y en las Tablas 4.26 y 4.27 se indican las distancias y los ángulos de enlace más relevantes así como los parámetros geoméricos de los enlaces de hidrógeno en los complejos.

Como se puede observar en la Figura 4.48, el catión complejo  $[Co(H_2O)_2(PiTn)_2]^{2+}$  presenta una simetría no cristalográfica  $S_2$ , en la que el eje de rotación impropio pasa a través del átomo de cobalto y coincide con la dirección del enlace Co-OW. El estudio de rayos X de los cristales revela que la celda unidad está constituida por dos cationes complejos  $[Co(H_2O)_2(PiTn)_2]^{2+}$  y por cuatro iones nitratos. Por lo tanto, la sal compleja puede formularse como  $[Co(H_2O)_2(PiTn)_2](NO_3)_2$ .

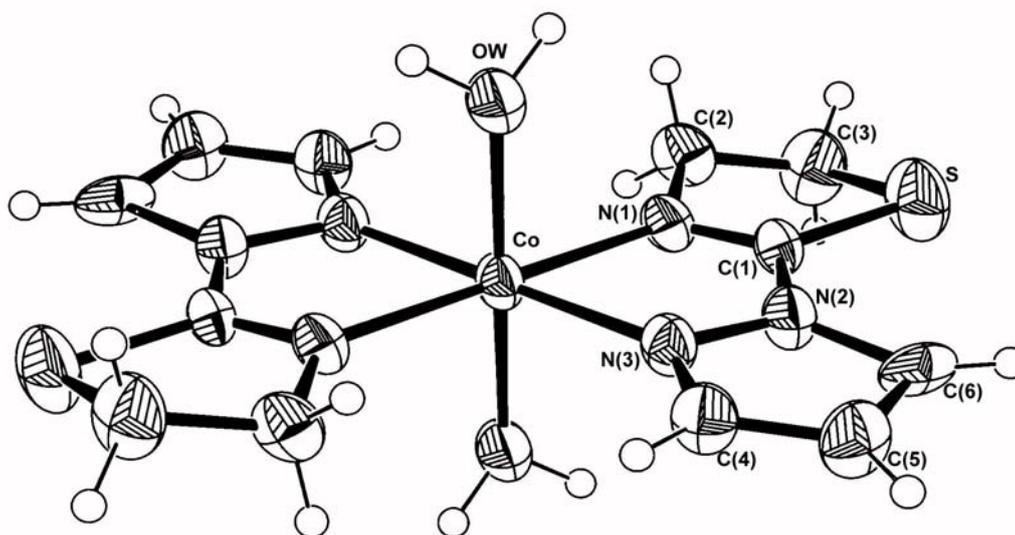


Figura 4.48. Estructura molecular del catión complejo  $[Co(H_2O)_2(PiTn)_2]^{2+}$

La geometría de coordinación alrededor del átomo de Co(II) puede describirse como octaédrica distorsionada, con el átomo de cobalto unido a dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua y a dos moléculas de PiTn que se comporta como ligando didentado y coordina al cobalto a través de los átomos de nitrógeno tiazolínico y pirazólico formando un anillo quelato de cinco miembros. Los ángulos ligando-metal-ligando difieren de los valores ideales para un octaedro variando éstos entre  $76,8(1)^\circ$  [N(1)-Co-N(3)] y  $103,2(1)^\circ$  [N(1)-Co-N(3a)].

La distancia entre el átomo de cobalto y el átomo de oxígeno del agua [Co-O(1W) =  $2.089(4)$  Å] es ligeramente inferior a la obtenida con el programa CONQUEST [9] de la base de datos CSD [1] como promedio de 90 acuocomplejos hexacoordinados de Co(II) con el grupo cromóforo  $CoN_4O_2$  [ $2.114(46)$  Å]. El resto de longitudes de enlace del entorno de coordinación se ha comparado con los mismos valores recogidos en la discusión del complejo **1**. Así, la distancia de enlace entre el átomo de cobalto y el nitrógeno tiazolínico [Co-N(1) =  $2.133(4)$  Å] es superior a la encontrada en la bibliografía [2,3] para uniones Co(II)-N<sub>tiazolina</sub>, mientras que la longitud de enlace entre el átomo de cobalto y el nitrógeno pirazólico [Co-N(3) =  $2.136(4)$  Å] es

similar al valor promedio encontrado para 72 complejos hexacoordinados de Co(II) con este tipo de uniones (Apartado 4.1.2.1).

Los anillos quelato son esencialmente planos, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.028 Å para N(2).

Tabla 4.26

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 8*

Co-OW	2.089(4)	Co-N(1)	2.133(4)
Co-N(3)	2.136(4)	N(1)-C(1)	1.260(6)
C(1)-N(2)	1.408(6)	N(2)-N(3)	1.351(5)
N(1)-Co-N(3)	76.8(1)	N(2)-N(3)-Co	112.0(3)
N(3)-N(2)-C(1)	117.1(4)	N(1)-C(1)-N(2)	119.7(4)
C(1)-N(1)-Co	114.2(3)	N(1)-Co-OW	90.5(1)
N(1)-Co-N(3a)	103.2(1)	N(3)-Co-OW	89.5(2)
N(1)-Co-O(Wa)	89.5(1)	N(3)-Co-O(Wa)	90.4(2)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
OW-(H1W)...O(1)	$x, y, z$	2.852(6)	160.4(3.1)
OW-H(2W)...O(2a)	$x+1/2, -y+1/2, z+1/2$	2.821(6)	148.8(1.5)

En cuanto a los heterociclos de 2-tiazolina, éstos presentan una conformación próxima a bote con el ápice en C(3), que se desvía 0.402 Å del plano formado por S, C(1), N(1) y C(2) [máxima desviación del plano medio para C(1) = -0.009 Å], de acuerdo con sus parámetros de pliegue [ $q = 0.254$  Å,  $\phi = 142.5^\circ$ ] [4]. Asimismo, puede afirmarse que los anillos de pirazol son esencialmente planos, con una desviación máxima con respecto a los planos de mínimos cuadrados de 0.002 Å para C(4).

La estructura cristalina se encuentra estabilizada por una red de enlaces de hidrógeno en la que las moléculas de agua actúan como dadores de hidrógeno y los átomos de oxígeno O(1) y O(2) de grupos nitrato actúan como aceptores de hidrógeno, tal y como muestra la Figura 4.49.

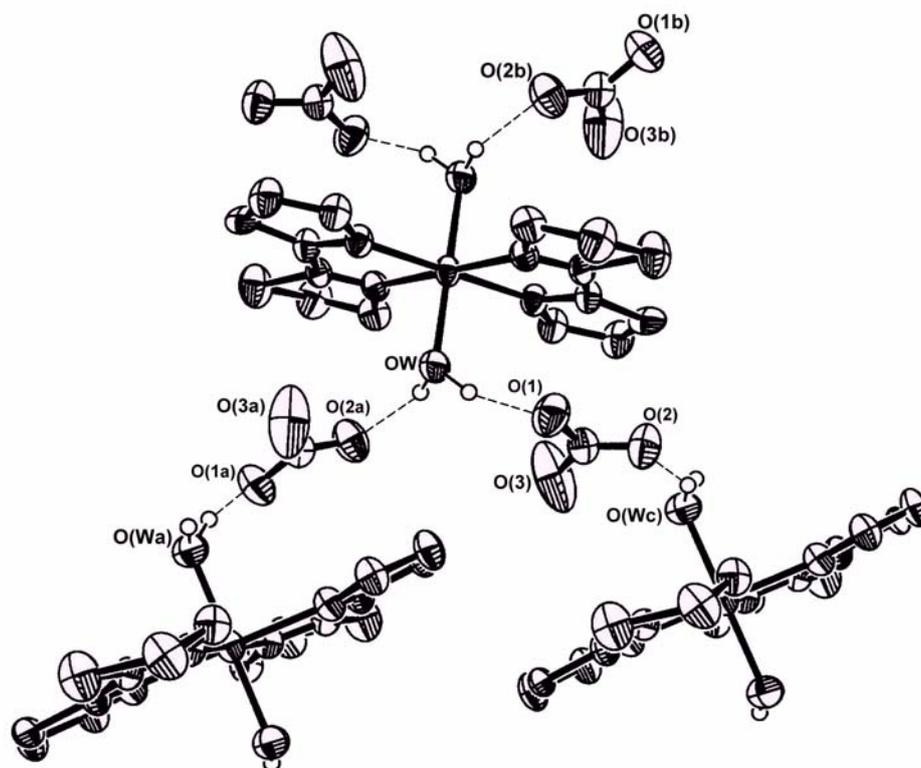


Figura 4.49. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de 8

En cuanto al ion complejo  $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2]^+$ , puede afirmarse que presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, tal y como muestra la Figura 4.50, ya que los ángulos alrededor del átomo central están comprendidos entre  $76.1(1)^\circ$  [N(4)-Co-N(6)] y  $102.1(1)^\circ$  [N(1)-Co-N(4)]. El ion central está enlazado a dos átomos de nitrógeno de 2-tiazolina y a dos de 3,5-dimetilpirazol provenientes de dos ligandos DMPiTn que se comportan como didentados, completando el poliedro de coordinación el átomo de oxígeno de una molécula de agua y un átomo de oxígeno de un grupo nitrato monodentado. Las posiciones axiales están ocupadas por este último y por un átomo de nitrógeno de un ligando orgánico [Co-O(1) = 2.178(2) Å; Co-N(1) = 2.102(2) Å], mientras que el plano ecuatorial contiene tres átomos de nitrógeno de los ligandos orgánicos [Co-N(3) = 2.148(2) Å; Co-N(4) = 2.089(2) Å; Co-N(6) = 2.177(2) Å] y el átomo de oxígeno de una molécula de agua [Co-OW = 2.038(2) Å].

Las distancias Co-OW y Co-O(1) son ligeramente inferior y superior, respectivamente, a los valores encontrados en una búsqueda en la base de datos CSD [1] de complejos octaédricos de Co(II) con el grupo cromóforo  $\text{CoN}_4\text{O}_2$  donde los átomos de O dadores proceden de ligandos aqua y nitrato monodentado: nitrato de aqua-(nitrato-*O*)-bis[2-(2-piridilimino)-*N*-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina-*N,N'*]-cobalto(II) [Co-OH<sub>2</sub> = 2.105 Å; Co-ONO<sub>2</sub> = 2.249 Å] [3], nitrato de aqua-(nitrato-*O*)-bis[2-(4'-tiazolil)benzimidazol-*N,N'*]-cobalto(II) [Co-OH<sub>2</sub> = 2.095 Å; Co-ONO<sub>2</sub> = 2.109 Å] [71], nitrato de aqua-(nitrato-*O*)-bis[2-(tiazol-4-il)benzimidazol-*N,N'*]-cobalto(II) [Co-OH<sub>2</sub> = 2.100 Å; Co-ONO<sub>2</sub> = 2.110 Å] [72]. Asimismo, las longitudes de enlace entre el átomo de cobalto y los átomos de nitrógeno tiazolínico son similares a los valores encontrados en la base de datos CSD para los complejos octaédricos de Co(II) con este tipo de uniones dicloro-bis[(2-indazol-1-il)-2-tiazolina-*N,N'*]-cobalto(II)-etanol [2.184 Å], nitrato de diaqua-bis[(2-indazol-1-il)-2-tiazolina-*N,N'*]-cobalto(II) [2.101 Å] [2] y nitrato de aqua-(nitrato-*O*)-bis[2-(2-piridilimino)-*N*-(2-tiazolín-2-il)tiazolidina-*N,N'*]-cobalto(II) [2.074 Å; 2.059 Å] [3]. Respecto a la distancia de los enlaces entre el cobalto y los átomos dadores del heterociclo de 3,5-dimetilpirazol, resulta comparable con el valor promedio calculado [2.140(3) Å] para 72 complejos hexacoordinados de Co(II) en los que éste está unido a uno o más átomos de nitrógeno procedentes de anillos de pirazol o de 3,5-dimetilpirazol.

De los dos anillos quelato de cinco miembros presentes en el catión complejo, Co-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) es esencialmente plano, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de -0.023 Å para C(1), mientras que Co-N(4)-C(9)-N(5)-N(6) posee una conformación próxima a la planaridad, siendo la desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.070 Å para C(9). El ángulo dihedro entre ellos es de 75.4(1)°, ya que de nuevo los ligandos orgánicos DMPiTn prefieren la disposición *cis* frente a la *trans* adoptada por los ligandos PiTn en  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2]^{2+}$ , tal y como sucedía con las fases rosas de los sistemas  $\text{CoCl}_2/\text{PiTn}$  y  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ .

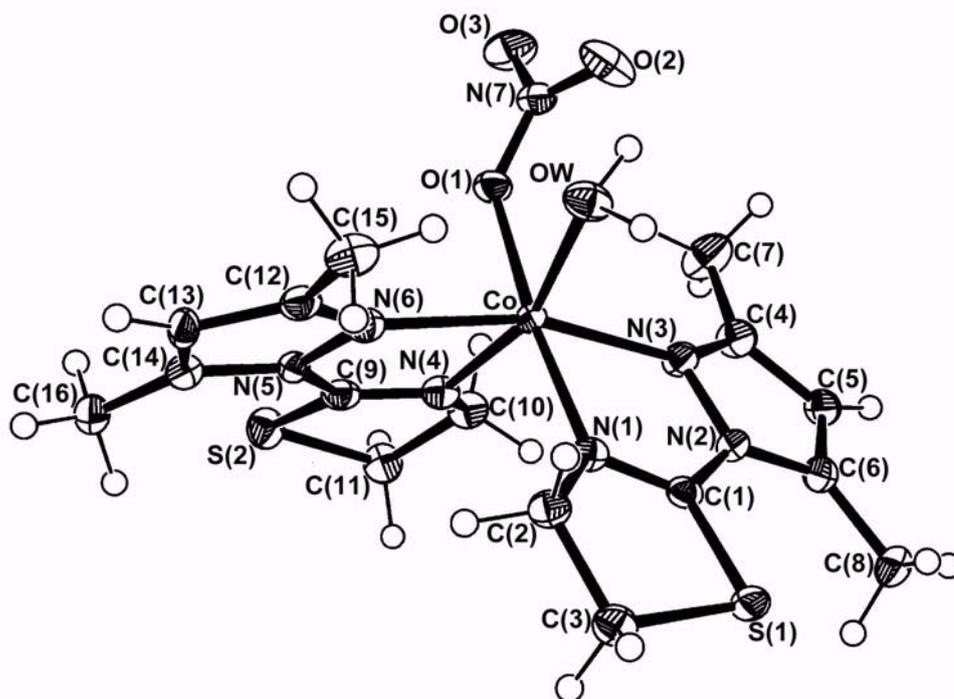


Figura 4.50. Estructura molecular del catión complejo  $[Co(NO_3)(H_2O)(DMPiTn)_2]^{2+}$

El anillo de 2-tiazolina S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) muestra una conformación próxima a sobre, como indican sus parámetros de pliegue [ $q = 0.278 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 138.3^\circ$ ] con C(3) desviado  $0.432 \text{ \AA}$  del plano formado por S(1)-C(1)-N(1)-C(2) (máxima desviación para C(1) =  $-0.024 \text{ \AA}$ ). Por otra parte, la conformación del heterociclo de 2-tiazolina S(2)-C(9)-N(4)-C(10)-C(11) puede considerarse intermedia entre semisilla y sobre [ $q = 0.271$ ,  $\phi = 135.5^\circ$ ] con C(10) y C(11) desviados  $0.142 \text{ \AA}$  y  $-0.299 \text{ \AA}$ , respectivamente, del plano formado por S(2), C(9) y N(4). En lo que respecta a los anillos de 3,5-dimetilpirazol, éstos son esencialmente planos con desviaciones máximas de los planos de mínimos cuadrados de  $0.003 \text{ \AA}$  para C(6) [N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-C(6)] y de  $-0.009 \text{ \AA}$  para C(12) [N(5)-N(6)-C(12)-C(13)-C(14)].

La red cristalina se encuentra estabilizada por enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en los que la molécula de agua de coordinación actúa como dador de hidrógenos y los átomos O(2) del ligando nitrato monodentado y O(6) del nitrato iónico de otra molécula lo hacen como aceptores. En la Tabla 4.27 se indican los principales parámetros geométricos correspondientes a estas uniones. Un esquema de las mismas aparece en la Figura 4.51.

Tabla 4.27

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 9*

Co-OW	2.037(2)	Co-O(1)	2.178(2)
Co-N(1)	2.102(2)	Co-N(3)	2.149(2)
Co-N(4)	2.089(2)	Co-N(6)	2.176(2)
N(1)-C(1)	1.275(3)	C(1)-N(2)	1.483(3)
N(2)-N(3)	1.388(3)	N(4)-C(9)	1.273(3)
C(9)-N(5)	1.393(3)	N(5)-N(6)	1.383(3)
N(1)-Co-N(3)	76.4(1)	N(2)-N(3)-Co	111.5(1)
N(3)-N(2)-C(1)	116.9(2)	N(1)-C(1)-N(2)	118.5(2)
C(1)-N(1)-Co	116.5(2)	N(1)-Co-OW	93.7(1)
N(1)-Co-O(1)	173.2(1)	N(1)-Co-N(4)	102.1(1)
N(1)-Co-N(6)	92.9(1)	N(3)-Co-OW	99.3(1)
N(3)-Co-O(1)	96.9(1)	N(3)-Co-N(4)	94.0(1)
N(3)-Co-N(6)	163.7(1)	N(4)-Co-N(6)	76.1(1)
N(5)-N(6)-Co	111.1(1)	N(6)-N(5)-C(9)	116.3(2)
N(4)-C(9)-N(5)	118.9(2)	C(9)-N(4)-Co	116.6(2)
N(4)-Co-OW	161.4(1)	N(4)-Co-O(1)	78.9(1)
N(6)-Co-OW	93.5(1)	N(6)-Co-O(1)	93.8(1)
OW-Co-O(1)	86.6(1)		
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
OW-H(1W)...O(6a)	-x, -y, -z+2	2.629(3)	167.6(1.2)
OW-H(2W)...O(2)	x, y, z	1.906(3)	139.7(2.4)

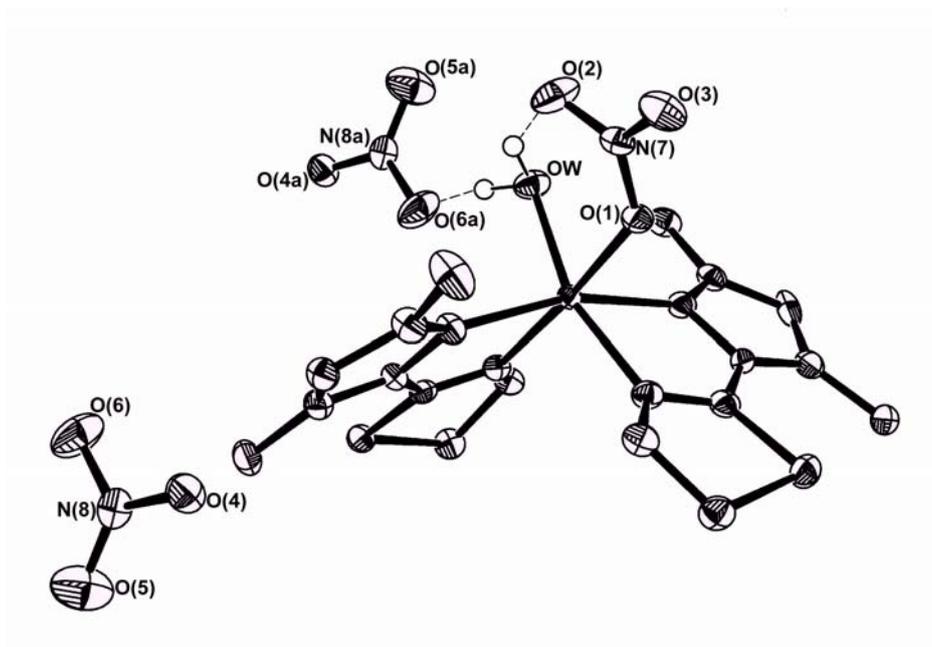


Figura 4.51. Enlaces de hidrógeno de **9**

#### 4.2.3. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos de los complejos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2](\text{NO}_3)_2$  (**8**) y  $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2](\text{NO}_3)$  (**9**) (Figura 4.52 y 4.53) muestran la presencia de tres zonas masivas de absorción en el rango de 1500 nm a 200 nm. La primera de ellas presenta un máximo a 1076 nm ( $9290 \text{ cm}^{-1}$ ) para **8**, mientras que en el caso de **9** se trata de un triplete con picos a 1082 nm ( $9240 \text{ cm}^{-1}$ ), 994 nm ( $10060 \text{ cm}^{-1}$ ) y 868 nm ( $11520 \text{ cm}^{-1}$ ); la segunda está constituida por una banda con un máximo a 470 nm ( $21280 \text{ cm}^{-1}$ ) en el caso de **8** y a 486 nm ( $20580 \text{ cm}^{-1}$ ) para **9**. Las bandas de estas dos zonas son asignables a transiciones d-d. Por último, la tercera zona, que se observa en el extremo de mayor energía, presenta un máximo centrado a 266 nm ( $37590 \text{ cm}^{-1}$ ) en el espectro de **8** y a 272 nm ( $36760 \text{ cm}^{-1}$ ) en el de **9**. La posición e intensidad de estas últimas las hacen asignables a bandas de transición de carga.

El estudio por difracción de rayos X de ambos complejos indica que **8** presenta una simetría local  $C_i$ , mientras que el grupo que corresponde a **9** es el  $C_1$  ya que el catión complejo carece de elementos de simetría excepto la identidad. Los espectros corroboran tal predicción ya que el mayor número de bandas de absorción en el caso del segundo complejo es indicativo de una baja simetría del campo cristalino.

Para estas simetrías, los desdoblamientos energéticos a partir de los niveles del ion libre se indican en la Tabla 4.12.

En las Figuras 4.52 y 4.53 se puede observar que el perfil de los espectros es similar al encontrado en otros complejos de Co(II) que poseen una simetría octaédrica [13,18-20]. Debido a esto, se ha considerado que la geometría de los complejos responde, de manera aproximada, a una simetría  $O_h$ . De este modo, la interpretación de los espectros ha conducido a las asignaciones que se indican en la Tabla 4.28.

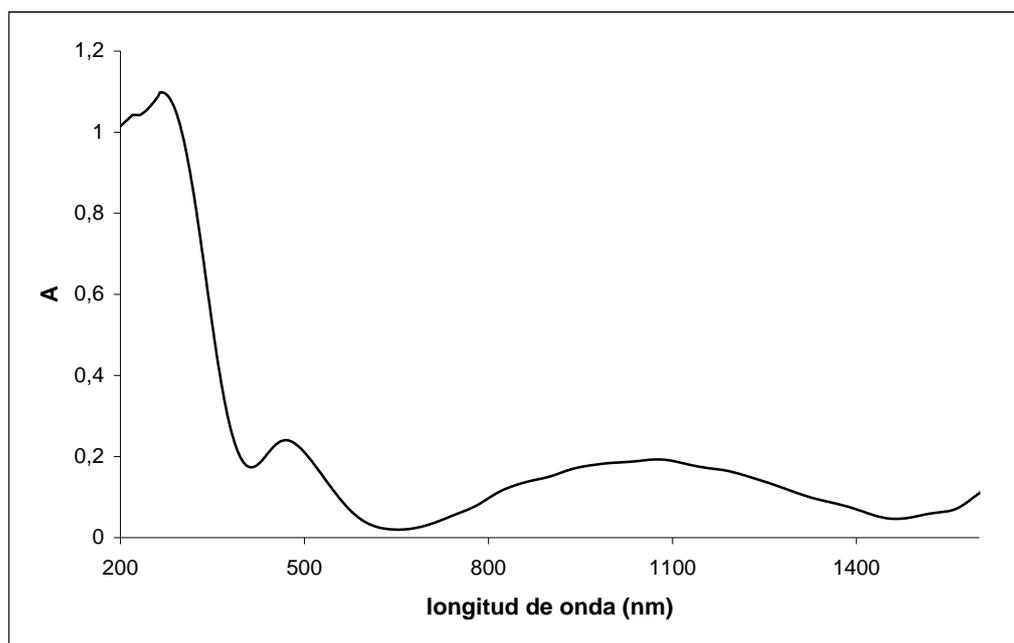


Figura 4.52. Espectro electrónico de **8**

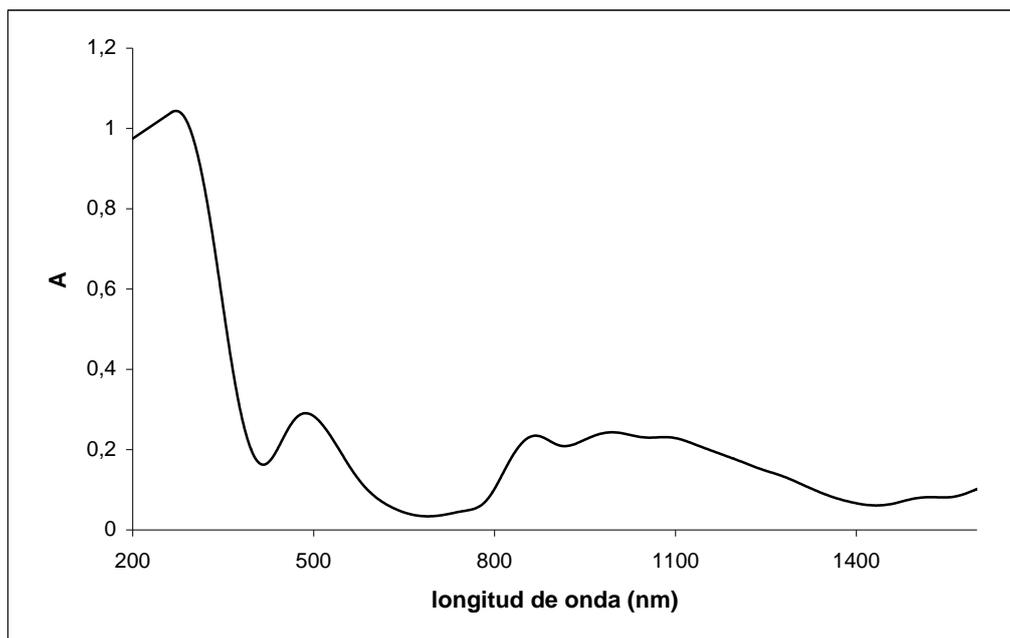
Figura 4.53. Espectro electrónico de **9**

Tabla 4.28

Posición y asignación de las bandas registradas en los espectros electrónicos de **8** y **9**

	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
<b>8</b>	9290	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
	21280	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
<b>9</b>	11520, 10060, 9240	$\nu_1 [{}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$
	20580	$\nu_3 [{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)]$

Los parámetros del campo de los ligandos 10Dq y B se han calculado sobre la base de una geometría octaédrica a partir de los valores promediados de las posiciones de los máximos de absorción correspondientes a  $\nu_1$  y  $\nu_3$  tomando el centro de gravedad de la intensidad total, y haciendo uso de las ecuaciones [4.4] y [4.5]. Los valores obtenidos vienen recogidos en la Tabla 4.29 y están en buena concordancia con los valores encontrados en la bibliografía para complejos octaédricos de Co(II) con el grupo cromóforo CoO<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Tabla 4.15) [2,3,25,26].

Tabla 4.29

*Datos de los espectros electrónicos y parámetros derivados de la estructura electrónica de 8 y 9 (en  $\text{cm}^{-1}$ )*

	$\nu_1$	$\nu_3$	10Dq	B
<b>8</b>	9290	21280	10500	880
<b>9</b>	10200	20580	11370	770

A partir del parámetro de Racah se han calculado los valores para el parámetro nefelauxético  $\beta$  que, como se dijo anteriormente, es una medida del grado de covalencia de los enlaces metal-ligando. Éste toma un valor de 0.91 en el caso de **8** y de 0.79 para **9** pudiendo concluirse que la contribución del enlace covalente es mayor en el caso del segundo complejo.

Por último, se ha obtenido el valor de la carga efectiva del catión,  $Z$ , a partir de la ecuación empírica propuesta por Jörgensen [27] [4.7], que conduce a un valor de  $Z = 1.89$  para el primer complejo y de  $Z = 1.30$  para el segundo.

#### 4.2.4. Estudio del comportamiento magnético

A partir de los valores de la susceptibilidad magnética molar obtenida a 300 K ( $8.46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para **8** y  $10.11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para **9**) se ha calculado el momento magnético efectivo, de acuerdo con la expresión [4.13]. Los valores de  $\mu_{\text{ef}}$  así obtenidos son 4.51 M.B. en el primer caso y 4.93 M.B. en el segundo. Estos valores se encuentran dentro del rango 4.7 M.B.-5.2 M.B., característico de complejos de Co(II) en los que el ion central está coordinado octaédricamente, como es en nuestro caso [34].

#### 4.2.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

En las Figuras 4.54 y 4.56 se muestran los espectros IR de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2](\text{NO}_3)_2$  (**8**) y de  $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2](\text{NO}_3)$  (**9**) en el intervalo  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el intervalo  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  aparece recogido en las Figuras 4.55 y 4.57, respectivamente. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 4.30.

La banda registrada a  $3251\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **8** y las que aparecen entre  $3425\text{ cm}^{-1}$  y  $3253\text{ cm}^{-1}$  en el de **9** son asignables a los modos de tensión  $\nu(\text{OH})$  de las moléculas de agua [39]. En cuanto al resto de vibraciones características de la molécula de agua coordinada tan sólo se observa el modo de libración correspondiente a rocking, que puede ser asignado a un hombro registrado a  $838\text{ cm}^{-1}$  en el primer espectro y a una banda de intensidad media que aparece a  $839\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del segundo de los complejos. Esta última banda forma parte de un triplete con otros dos picos a  $830$  y  $821\text{ cm}^{-1}$  de los que el primero puede asignarse al modo de vibración  $\nu_2$  del ion nitrato, que aparece a  $828\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del primer complejo. Con relación a este grupo, también se observan bandas muy intensas a  $1385\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del primer complejo y a  $1386\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del segundo, asignables al modo de vibración  $\nu_3$ .

La posición de estas bandas está de acuerdo con los rangos de número de onda a los que aparecen estos modos de vibración para grupos nitrato iónicos:  $1405\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_3(\text{E}')[\nu_d(\text{NO})]$ , y  $832\text{-}817\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_2(\text{A}_2'')[\pi(\text{NO}_3)]$  [73-76].

Como es sabido, el ion nitrato en estado libre presenta una simetría  $\text{D}_{3h}$  y, además de los dos modos mencionados anteriormente, presenta otros dos modos más,  $\nu_1(\text{A}_1')[\nu_1(\text{NO})]$  que se registra a  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_4(\text{E}')[\delta(\text{ONO})]$  que se observa a  $\sim 695\text{ cm}^{-1}$  y de los cuales  $\nu_1$  sólo es activo en Raman.

Cuando el ion nitrato actúa como ligando disminuye su simetría, lo que produce la pérdida de la degeneración de los modos  $\text{E}'$  y que los seis modos resultantes sean activos tanto en infrarrojos como en Raman.

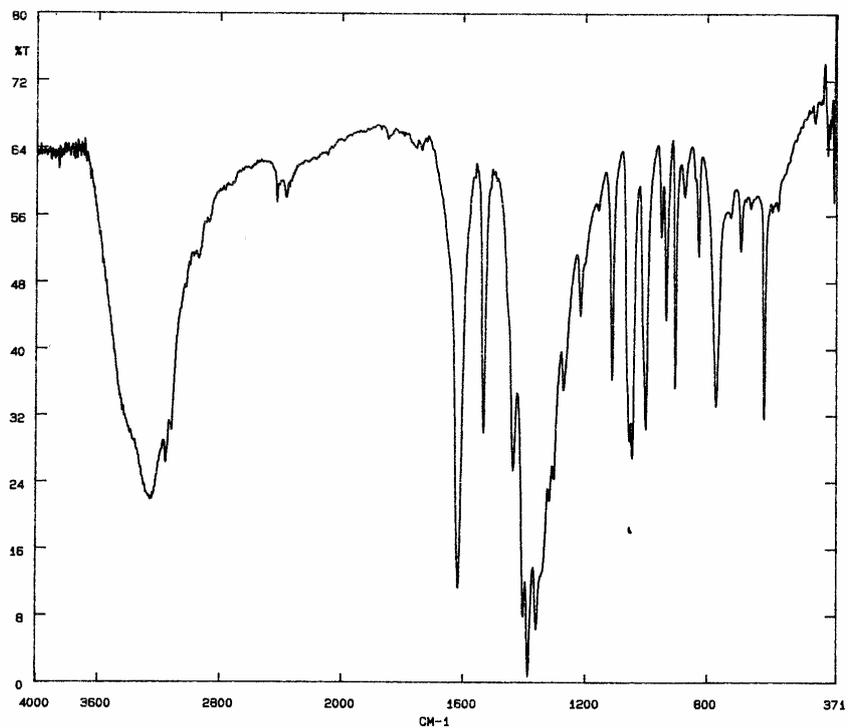


Figura 4.54. Espectro IR de 8 en la zona  $4000-370\text{ cm}^{-1}$

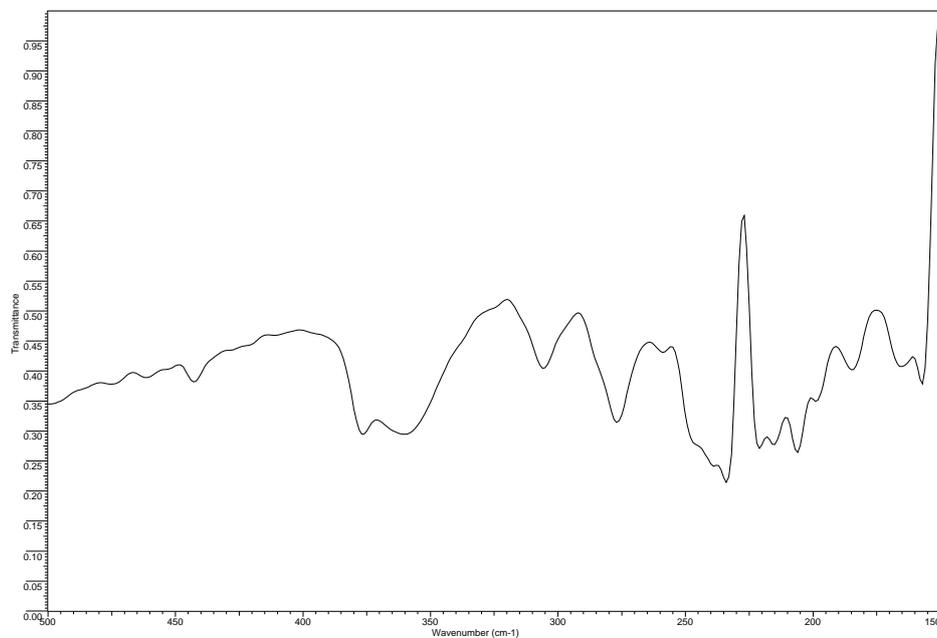


Figura 4.55. Espectro IR de 8 en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

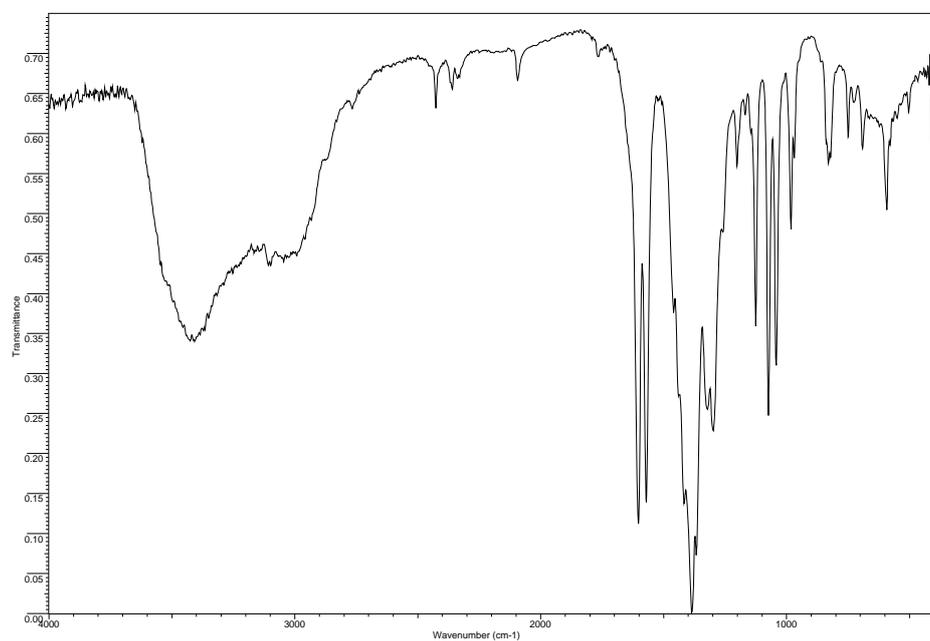


Figura 4.56. Espectro IR de **9** en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

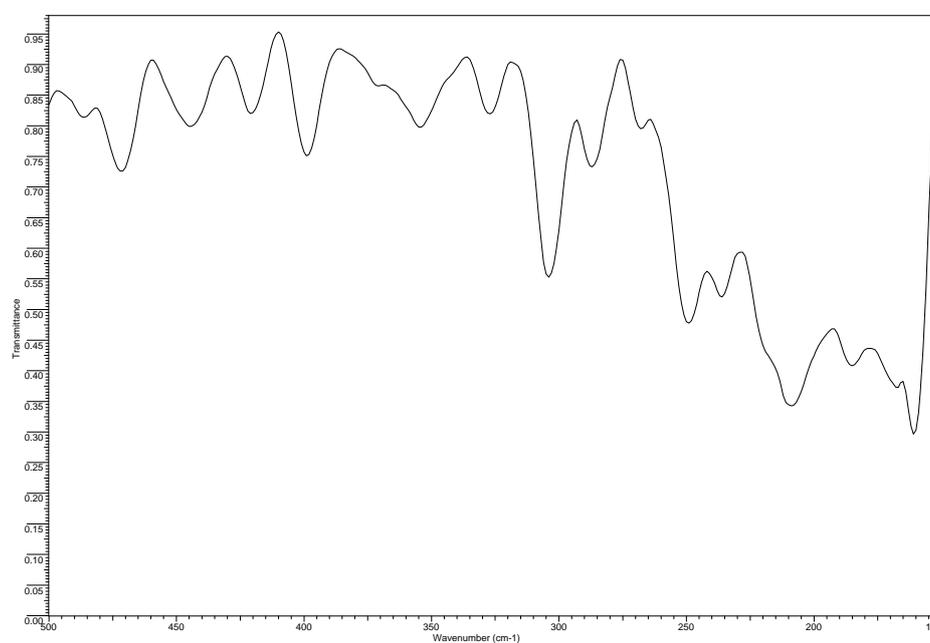


Figura 4.57. Espectro IR de **9** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

Para iones nitrato didentados o que actúan como ligandos puente, la simetría local desciende a  $C_{2v}$ , mientras que para iones nitrato monodentados la simetría puede ser  $C_{2v}$  (si el ángulo M-O-N es igual a 180 °C) o  $C_s$  (si el ángulo difiere del valor indicado). Independientemente de ello, la escisión de los modos  $\nu_3$  y  $\nu_4$  se produce de forma diferente para ligandos monodentados que para didentados, lo que ha permitido establecer una pauta para distinguir entre ambos tipos de coordinación [38,77]. Así, para ligandos nitratos monodentados, la escisión del modo  $\nu_3(E')$  conduce a dos modos de tensión, uno simétrico y otro antisimétrico, de los cuales el último se sitúa a frecuencias más altas. Por el contrario, en ligandos nitrato didentados, la escisión del modo  $\nu_3(E')$  produce que el modo antisimétrico se registre a menores frecuencias. Normalmente, la separación entre los modos escindidos es mayor en complejos que contienen el ligando nitrato didentado, lo que puede servir de criterio para distinguir la forma en que el ligando nitrato se coordina. El modo  $\nu_4(E')$  se escinde también en dos bandas por la coordinación, siendo la magnitud de esta escisión mayor para ligandos nitratos didentados que para monodentados, lo que puede utilizarse asimismo para distinguir entre ambos modos de coordinación. No obstante, dado que la zona del espectro en el que se registran estas bandas suele contener otras debidas a otros ligandos, no siempre es fácil realizar la asignación correcta.

Lever y *col.* [78] propusieron la separación de las bandas de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) en la región de 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  como criterio para distinguir el tipo de ligandos nitrato. De acuerdo con estos autores, si el ion nitrato actúa como monodentado la diferencia entre ambas bandas es del orden de 20-26  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que si lo hace como didentado esta diferencia es mayor que 26  $\text{cm}^{-1}$ .

Si el grupo nitrato actúa como contraión, da lugar a una banda de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) intensa y muy aguda, mientras que si actúa como ligando produce dos bandas de este tipo con una separación mayor para el modo de coordinación didentado que para el monodentado. En general, las intensidades disminuyen en el orden iónico > monodentado > didentado [79].

La región de  $1800\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo del complejo **9** se ha estudiado utilizando pastillas de alta concentración de la muestra, lo que ha permitido revelar la presencia de tres bandas. De ellas, la registrada a  $1768\text{ cm}^{-1}$  es asignable a una banda de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) de un grupo nitrato iónico, que aparece en el espectro del complejo **8** a  $1762\text{ cm}^{-1}$  y se registra para otros nitratos de este tipo entre  $1750\text{ cm}^{-1}$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  [78]. Las bandas observadas a  $1765\text{ cm}^{-1}$  y  $1742\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 21\text{ cm}^{-1}$ ) pueden asignarse a un ligando nitrato monodentado.

En cuanto al modo de vibración  $\nu_1(A_1')[\nu_1(\text{NO})]$  correspondiente al nitrato iónico, aparece a  $1046\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **8**, mientras que en el de **9** lo hace a  $1042\text{ cm}^{-1}$ , pudiendo asignarse la banda registrada a  $1074\text{ cm}^{-1}$  al modo  $\nu_1$  propio del ligando nitrato monodentado. Asimismo, la banda que aparece a  $687\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del primer complejo y la banda de intensidad muy débil detectada a  $663\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del segundo pueden asignarse tentativamente al modo  $\nu_4(E')[\delta(\text{ONO})]$ . En cuanto al modo  $\nu_4$  correspondiente al ligando nitrato monodentado, su escisión conduce a la aparición de dos bandas a  $691\text{ cm}^{-1}$  y  $669\text{ cm}^{-1}$ . Todos estos datos son coherentes con los recogidos para este tipo de vibraciones en la bibliografía [74-78, 80-83].

En lo que se refiere a la zona menos energética del espectro, si se tiene en cuenta que la simetría local de los cationes complejos, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, es  $C_1$  en el primer caso y  $C_1$  en el segundo, cabe esperar la aparición de tres y seis modos de tensión  $\nu(\text{Co-ligando})$  activos en IR, respectivamente, todos ellos de simetría A [17,38]. En este último caso, tres de los modos de vibración esperados proceden del desdoblamiento de dos modos de vibración de tensión de una simetría  $O_h$  inactivos en el infrarrojo, por lo que es esperable que la intensidad de las bandas correspondientes sea baja o bien no se observen [17,38].

En el espectro del primer complejo se observan tres bandas intensificadas respecto al espectro del ligando a  $360$ ,  $277$  y  $234\text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas se puede asignar al modo de vibración de tensión del enlace  $\text{Co-OH}_2$  que se detecta generalmente entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $350\text{ cm}^{-1}$  para acuocomplejos octaédricos de cobalto(II) [3,19,26,38].

Tabla 4.30

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $M(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$  (A) y  $M(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$  (B)

Asignación	Co A	Co B	Ni A	Cu A	Cu B	Zn A	Zn B	Cd A	Cd B
$\nu(\text{H}_2\text{O})$		3425m	3430s	3475m			3400w	3449w	
$\nu(\text{H}_2\text{O})$		3385m		3420m					
$\nu(\text{H}_2\text{O})$		3351m				3366s			
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3251s	3253m	3269s				3210w		
$\nu(\text{CH})$	3150s		3138s	3154m		3150m	3141w	3132w	3145w
$\nu(\text{CH})$	3110s		3111s	3120m	3109w	3110m		3116w	
$\nu(\text{CH})$	3019s	3098m	3030s	3076m		3019m		3094w	
$\nu_a(\text{CH}_3)$		3045m			3086w		3095m		3101w
$\nu_a(\text{CH}_2)$	—		—	3011m		2999m		3048w	
$\nu_a(\text{CH}_2), \nu_a(\text{CH}_3)$		2992m			2995w		2985m		2968w
$\nu_s(\text{CH}_2)$	—		2961m	2961w		2948m		2967w	
$\nu_s(\text{CH}_2), \nu_a(\text{CH}_3)$		2959m			2960w		2949m		2956w
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2933m		2927m	2940w		2928m		2942w	
$\nu_a(\text{CH}_2), \nu_s(\text{CH}_3)$		—			2920w		2924m		2924w
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2868m	2868w	2863m	2885w	2854w	2872m	2860m	2861w	2868w
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3^-)$	1762w	1768w	1774w			1764w 1754w			
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3^-)$ , $(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$							1763w		
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3)_{\text{puente}}$				1794w	1765w				
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								1784w	1793w
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								1764w	1766w
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$		1765w		1747w	1729w				1734w
$(\nu_1+\nu_4)(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$		1742w		1736w	1715w				1716w
$\delta(\text{H}_2\text{O})$							1633s		
$W_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$	1615s	1602s	1626vs	1608s	1604s	1617s	1608s	1627s	1608s
$\nu_n$	1532s	1571s	1537s	1531s	1570s	1534s	1574s	1532s	1574s
$\delta(\text{CH}_2)$	—		1455h	1490w	1502m			—	

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 4.30 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $M(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$  (A) y  $M(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$  (B)

Asignación	Co A	Co B	Ni A	Cu A	Cu B	Zn A	Zn B	Cd A	Cd B
$\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH}_3)$		1459m			1477m		1471s		1464s
$\delta(\text{CH}_2)$	1435s		1436s	1440s		1426s		1432s	
$\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH}_3)$		1440m			1458m		—		
$\nu_n$	1401s		1404s	1402s		1401s			
$\nu_n$ , $\nu(\text{C-CH}_3)$		1417s			1437s				1416s
$\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1385s					1385s			
$\nu_n$ , $\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$ $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ , $\delta(\text{CH}_3)$		1386s					1388s		
$\nu_n$ , $\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$				1385s					
$\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$ , $\delta(\text{CH}_3)$		1367s			1385s		1360s		
$\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								1386s	
$\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{di, mono}}$									1383s
$\nu_n$ , $\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{di, mono}}$									1358s
$\nu_n$ , $\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{puente}}$				1327s	1357h				
$\nu_n$ , $\nu_3(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								1358s	
$\nu_n$ , $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1358s		1363s			1358s			
$\nu(\text{C-CH}_3)$		1322m							1325s
$\omega(\text{CH}_2)$	1316s 1302s	1298m	1318w 1302s	1315s	1290s	1316s 1304s	1304s	1318m 1296m	1309s 1290s
$\omega(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{N-R})$	1271m	1259w	1268w 1255m	1268s 1255h	1275s	1271m	1257m	1264w	1257m
$\tau(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH})$	1216m		1228w 1217w	1223m					
$\tau(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{N-N})$		1202w	1202w	1205m			1201m	1208w	1192m
$\tau(\text{CH}_2)$	1158w	1176w	1163w		1169m	1158w	1176m	1153w	1161m
$\delta(\text{CH})$	1112m	1126m	1124s	1127m	1136m	1113m	1132s	1112w	1122s
$\nu_1(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$ , $\rho(\text{CH}_3)$		1074m					1074s		1061s
$\nu_1(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								1045s	1036s

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 4.30 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $M(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$  (A) y  $M(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$  (B)

Asignación	Co A	Co B	Ni A	Cu A	Cu B	Zn A	Zn B	Cd A	Cd B
$\rho(\text{CH}_3)$					1084m				
$\nu_1(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$				1062s					
$\rho(\text{CH}_2)$	1056s		1059s	1051s	1053m	1057s			
$\nu_1(\text{NO}_3^-), \rho(\text{CH}_2)$		1042m					1045s		
$\nu_1(\text{NO}_3^-), \delta(\text{CH})$	1046s					1048s			
$\delta\text{n}$		—		1016h	1016m		1010s		
$W_2, \rho(\text{CH}_2), \nu\text{n}$	1001s		1005s	1008s		999s		993m	991h
$W_2, \rho(\text{CH}_2)$		982m			987m		983s		980m
$\nu\text{n}, \rho(\text{CH}_3)$		969w			972m		968s		964m
$\nu\text{n}$	950m		948h	957m		950m			
$\delta\text{n}$		947w		938m			948m	930m	
$W_3$	934m 905m	907w	938m 902m	900m	948h	932m 905m	931m	904m	
$\gamma(\text{CH})$	873w		879w	863h	856w	875w	866w		858w
$\rho(\text{H}_2\text{O})$	838h	839w					843s		
$\nu_2(\text{NO}_3^-)$	828m	830w	791s			828m			
$\nu_2(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$		821w		830m	825m				833w
$\nu_2(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								834w	
$\nu_2(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								821w	
$\nu_2(\text{NO}_3^-), \nu_2(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$							825m		
$W_4$	769m	750w	774m	772m	802m	769m	800w	774m	816m
$W_5$	720w	727w		711w	750m	719w	748w		
$\delta\text{n}, \nu_4(\text{NO}_3^-)$	687m		692m			686m			
$W_5, \nu_4(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								732w	744m
$\nu_4(\text{NO}_3)_{\text{di}}$								690w	686m
$\nu_4(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$		691w		688w	712w		690w		
$\nu_4(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$		669w		670w	649w				669w

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 4.30 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $M(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$  (A) y  $M(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$  (B)

Asignación	Co A	Co B	Ni A	Cu A	Cu B	Zn A	Zn B	Cd A	Cd B
$\nu_4(\text{NO}_3^-)$		663vw	669w						
$W_6, \tau_n$	655w	631w	650m	647w	654w	651w	659w	647w	
$W_6, \nu_4(\text{NO}_3)_{\text{mono}}$									659w
$\tau_n, \gamma(\text{C-CH}_3)$		623w			625w		629w		632vw
$W_8$	609m	592w	610s	608m	588m	609m	588m	608m	588m
$W_7$	564w	551w	573m	572w	509m	562w	503w	581w	574h
$\Gamma_1$	420w	420w	446w	420w	409m	418w	490w	433w	497w
$\nu(\text{M-OH}_2)$	360w	399w	354w			301w	400w		
$\nu(\text{M-ONO}_2)$		287w		386w 312w	338w 311w			219w 211w	212w 195w
$\nu(\text{M-N}_{\text{pirazol}})$	277w	268w 249w	290w	280w	296w	245w	266w 257w	280w	271w
$\nu(\text{M-N}_{\text{tiazolina}})$	234w	236w 209w	227w	211w	237w	234w 222w	223w 206w	234w	230w

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

La segunda es atribuible a  $\nu(\text{Co-N}_{\text{pirazol}})$ , de acuerdo con la bibliografía consultada [43,44,47,48], mientras que la banda registrada a  $234 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir tentativamente a  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$  [49-52].

En lo referente al segundo complejo, su espectro en la región del IR lejano muestra seis bandas respecto al ligando libre de las que la registrada a  $399 \text{ cm}^{-1}$  es asignable al modo de vibración  $\nu(\text{Co-OH}_2)$ . Asimismo, la banda a  $287 \text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a  $\nu(\text{Co-ONO}_2)$ , de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía para este tipo de enlace [3,19,84,85]. Por otro lado, las bandas que se observan a  $268 \text{ cm}^{-1}$  y  $249 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{Co-N}_{\text{pirazol}})$  [45,47], mientras que las registradas a  $236 \text{ cm}^{-1}$  y  $209 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a  $\nu(\text{Co-N}_{\text{tiazolina}})$ , según los datos bibliográficos [49-52].

**4.3. Bibliografía**

- [1] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 389-397.
- [2] M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahinos, F. Luna-Giles, F. J. Barros-García, *Polyhedron* **26** (2007) 5210-5218.
- [3] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M. M. Pacheco-Rodríguez, E. Viñuelas-Zahinos, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2** (2004) 307-316.
- [4] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354-1358.
- [5] B. Brewer, N. R. Brooks, A. G. Sykes, *J. Chem. Cryst.* **33** (2003) 663-668.
- [6] J. -C. Hierso, D. D. Ellis, A. L. Spek, E. Bowman, J. Reedijk, *Chem. Commun.* (2000) 1359-1360.
- [7] A. Albert, F. Hernández Cano en “Cristalografía” (coord. F. Hernández Cano, C. Foces-Foces, M. Martínez Ripoll). Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (1995).
- [8] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885-3896.
- [9] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 380-388.
- [10] D. Sutton, “Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición”. Reverté, Barcelona (1975).
- [11] A. B. P. Lever, “Inorganic Electronic Spectroscopy”. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).
- [12] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 753-766.
- [13] D. K. Rastogi, K. C. Sharma, S. K. Dua, M. P. Teotia, *J. Nucl. Inorg. Chem.* **37** (1975) 685-693.
- [14] F. A. Cotton, M. Goodgame, D. M. L. Goodgame, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4690-4699.
- [15] F. A. Cotton, O. D. Fault, D. M. L. Goodgame, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1780-1785.
- [16] R. L. Carlin, *Transition Met. Chem.* **1** (1965) 1-32.

- [17] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. R. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method". Wiley & Sons, New York (1972)
- [18] O. Bostrup, C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1223-1231.
- [19] R. Battistuzzi, *Polyhedron* **4** (1985) 933-941.
- [20] G. Kanagaraj, G.N. Rao, *Polyhedron* **12** (1993) 383-387.
- [21] E. König, *Struct. Bonding* **9** (1971) 175-212.
- [22] J.A. Weaver, P. Hambright, P.T. Talbert, E. Kang, A.N. Thorpe, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 268-273.
- [23] E. Viñuelas-Zahínos, M.A. Maldonado-Rogado, F. Luna-Giles, F.J. Barros-García, *Polyhedron* **27** (2008) 879-886.
- [24] A. B. P. Lever, D. Ogden, *J. Chem. Soc.* (1967) 2041-2048.
- [25] J. Dillen, T. H. Lenstra, J. G. Haasnoot, J. Reedjik, *Polyhedron* **2** (1983) 195-201.
- [26] G. Alzuet, S. Ferrer, J. Borrás, *Polyhedron* **11** (1992) 2849-2856.
- [27] C.K. Jørgensen, "Modern Aspects of Ligand Field Theory". North-Holland, London (1971).
- [28] N. S. Gill, R. S. Nyholm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18** (1961) 88-97.
- [29] M. A. Bañares, A. Angoso, J. L. Manzano, E. Rodríguez, *Transition Met. Chem.* **12** (1987) 149-152.
- [30] M. A. Bañares, A. Angoso, E. Rodríguez, *Polyhedron* **3** (1984) 363-364.
- [31] L. Sacconi, *Transition Met. Chem.* **4** (1968) 199-298.
- [32] C.K. Jørgensen, *Progr. Inorg. Chem.* **4** (1963) 73-124.
- [33] R. L. Carlin, A. J. Van Duyneveldt, "Magnetic Properties of Transition Metal Compounds". Springer-Verlag, New York (1977).
- [34] B. N. Figgis, J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.* **6** (1964) 37-239.
- [35] F. A. Cotton, R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2986-2991.
- [36] B. N. Figgis, *Trans. Faraday Soc.* **56** (1960) 1553-1558.
- [37] J. Ribas Gispert, "Química de Coordinación". Ediciones Omega, Barcelona (2000).

- [38] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons, 3ª edición, New York (1978).
- [39] K. Burger, "Coordination Chemistry: Experimental Methods". London Butterworths, London (1973).
- [40] K. Ichida, Y. Kuroda, D. Nakamura, M. Kubo, *Spectrochim. Acta Part A* **28** (1972) 2433-2441.
- [41] D. M. Adams, P. J. Lock, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 2801-2806.
- [42] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, *Polyhedron* **20** (2001) 3315-3319.
- [43] A. Chadgan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, *Polyhedron* **19** (2000) 855-862.
- [44] M. Goldstein, W. D. Unsworth, *Spectrochim. Acta Part A* **28** (1972) 1297-1304.
- [45] D. Nemcsok, A. Kovács, K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, *Chemical Physics* **328** (2006) 85-92.
- [46] E. R. Acuña-Cueva, R. Faure, N. A. Illán-Cabeza, S. B. Jiménez-Pulido, M. N. Moreno-Carretero, M. Quirós-Olozábal, *Inorg. Chim. Acta* **351** (2003) 356-362.
- [47] M. Hvastijová, R. Boča, J. Kohout, L. Jäger, I. Císařová, J. Kožíšek, *Inorg. Chim. Acta* **343** (2003) 217-223.
- [48] J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* (1969) 517-522.
- [49] Y. J. Weaver, J. A. Weaver, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1309-1310.
- [50] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. M. Pizarro-Galán, C. Valenzuela-Calahorro, *Polyhedron* **16** (1997) 1137-1142.
- [51] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, *Polyhedron* **20** (2001) 3315-3319.
- [52] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, E. Viñuelas-Zahinos, *Polyhedron* **24** (2005) 129-136.
- [53] E. J. Duff, M. N. Hughes, K. J. Rutt, *J. Chem. Soc.* (1969) 2101-2105.
- [54] C. E. Taylor, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 368-372.

- [55] W. J. Eilbeck, F. Holmes, C. E. Taylor, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 1189-1194.
- [56] W. J. Eilbeck, F. Holmes, C. E. Taylor, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 128-132.
- [57] J.R. Allan, M.J. Pendrowski, D.L. Gerrard, H.J. Bowley, *Thermochimica Acta* **115** (1987) 21-30.
- [58] W. L. Driessen, R. M. de Vos, A. Etz, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **235** (1995) 127-133.
- [59] M. Goldstein, W. D. Unsworth, *Inorg. Chim. Acta* **4** (1970) 342-346.
- [60] H. G. M. Edwards, L. A. Woodward, M. J. Gall, M. J. Ware, *Spectrochim. Acta Part A* **26** (1970) 287-290.
- [61] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>a</sup> edición (the “Gold Book”). Compiled by A.D. McNaught & A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [62] L. Katzin, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 467-472.
- [63] A. B. Blake, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 5-10.
- [64] J. R. Partington, “Química General e Inorgánica para Estudiantes Universitarios”, 4<sup>a</sup> edición. Dossat, Madrid (1962).
- [65] J. H. Gladstone, *Q. J. Chem. Soc.* **10** (1858) 79-91.
- [66] O. R. Howell, *J. Chem. Soc.* (1927) 2843-2850.
- [67] F. G. Donan, H. Bassett, *J. Chem. Soc., Trans* **81** (1902) 939-956.
- [68] H. Bassett, H. H. Croucher, *J. Chem. Soc.* (1930) 1784-1819.
- [69] E. G. V. Percival, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* (1929) 1505-1512.
- [70] H. M. Powell, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* (1935) 359-362.
- [71] J. M. Grevy, F. Tellez, S. Bernes, H. Noth, R. Contreras, N. Barba-Behrens, *Inorg. Chim. Acta* **339** (2002) 532-542.
- [72] K. K. Mothilal, C. Karunakaran, A. Rajandran, R. Murugeran, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 322-332.
- [73] E.M. Larsen, “Elementos de Transición”. Reverté, Barcelona (1972).
- [74] C. Preti, G. Tosi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 685-689.

- [75] A.C. Fabretti, G. Peyronel, G.C. Franchini, *Inorg. Chim. Acta* **35** (1979) 49-56.
- [76] J.R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds". Plenum Press, New York (1971).
- [77] C. C. Addison, D. Sutton, *Progr. Inorg. Chem.* **8** (1967) 195-286.
- [78] A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 1957-1964.
- [79] N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 804-809.
- [80] G.J. Kleywegt, W.G.R. Wiesmeijer, G.J. Van-Driel, W.L. Driessen, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 2177-2184.
- [81] J. W. F. M. Schoonhoven, W.L. Driessen, J. Reedijk, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1053-1058.
- [82] N. Zotov, K. Petrov, M. Dimitrova-Pankovas, *J. Phys. Chem. Solids* **51** (1990) 1199-1205.
- [83] N. K. Dutt, N. C. Chakder, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 393-403.
- [84] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. Luna-Giles, M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahinos, *Polyhedron* **25** (2006) 52-60.
- [85] A. Chadgan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, *Polyhedron* **19** (2000) 855-862.

## **Capítulo V**

# **ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Ni(II)/PiTn**

## CAPÍTULO V. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Ni(II)/PiTn

### 5.1. Sistema NiCl<sub>2</sub>/PiTn

#### 5.1.1. Análisis elemental

La reacción de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en etanol del 96 % ha permitido aislar una fase sólida cristalina de color azul. Los resultados del análisis elemental de esta fase sólida, que se muestran en la Tabla 5.1, son coherentes con la fórmula empírica C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>NiN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Tabla 5.1

*Análisis elemental de la fase sólida obtenida en el sistema NiCl<sub>2</sub>(II)/PiTn*

		%C	%H	%N	%S
NiCl <sub>2</sub> /PiTn C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	30.53	3.84	17.80	13.58
	Encontrado	30.43	3.76	17.53	13.23

#### 5.1.2. Difracción de rayos X de monocristal

El tamaño, la forma y la calidad óptica de los cristales constituyentes de la fase sólida han permitido su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5.2 se indican los datos característicos del cristal examinado, así como las condiciones del barrido efectuado y los parámetros cristalográficos de acuerdo obtenidos después del último ciclo de refinamiento.

La estructura se ha resuelto por métodos directos y subsecuentes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos distintos al de hidrógeno se refinaron utilizando parámetros anisotrópicos de temperatura. Los átomos de hidrógeno heterocíclicos fueron añadidos teóricamente con factores isotrópicos de temperatura, U<sub>iso</sub>, derivados de los valores U<sub>eq</sub> del correspondiente átomo de carbono al que estaban unidos, mientras que los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua fueron detectados por síntesis de diferencias de Fourier e incluidos en los cálculos con un factor isotrópico de

temperatura común a todos ellos. Las coordenadas fraccionarias de los átomos de la subunidad asimétrica y los correspondientes coeficientes de desplazamiento térmico se muestran en el Apéndice I.

En la Figura 5.1 se muestra la representación de la estructura del complejo con elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50 %, mientras que la Tabla 5.3 recoge las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Como se puede observar en la Figura 5.1, en la molécula del complejo el átomo central se encuentra coordinado a dos ligandos cloro, a dos nitrógenos tiazolínicos y a dos nitrógenos pirazólicos de dos ligandos PiTn, los cuales se comportan como didentados. El poliedro de coordinación puede describirse como un octaedro distorsionado, dado que los ángulos alrededor del átomo de níquel difieren del valor ideal de  $90^\circ$ , estando todos ellos comprendidos entre  $78.9(1)^\circ$  y  $101.1(1)^\circ$ .

Como se puede observar en la Figura 5.1, en la molécula del complejo el átomo central se encuentra coordinado a dos ligandos cloro, a dos nitrógenos tiazolínicos y a dos nitrógenos pirazólicos de dos ligandos PiTn, los cuales se comportan como didentados. El poliedro de coordinación puede describirse como un octaedro distorsionado, dado que los ángulos alrededor del átomo de níquel difieren del valor ideal de  $90^\circ$ , estando todos ellos comprendidos entre  $78.9(1)^\circ$  y  $101.1(1)^\circ$ .

La distancia de enlace [Ni-Cl =  $2.458(1)$  Å] es comparable con el valor  $2.448(1)$  Å obtenido como promedio de 65 clorocomplejos hexacoordinados de níquel con el grupo cromóforo  $\text{NiN}_4\text{Cl}_2$  encontrados en la base de datos cristalográficos de Cambridge [Cambridge Structural Database (CSD)] [1]. De forma similar a lo observado en el complejo  $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anteriormente estudiado, las distancias entre el átomo metálico y los nitrógenos tiazolínico [Ni-N(1) =  $2.056(2)$  Å] y pirazólico [Ni-N(3) =  $2.109(2)$  Å] son similares a los valores recogidos como promedios en la base de datos CSD para complejos de Ni(II) con este tipo de uniones:  $2.053(14)$  Å para 10 complejos de níquel con enlaces Ni-N<sub>tiazolina</sub> y  $2.091(3)$  Å en el caso de 60 compuestos hexacoordinados en los que el Ni(II) está unido a uno o más átomos de nitrógeno procedentes de anillos de pirazol.

Tabla 5.2

*Datos del cristal, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[\text{NiCl}_2(\text{PiTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**10**)*

Forma del cristal	Prisma
Tamaño (mm)	0.33 x 0.29 x 0.20
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	7.146(1)
b (Å)	7.781(1)
c (Å)	8.485(1)
$\alpha$ (°)	99.33(1)
$\beta$ (°)	94.19(1)
$\gamma$ (°)	92.09(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	463.7(1)
Z	1
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.69
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.579
F (000)	242
Intervalo $\theta$	2.4-28.3
Intervalo de índices de Miller	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 11$
Reflexiones independientes	2278
Reflexiones observadas	2004 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	123
R	0.0342
Rw	0.0998
W	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0559P)^2 + 0.2877P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
GooF	1.073
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.509, -0.646

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

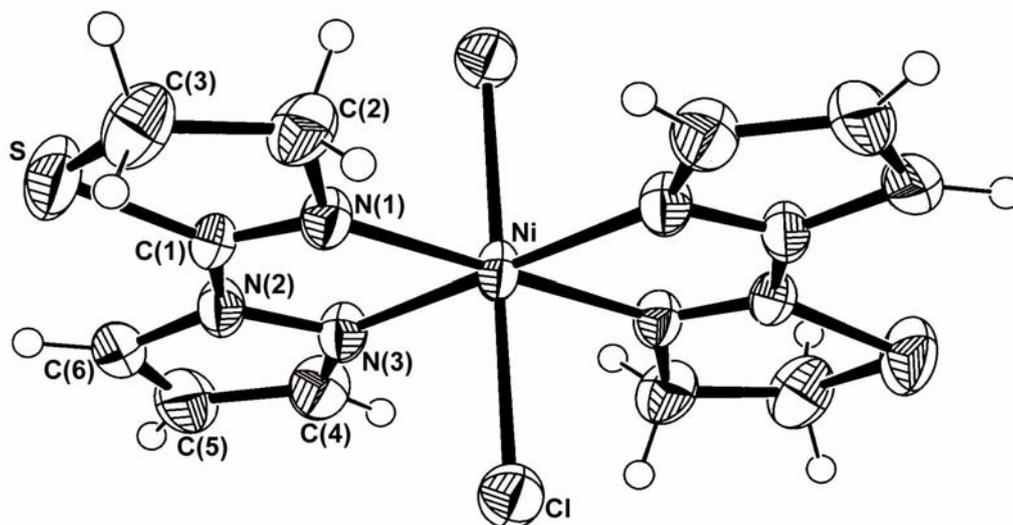
Figura 5.1. Estructura molecular de  $[NiCl_2(PiTn)_2] \cdot 2H_2O$  (**10**)

Tabla 5.3

Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de **10**

Ni-Cl	2.458(1)	Ni-N(1)	2.056(2)
Ni-N(3)	2.109(2)	N(1)-C(1)	1.279(3)
C(1)-N(2)	1.390(3)	N(2)-N(3)	1.354(3)
N(1)-Ni-N(3)	78.9(1)	N(2)-N(3)-Ni	110.0(1)
N(3)-N(2)-C(1)	117.7(2)	N(1)-C(1)-N(2)	119.2(2)
C(1)-N(1)-Ni	113.7(2)	N(1)-Ni-Cl	87.3(1)
N(1)-Ni-N(3a)	101.1(1)	N(3)-Ni-Cl	90.8(1)
N(1)-Ni-Cl(a)	92.7(1)	N(3)-Ni-Cl(a)	89.2(1)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
O(W)-(H1W)...Cl	$x, y, z$	3.227(3)	172.4(2.4)
O(W)-H(2W)...Cl	$-x+1, -y+1, -z+1$	3.290(2)	172.8(1.9)

El anillo quelato es esencialmente plano, la máxima desviación respecto al correspondiente plano medio se produce para C(1) [0.044 Å].

Asimismo, la mayor diferencia respecto del ligando libre reside en el giro del anillo de tiazolina en torno al enlace N(2)-C(1), lo que permite que N(1) actúe también como donador de electrones en el enlace coordinado. Así, el ángulo de torsión N(1)-C(1)-N(2)-N(3), [-6.6(3)°] es muy diferente al hallado en PiTn [176.4(2)°].

En lo que respecta al anillo de 2-tiazolina, los parámetros de pliegue, calculados de acuerdo con Cremer y Pople [2], son  $q = 0.215$  Å y  $\phi = 60.9^\circ$ . Estos datos indican que este heterociclo presenta una conformación intermedia entre semisilla y sobre, con los átomos C(2) y C(3) desviados -0.052 Å y 0.297 Å, respectivamente, del plano formado por S(1)-C(1)-N(1). Por otra parte, el heterociclo de pirazol es prácticamente plano como cabe esperar de su aromaticidad, con una desviación máxima con respecto a los planos de mínimos cuadrados de 0.010 Å para C(5).

El empaquetamiento cristalino está condicionado por una amplia red de enlaces de hidrógeno en la que los ligandos cloro actúan como aceptores de hidrógeno y las moléculas de agua de cristalización intervienen como dadores de hidrógeno. En la Tabla 5.3 se indican los principales parámetros geométricos correspondientes a estas uniones. Un esquema de las mismas aparece representado en la Figura 5.2.

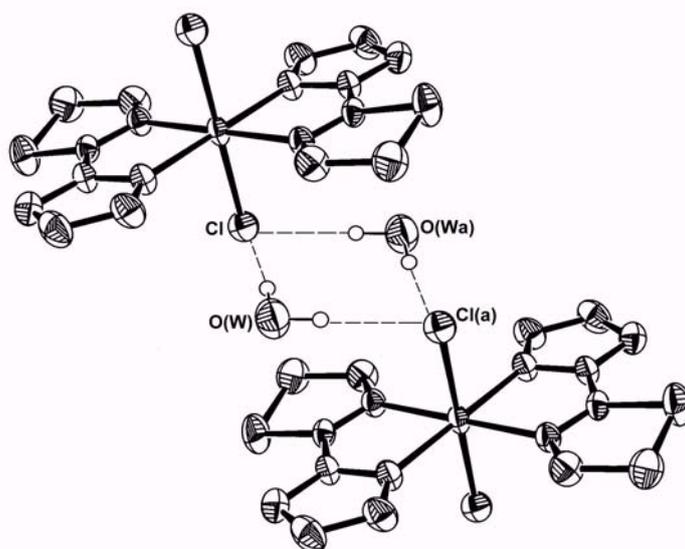
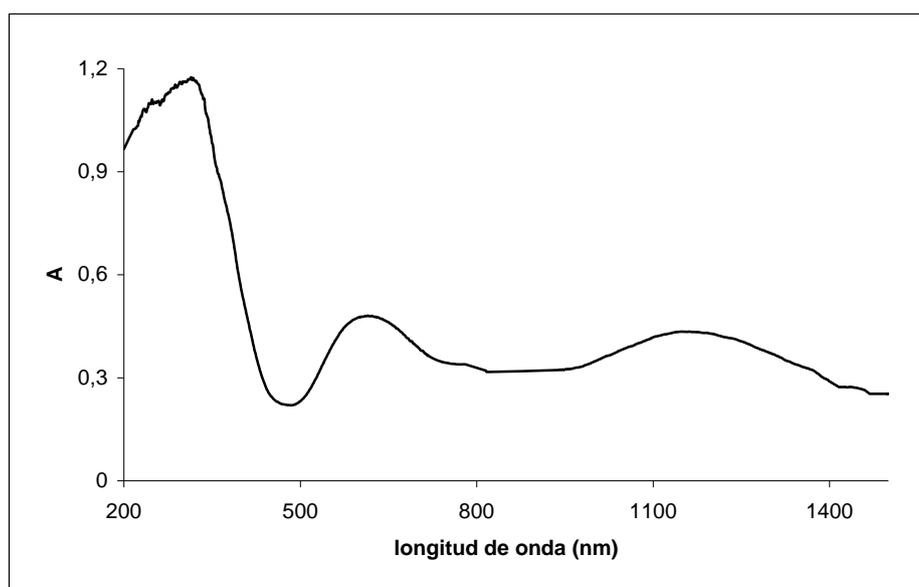


Figura 5.2. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de **10**

5.1.3. Espectroscopia electrónica

El espectro electrónico de **10** en fase sólida se muestra en la Figura 5.3. Como puede apreciarse en la misma, este complejo presenta tres zonas masivas de absorción en el intervalo de longitudes de onda registrado. La primera de ellas está formada por una banda ancha centrada a 1151 nm ( $8690\text{ cm}^{-1}$ ). La segunda consiste en una banda con un máximo a 615 nm ( $16260\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que la tercera está constituida por un hombro a 363 nm ( $27550\text{ cm}^{-1}$ ) y un máximo de gran intensidad a 320 nm ( $31250\text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro a 254 nm ( $39370\text{ cm}^{-1}$ ). Estas dos últimas bandas pueden ser asignadas, por su posición e intensidad, a bandas de transferencia de carga, mientras que el resto de las absorciones registradas son asignables a transiciones d-d.

Figura 5.3. *Espectro electrónico de 10*

El ion  $\text{Ni}^{2+}$  presenta una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^8$ , lo que da lugar a los términos espectrales  $^3F$ ,  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1G$ ,  $^1S$ . En presencia de un campo octaédrico regular de ligandos, con una simetría molecular  $O_h$ , estos términos se desdoblan para dar lugar a los niveles de energía que se muestran en la Tabla 5.4 [3,4].

Tabla 5.4

*Desdoblamiento de los niveles de energía para el ion Ni(II) en campos de simetría  $O_h$  y  $C_i$*

Ion libre	$O_h$	$C_i$
$^1S$	$^1A_{1g}(S)$	$^1A_g(S)$
$^1G$	$^1T_{2g}(G)$	$3\ ^1A_g(G)$
	$^1E_g(G)$	$2\ ^1A_g(G)$
	$^1T_{1g}(G)$	$3\ ^1A_g(G)$
	$^1A_{1g}(G)$	$^1A_g(G)$
$^1D$	$^1T_{2g}(D)$	$3\ ^1A_g(D)$
	$^1E_g(D)$	$2\ ^1A_g(D)$
$^3P$	$^3T_{1g}(P)$	$3\ ^3A_g(P)$
$^3F$	$^3T_{1g}(F)$	$3\ ^3A_g(F)$
	$^3T_{2g}(F)$	$3\ ^3A_g(F)$
	$^3A_{2g}(F)$	$3\ ^3A_g(F)$

A partir del correspondiente diagrama de Tanabe-Sugano, se deduce que en los espectros electrónicos de complejos octaédricos de Ni(II) se pueden observar tres bandas permitidas por el espín:

$$v_1 [^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)]$$

$$v_2 [^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)]$$

$$v_3 [^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}(F)]$$

Además, en determinadas ocasiones, se pueden observar otras dos bandas correspondientes a transiciones prohibidas por el espín y, por tanto, menos intensas:

$$[^1E_g(D) \leftarrow ^3A_{2g}(F)]$$

$$[^1T_{2g}(D) \leftarrow ^3A_{2g}(F)]$$

La primera transición permitida por el espín aparece normalmente en el rango  $5000-12000\text{ cm}^{-1}$ ; la banda  $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$  se detecta en la zona  $12000-19000\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda correspondiente a la transición  $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$  se registra entre

20000 y 29000  $\text{cm}^{-1}$  [5]. Asimismo, el cociente  $\nu_2/\nu_1$  se encuentra normalmente entre 1.5 y 1.7 [6].

A pesar de ello, no siempre es fácil asignar las bandas registradas en los espectros a las transiciones mencionadas debido a los siguientes motivos [7]:

- En los espectros de complejos de campo débil, la banda  $\nu_1$  aparece a número de ondas correspondiente a la zona de infrarrojo próximo, por lo que la determinación del valor real del número de ondas presenta el inconveniente de la contribución energética de las vibraciones de los ligandos.
- Cuando los ligandos crean un campo fuerte, la banda correspondiente a  $\nu_3$  se sitúa en la zona del ultravioleta y puede ser oscurecida por bandas de transferencia de carga que, al estar permitidas por la regla de Laporte, son mucho más intensas.
- En los espectros de los complejos en los que el valor  $Dq/B$  es próximo a la unidad, la cercanía de los niveles  ${}^3T_{1g}(F)$  y  ${}^1E_g(D)$  puede producir el acoplamiento de los mismos, lo que provoca que la transición prohibida aumente en intensidad, registrándose un desdoblamiento de la banda  $\nu_2$ .
- Si el valor  $Dq/B$  es próximo a 1.80, puede observarse en la banda  $\nu_1$  un desdoblamiento análogo al anterior debido a la energía similar que presentan los niveles  ${}^3T_{2g}(F)$  y  ${}^1E_g(D)$ .

A estos inconvenientes en la interpretación de los espectros pueden añadirse otros, derivados en la mayor parte de los casos de la disminución de la simetría de la molécula respecto de la simetría octaédrica ideal  $O_h$ . En efecto, una molécula real, con una geometría octaédrica distorsionada, poseerá una simetría que corresponda a un grupo puntual distinto a  $O_h$ , pero que será un subgrupo del mismo. Este hecho provoca, en general, un desdoblamiento de los niveles energéticos, y, por lo tanto, la aparición en el espectro de un número más elevado de bandas.

En el caso del complejo objeto de estudio, la difracción de rayos X indica que la molécula presenta una simetría local  $C_i$ . Para este tipo de simetría, los desdoblamientos energéticos a partir de los niveles del ion libre se producirían tal como se recoge en la

Tabla 5.4. De acuerdo con ello, cabría esperar la presencia en el espectro de nueve bandas permitidas, a las que habría que sumar las producidas por el desdoblamiento espín-órbita y aquellas que, aún siendo prohibidas por la regla del espín, tuvieran una intensidad suficiente como para ser detectadas.

Como se puede observar en la Figura 5.3, el número de bandas registradas en el espectro de este complejo es superior a las tres bandas permitidas para una simetría  $O_h$  e inferior a las nueve bandas permitidas para una simetría  $C_i$ . No obstante, el espectro retiene, en buena medida, la forma encontrada para los complejos de Ni(II) que presentan simetría octaédrica, lo que es común para otros complejos de simetría pseudooctaédrica [6] y constituye un buen ejemplo de la validez de la regla del ambiente promedio [8]. De acuerdo con esto, el espectro del complejo se ha interpretado como si la geometría fuera octaédrica perfecta, lo que ha conducido a las asignaciones que se indican en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5

*Posición y asignación de las bandas registradas en el espectro electrónico de 10*

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
8690	$\nu_1 [{}^3T_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})]$
16260	$\nu_2 [{}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})]$
27550	$\nu_3 [{}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})]$

En un complejo  $d^8$  con simetría  $O_h$ , la posición de las tres bandas permitidas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$  está relacionada con el desdoblamiento del campo,  $10 Dq$ , y el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah,  $B$ , a través de las ecuaciones:

$$\nu_1 = 10Dq \quad [5.1]$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2}(15B + 30Dq) - \frac{1}{2}[(15B - 10Dq)^2 + 12B \times 10Dq]^{1/2} \quad [5.2]$$

$$\nu_3 = \frac{1}{2}(15B + 30Dq) + \frac{1}{2}[(15B - 10Dq)^2 + 12B \times 10Dq]^{1/2} \quad [5.3]$$

Según la ecuación [5.1], el valor de  $10 Dq$  viene dado por la posición de  $\nu_1$ . El valor del parámetro  $B$  puede determinarse mediante las ecuaciones propuestas por König [9], de las que se ha elegido la obtenida al sustituir [5.1] en la ecuación resultante de restar [5.2] y [5.3], donde sólo el valor positivo de  $B$  tiene sentido físico:

$$B = \frac{3\nu_1 \pm [25(\nu_3 - \nu_2)^2 - 16\nu_1^2]^{1/2}}{75} \quad [5.4]$$

Sustituyendo  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$  en las ecuaciones [5.1] y [5.4] se obtienen los siguientes valores para la escisión de campo  $10 Dq$  y para el parámetro de repulsión interelectrónica o parámetro de Racah,  $B$ :

$$10 Dq = 8690 \text{ cm}^{-1} \text{ y } B = 940 \text{ cm}^{-1}$$

Como se puede constatar en la Tabla 5.6 [10-13], los valores obtenidos para los parámetros  $10 Dq$  y  $B$  son comparables con los de complejos octaédricos de Ni(II) con grupo cromóforo  $\text{NiCl}_2\text{N}_4$ . Este rango varía entre  $6400$  y  $12700 \text{ cm}^{-1}$  para  $10 Dq$  mientras que el parámetro de Racah toma siempre valores menores que  $1041 \text{ cm}^{-1}$ , valor para el ion libre [3].

Tabla 5.6

*Datos del espectro electrónico y parámetros derivados de la estructura electrónica para complejos octaédricos de Ni(II) con grupo cromóforo  $\text{NiCl}_2\text{N}_4$*

	$\nu_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\beta$	$10Dq$
$[\text{NiCl}_2(\text{Py})_4]$	10350	16290	21770	780	0.75	10350
$[\text{NiCl}_2(\text{Pz})_4]$	9280	14930	26500	960	0.92	9280
$[\text{NiCl}_2(\text{ATH})_2]$	10331	16474	—	834	0.80	10331
$[\text{NiCl}_2(5\text{-Mepz})_4]$	9890	15370	26460	910	0.87	9890

ATH: (2-acetil-2-tiazolina)hidrazona

El parámetro nefelauxético  $\beta$ , que depende de la posición del ligando en la serie nefelauxética, varía entre 0.7 y 0.9 [6]. En nuestro caso, se ha calculado mediante la ecuación [4.6] obteniéndose un valor de 0.9.

Por último, se ha calculado la carga efectiva del catión a partir de la expresión [4.7] teniendo en cuenta que se trata de un  $d^8$ , obteniéndose un valor de  $Z = 1.9$ .

5.1.4. Estudio del comportamiento magnético

A partir del valor de  $\chi_M$  obtenido a 293 K ( $4.45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) y teniendo en cuenta el diamagnetismo de los átomos constituyentes mediante las constantes de Pascal así como el paramagnetismo independiente de la temperatura, se ha calculado el momento magnético efectivo, de acuerdo con la expresión [4.13] [14]. La contribución del paramagnetismo independiente de la temperatura (T.I.P.) se ha obtenido a partir del parámetro de escisión de campo mediante la ecuación de Figgis [4.18] [15], obteniéndose un valor de  $240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . El valor de  $\mu_{ef}$  así obtenido es de 3.23 B.M. Este valor se encuentra dentro del rango [2.9-3.3 B.M.] característico de complejos de Ni(II) en los que el ion central está coordinado octaédricamente [7] y es superior al momento de “sólo espín”,  $\mu_s$ , que para dos electrones desapareados toma el valor de 2.83 B.M.

La obtención de momentos magnéticos efectivos mayores a los correspondientes a  $\mu_s$  es muy frecuente en los complejos de Ni(II) magnéticamente diluidos. Esto puede deberse, bien a que el estado fundamental está degenerado y, por lo tanto, la contribución orbital no puede ser despreciada, o bien al acoplamiento espín-órbita debido al efecto de mezcla del estado fundamental con estados excitados que poseen la misma multiplicidad de espín [7]. Si suponemos que la distorsión respecto a la simetría octaédrica en el complejo **10** es pequeña, el estado fundamental [ $^3A_{2g}(F)$ ] no está degenerado y sólo el segundo de los factores antes mencionado podría ser el causante del aumento de  $\mu_{ef}$ . En este caso, el momento magnético efectivo suele responder a la expresión [5.5] [16]. Sustituyendo en la misma los valores de  $\mu_{ef}$ ,  $\mu_s$  y  $10 Dq$ , se obtiene para la constante de acoplamiento espín-órbita,  $\lambda$ , un valor de  $-272 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\mu_{ef} = \mu_s \left( 1 - \frac{4\lambda}{10Dq} \right) \quad [5.5]$$

5.1.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro IR del complejo **10** en el intervalo  $4000\text{-}370 \text{ cm}^{-1}$  se muestra en las Figura 5.4, mientras que el intervalo  $500\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  aparece recogido en la Figura 5.5. Las principales bandas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 5.7.

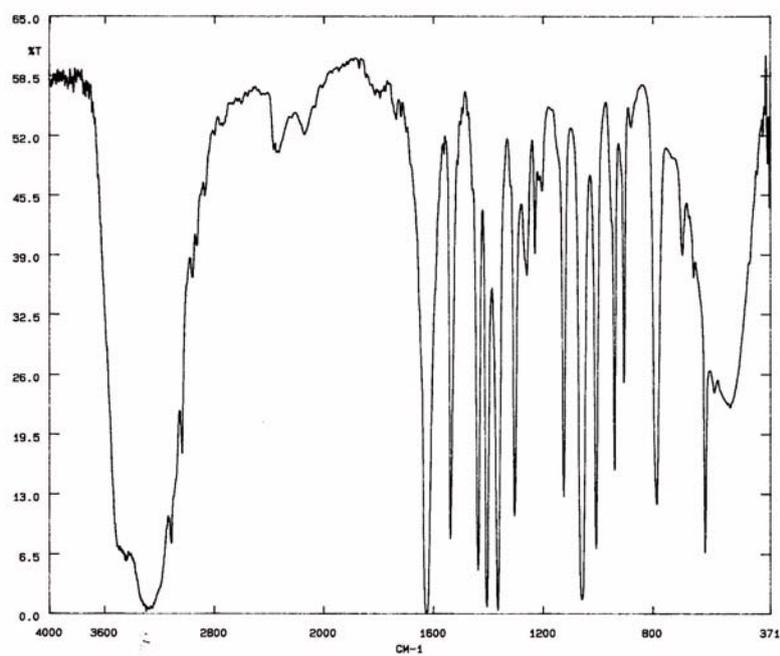


Figura 5.4. Espectro IR de **10** en la zona 4000-370  $\text{cm}^{-1}$

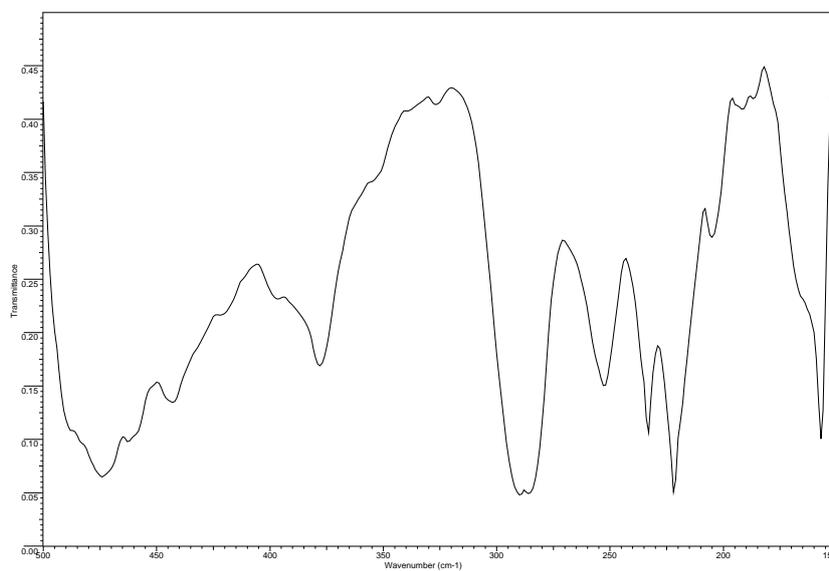


Figura 5.5. Espectro IR de **10** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

Tabla 5.7

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$  (A) y  $\text{MCl}_2/\text{DMPiTn}$  (B)

Asignación	Ni A	Cu A	Cu B	Zn A	Zn B	Cd A	Cd B
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3439s	3446m	3435m	3436w		3436w	
$\nu(\text{H}_2\text{O})$					3336w		
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3294s	3229w		3237w	3217w	3239w	
$\nu(\text{CH})$		3099m	3136w	3140w	3145w	3132w	3146w
$\nu(\text{CH})$	3109s	3076m		3109s		3086m	
$\nu(\text{CH})$	3031s	3031m		3034m		3049w	
$\nu_a(\text{CH}_3)$			3086s		3099m		3109w
$\nu_a(\text{CH}_2)$	—	3004m		2991w		2978h	
$\nu_a(\text{CH}_2), \nu_a(\text{CH}_3)$			2981w		2991w		2989w
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2959m	2950w		2942w		2947w	
$\nu_s(\text{CH}_2), \nu_a(\text{CH}_3)$			2950w		2962w		2935w
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2926m	2908w		2916w		2933h	
$\nu_a(\text{CH}_2), \nu_s(\text{CH}_3)$			2927w		2924m		2923w
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2867w	2881w	2868vw	2856w	2860w	2873w	2860w
$\delta(\text{H}_2\text{O})$							
$\text{W}_1[\nu(\text{C}=\text{N})]$	1625vs	1621vs	1608vs	1621vs	1612s	1626vs	1608vs
$\nu_n[\nu(\text{C}=\text{N})]$	1537s	1524s	1570s	1534s 1523s	1574s	1553s	1574s
$\delta(\text{CH}_2)$	1458w	1474w		1453m		1458w	
$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$			1466s		1466s		1460m
$\delta(\text{CH}_2)$	1435s	1442s		1432m		1437w	
$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$			1445s		1435s		1433m
$\nu_n$	1404vs	1396vs		1401s		1397s	
$\nu_n, \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$			1413s				1410s
$\nu_n$	1364vs	1364s		1361s		1356s	
$\nu_n, \delta(\text{CH}_3)$			1385s		1386s		1385s
$\delta(\text{CH}_3)$			1367s		1365s		1360s

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 5.7 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$  (A) y  $\text{MCl}_2/\text{DMPiTn}$  (B)

Asignación	Ni A	Cu A	Cu B	Zn A	Zn B	Cd A	Cd B
$\nu(\text{C-CH}_3)$			1336m		1332s		1323m
$\omega(\text{CH}_2)$	1320w 1303s	1322m 1307m	1317m 1305m	1319w 1304m	1302m	1311m 1293m	1290m
$\omega(\text{CH}_2), \nu(\text{N-R})$	1267h 1258m	1263m 1247m	1273m 1251w	1268m 1255w	1263m	1265w	1263m
$\delta(\text{CH})$	1229m	1216m		1218w		1212w	
$\tau(\text{CH}_2)$	1203w	1207h		1201w	1203m		1203m
$\tau(\text{CH}_2), \nu(\text{N-N})$			1225w				
$\tau(\text{CH}_2)$	1169vw	1165w	1177w	1164w	1159m	1156w	1161w
$\delta(\text{CH})$			1132s		1132s		
$\delta(\text{CH})$	1123s	1118s		1116s		1115m	1124s
$\rho(\text{CH}_3)$			1086s		1078s		1066s
$\rho(\text{CH}_2)$	1057vs	1064s	1051s	1054s	1045s	1047s	1041s
$\delta(\text{CH})$	—	1051s					
$\delta\text{n}$		1010m		1014m			
$\text{W}_2, \rho(\text{CH}_2), \nu\text{n}$	1006s	1001s		999m			
$\text{W}_2, \nu\text{n}$						1000m	
$\text{W}_2, \rho(\text{CH}_2)$			991m		981s	989m	974m
$\nu\text{n}, \rho(\text{CH}_3)$			974m		968m		960m
$\nu\text{n}$	949h	958m		947w		953h	
$\delta\text{n}$							
$\text{W}_3, \delta\text{n}$			958w		951h		
$\text{W}_3$	938s 904m	934m 902m		936m 906m	870w	931m 903m	
$\gamma(\text{CH})$	879w	863w	863m	880w	831m	871w	860w
$\text{W}_4[\nu_a(\text{CS})]$	784s	779s		783s	804w	780s	803m
$\text{W}_5[\nu_s(\text{CS})]$	726w	681m	741w	724w	750w 727w	726vw	744m

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

Tabla 5.7 (continuación)

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas de los espectros de absorción IR de las fases sólidas aisladas en los sistemas  $\text{MCl}_2/\text{PiTn}$  (**A**) y  $\text{MCl}_2/\text{DMPiTn}$  (**B**)

Asignación	Ni <b>A</b>	Cu <b>A</b>	Cu <b>B</b>	Zn <b>A</b>	Zn <b>B</b>	Cd <b>A</b>	Cd <b>B</b>
$\delta_n$	692m	671h	687w	687w	692w	693w	686m
$W_6, \tau_n$	666w 651m	644w	669w	679w	659w	669w 644w	658w
$\tau_n, \gamma(\text{C-CH}_3)$			625w		627w		623vw
$W_8$	609s	602s	595w	606s	590m	607m	588m
$W_7$	575m	575m	587m	578w 566w	517h	581w	575w
$\Gamma_1$	447m	420m	420w	443w	400w	440w	497w
$\nu(\text{M-OH}_2)$					401w		
$\nu(\text{M-N}_{\text{pirazol}})$	292w	388w	409w	264w 247w	268w 254w	160w	189w
$\nu(\text{M-N}_{\text{tiazolina}})$	268w	249w	247w		236w 216w	245w 234w	224w
$\nu(\text{M-N}_{\text{tiazolina}}),$ $\nu(\text{M-Cl}_{\text{puente}})$				236w 218w			
$\nu(\text{M-Cl}_{\text{terminal}})$	210w	319w	322w	323w 303w	316w 305w 292h		262w 250w
$\nu(\text{M-Cl}_{\text{puente}})$		295w	290w			221w 204w	206w 195w

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (h) hombro; (v) muy

La presencia de moléculas de agua se detecta por las bandas registradas a  $3439 \text{ cm}^{-1}$  y  $3294 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de tensión  $\nu(\text{OH})$ . En este sentido, cabe destacar que no se ha observado banda alguna que pueda ser asignada a la vibración  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , probablemente por estar oscurecida por la banda asignada a  $W_1[\nu(\text{C=N})]$  de gran intensidad.

En la zona de baja frecuencia, la aplicación del análisis de grupo local de simetría predice la aparición de 3 modos activos en el infrarrojo debidos a vibraciones de tensión metal-ligando.

Teniendo en cuenta los datos encontrados para las uniones  $\nu(\text{Ni-N}_{\text{pirazol}})$  [17,18] indican que las mismas aparecen en el intervalo comprendido entre  $280 \text{ cm}^{-1}$  y  $292 \text{ cm}^{-1}$ ,

y que las vibraciones  $\nu(\text{Ni-N}_{\text{tiazolina}})$  se detectan a frecuencias comprendidas entre 260-270  $\text{cm}^{-1}$  [19,20], la banda que se detecta a 292  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado tentativamente a las vibraciones debidas a las uniones  $\text{Ni-N}_{\text{pirazol}}$  mientras que la banda que aparece a 268  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración  $\nu(\text{Ni-N}_{\text{tiazolina}})$ .

Asimismo, la banda registrada a 210  $\text{cm}^{-1}$  es asignable a las vibraciones de tensión Ni-Cl de acuerdo con la bibliografía consultada [12,21].

## 5.2. Sistema Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn

La reacción de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con PiTn en disolución etanólica, en las condiciones descritas en el Apartado 2.3, ha conducido a la obtención de una fase cristalina de color azul.

### 5.2.1. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental de la fase sólida antes mencionada que se muestran en la Tabla 5.8, son coherentes con la fórmula empírica propuesta. Para el sistema Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn, las moléculas de agua explicitadas son de humedad, como se deduce de los datos de difracción de rayos X.

Tabla 5.8

*Análisis elemental de la fase sólida obtenida en el sistema Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn*

		%C	%H	%N	%S
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /PiTn C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> NiN <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	27.44	3.45	21.34	12.21
	Encontrado	27.44	3.30	21.27	12.11

### 5.2.2. Difracción de rayos X de monocristal

El método de síntesis empleado para la obtención de la fase sólida ha permitido aislar cristales de tamaño y calidad suficientes para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5.9 se indican los datos principales del cristal examinado y de las condiciones de barrido, así como los parámetros de acuerdo encontrados después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 5.9

*Datos del cristal, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PiTn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II)*

Forma del cristal	Prisma
Tamaño (mm)	0.28 x 0.24 x 0.20
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	8.313(1)
b (Å)	10.149(1)
c (Å)	12.085(1)
β (°)	91.70(3)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	1019.2(2)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	3.422
μ (mm <sup>-1</sup> )	7.695
F (000)	1080
Intervalo θ	5.7 - 74.7
Intervalo de índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 0
Reflexiones independientes	2069
Reflexiones observadas	1897 [F > 4.0 σ(F)]
Parámetros refinados	150
R	0.1297
Rw	0.4276
W	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2000P)^2]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
GooF	2.186
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>3</sup> )	2.092, -1.766

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

La estructura se ha resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno heterocíclicos se fijó geoméricamente con valores de  $U_{\text{iso}}$  derivados de los valores de  $U_{\text{eq}}$  del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos. Asimismo, los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua se detectaron por síntesis de diferencias de Fourier y fueron incluidos en los cálculos con un factor isotrópico de temperatura común a todos ellos, aplicando restricciones para las distancias O-H y H...H con el fin de asegurar una geometría químicamente razonable.

Las coordenadas fraccionarias de los átomos que componen las subunidades asimétricas de cada uno de los compuestos y los coeficientes de desplazamiento térmico se recogen en el Apéndice I del CD que acompaña esta Tesis.

En la Figura 5.6 se muestra una representación de la estructura del catión complejo, en la que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50% y en la Tabla 5.10 se indican las distancias y los ángulos de enlace más relevantes así como los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno.

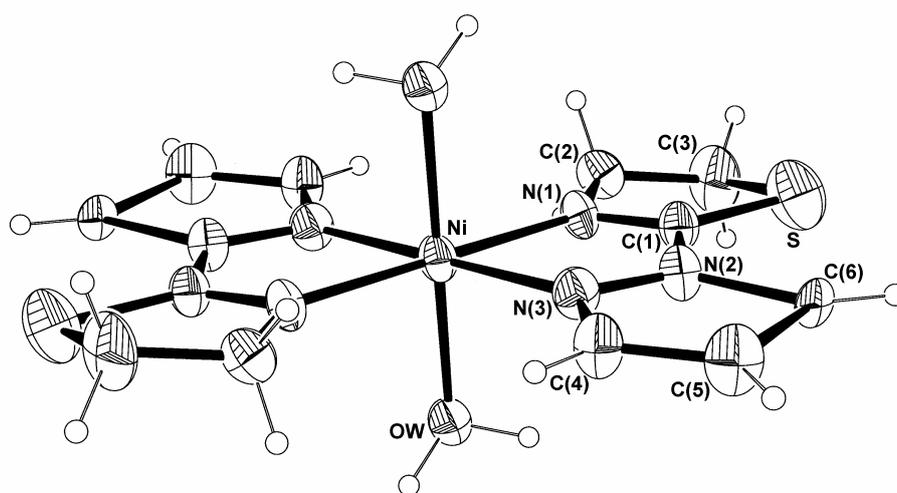


Figura 5.6. Estructura molecular del catión complejo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2]^{2+}$

La estructura cristalina se encuentra estabilizada por una red de enlaces de hidrógeno en la que las moléculas de agua actúan como dadores de hidrógeno y los átomos de oxígeno O(1) y O(2) de grupos nitrato actúan como aceptores de hidrógeno, tal y como muestra la Figura 5.7.

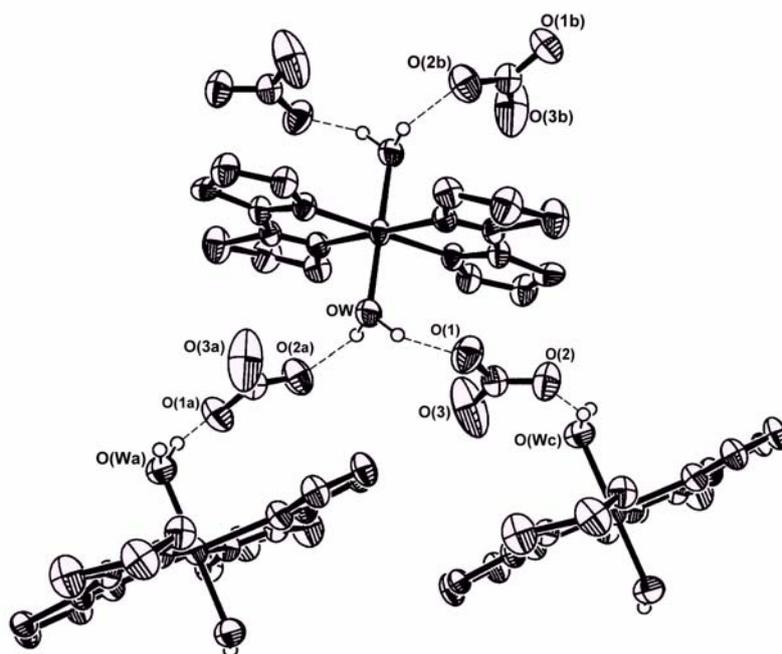
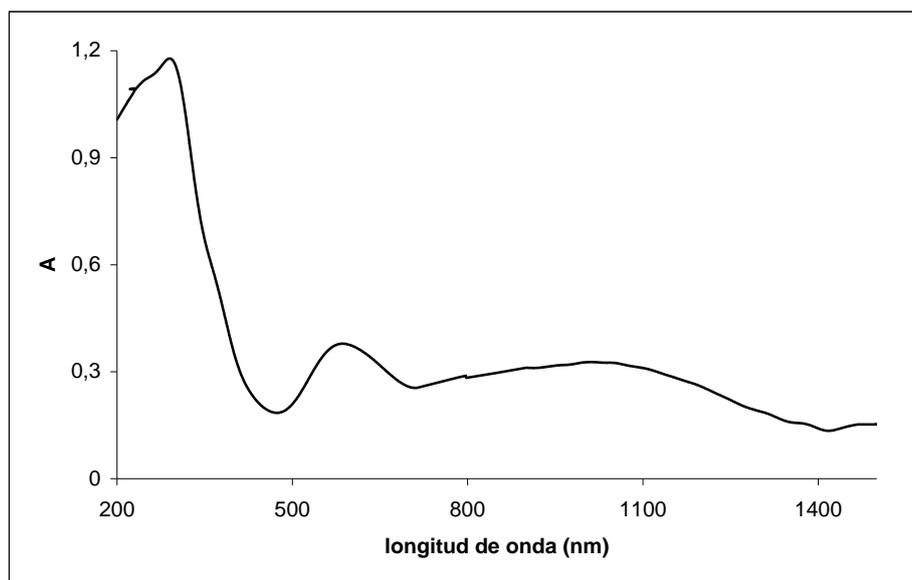
Tabla 5.10

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 11*

Ni-OW	2.080(5)	Ni-N(1)	2.090(5)
Ni-N(3)	2.089(5)	N(1)-C(1)	1.328(8)
C(1)-N(2)	1.410(8)	N(2)-N(3)	1.320(8)
N(1)-Ni-N(3)	79.3(2)	N(2)-N(3)-Ni	111.7(4)
N(3)-N(2)-C(1)	118.9(5)	N(1)-C(1)-N(2)	117.7(5)
C(1)-N(1)-Ni	112.1(4)	N(1)-Ni-OW	89.1(2)
N(1)-Ni-N(3a)	100.7(2)	N(3)-Ni-OW	91.3(2)
N(1)-Ni-O(Wa)	90.9(2)	N(3)-Ni-O(Wa)	88.7(2)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
OW-(H1W)...O(1)	$x, y, z$	2.873(9)	142.5(5.1)
OW-H(2W)...O(2a)	$-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$	2.838(8)	165.1(2.9)

### 5.2.3. Espectroscopia electrónica

El espectro electrónico en fase sólida de **11** se muestra en la Figura 5.8. Como puede apreciarse en la misma, dicho espectro presenta tres zonas masivas de absorción en el intervalo de longitudes de onda registrado. La primera de ellas está formada por una banda ancha y mal resuelta, comprendida entre 700 nm y 1400 nm, con un máximo a 1011 nm ( $9890 \text{ cm}^{-1}$ ). La segunda está constituida por una banda con un máximo a 586 nm ( $17060 \text{ cm}^{-1}$ ) y la tercera está formada por un hombro a 367 nm ( $27250 \text{ cm}^{-1}$ ) y un máximo de gran intensidad a 290 nm ( $34480 \text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro a 242 nm ( $41320 \text{ cm}^{-1}$ ). Estos dos últimos, por su posición e intensidad, se pueden asignar a bandas de transferencia de carga, mientras que el resto de las absorciones registradas son asignables a transiciones d-d.

Figura 5.7. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de **11**Figura 5.8. Espectro electrónico de **11**

Teniendo en cuenta que el espectro mantiene, en general, la forma que presentan los complejos de Ni(II) con simetría octaédrica, las absorciones debidas a transiciones d-d se han asignado en la forma que se recoge en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11

*Posición y asignación de las bandas registradas en el espectro electrónico de 11*

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
9890	$\nu_1 [{}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)]$
17060	$\nu_2 [{}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)]$
27250	$\nu_3 [{}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)]$

Como ya se ha indicado en el Apartado 5.1.3, en los complejos d<sup>8</sup> con simetría O<sub>h</sub>, la posición de las bandas permitidas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  está relacionada por el desdoblamiento del campo, 10Dq, y con el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah, B, a través de las ecuaciones [5.1] a [5.3]. Según estas ecuaciones, el valor de 10Dq viene dado por la posición de  $\nu_1$ , mientras que el de B puede obtenerse a través de la expresión [5.4].

Así, se obtienen los siguientes valores para la escisión de campo 10 Dq y para el parámetro de repulsión interelectrónica o parámetro de Racah, B:

$$10 Dq = 9890 \text{ cm}^{-1} \text{ y } B = 980 \text{ cm}^{-1}$$

Estos valores guardan una buena concordancia con los datos espectrales de complejos octaédricos que presentan un grupo cromóforo NiN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (Tabla 5.12) [19,22-25].

#### 5.2.4. Estudio del comportamiento magnético

La medida de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , del complejo **11** a 300 K, tras ser corregida de la forma indicada en el Apartado 2.4.6, da un valor igual a  $4.27 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Utilizando la ecuación [4.13] se obtiene para el momento magnético efectivo un valor de 3.20 MB. Por tanto, y de forma similar a lo discutido en

el Apartado 5.1.4, se puede indicar que el valor de  $\mu_{\text{ef}}$  obtenido se encuentra dentro del rango característico de complejos octaédricos de níquel(II) (2.9-3.3 MB) y que es superior al momento de “sólo espín” (2.83 MB). Suponiendo que la desviación respecto a este último valor se debe al acoplamiento espín-órbita y empleando la ecuación [5.5] se obtiene para la constante de acoplamiento espín-órbita,  $\lambda$ , un valor de  $-323 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 5.12

*Datos del espectro electrónico y parámetros derivados de la estructura electrónica para complejos octaédricos de Ni(II) con grupo cromóforo NiO<sub>2</sub>N<sub>4</sub>*

	$\nu_1$	$[^1E_g(D) \leftarrow ^3A_{2g}(F)]$	$\nu_2$	$\nu_3$	B	$\beta$	10Dq
Ni(TnInA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10800		17390	28170	857	0.82	10845
Ni(TnInA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10660	12410	16950	27170	804	0.77	10685
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PITT) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	11410	12670	17330	27030	675	0.65	11410
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PITz) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10550		17030	28100 <sup>1</sup>	900	0.86	10550
Ni(NCS) <sub>2</sub> (dmpt) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	9700		16400	26500	920	0.88	9700
trans-[Ni(Py) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	9750- 11780	13160	15760- 17390	28000	784	0.76	11830

TnInA: 2-(indazol-1-il)2-tiazolina; PITT: 2-(2-piridil)imino-N-(2-tiazolidín-2-il)tiazolidina; PITz: 2-(2-piridil)iminotetrahidro-1,3-tiazina; dmpt: 5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina

<sup>1</sup>Valor calculado teóricamente.

### 5.2.5. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

En la Figura 5.9 se muestra el espectro IR de **11** en el intervalo  $4000\text{-}370 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el intervalo  $500\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  aparece recogido en la Figura 5.10. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 4.30.

La presencia de moléculas de agua se detecta por las bandas registradas a  $3430 \text{ cm}^{-1}$  y  $3269 \text{ cm}^{-1}$  asignables a modos de tensión  $\nu(\text{OH})$  del agua [26].

En relación con el grupo nitrato iónico, la banda de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) puede asignarse al pico que se detecta a  $1774 \text{ cm}^{-1}$ , ya que esta banda se registra para otros nitratos iónicos entre  $1750 \text{ cm}^{-1}$  y  $1800 \text{ cm}^{-1}$  [27]. Asimismo, se observa una única banda intensa a  $1363 \text{ cm}^{-1}$  asignable al modo de vibración  $\nu_3$ , como cabe esperar para

un grupo nitrato iónico, junto con uno de los modos vibracionales de tensión del anillo de pirazol [28].

En lo que se refiere a la zona menos energética del espectro, se observa la aparición de cuatro bandas respecto del espectro del ligando en la misma zona. De éstas, la banda registrada a  $354\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a la vibración  $\nu(\text{Ni-OH}_2)$ , ya que esta vibración se registra en esta zona del espectro para distintos complejos octaédricos de Ni(II) [19,20,23]. De acuerdo con la bibliografía consultada, la banda que aparece a  $290\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a  $\nu(\text{Ni-N}_{\text{pirazol}})$  [17,18] mientras que la que aparece a  $227\text{ cm}^{-1}$  se ha asignado tentativamente a  $\nu(\text{Ni-N}_{\text{tiazolina}})$ .

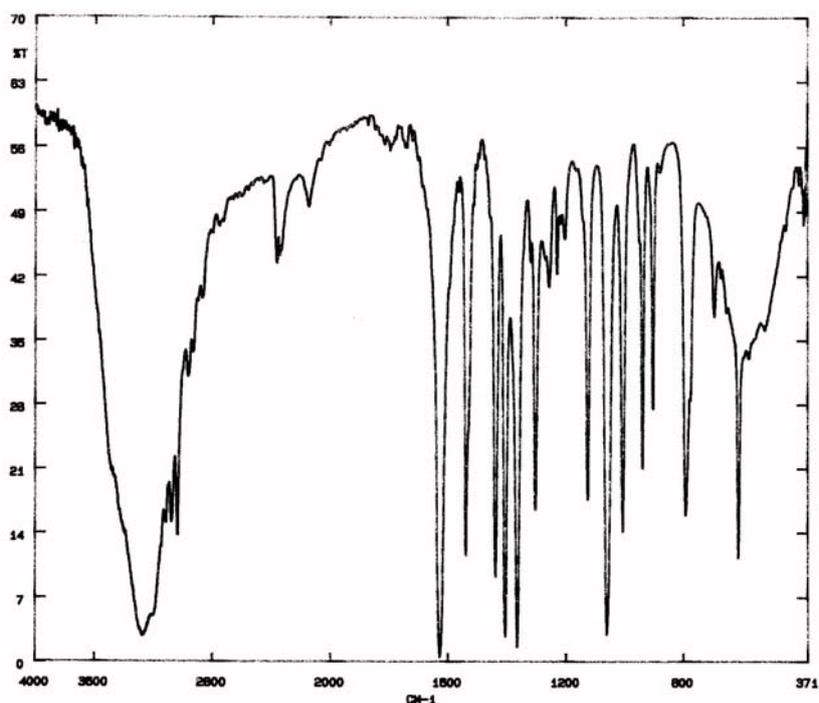


Figura 5.9. Espectro IR de **11** en la zona  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$

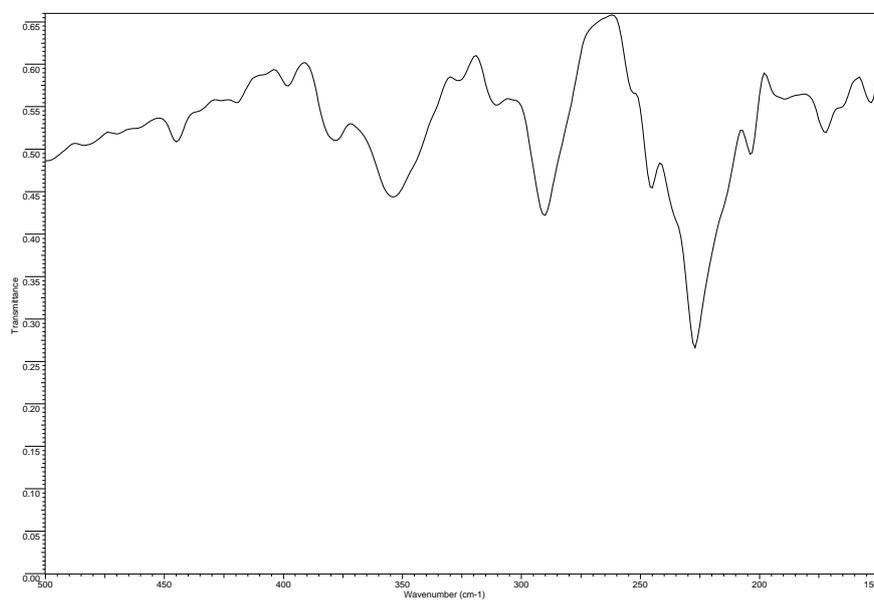


Figura 5.10. Espectro IR de **11** en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

**5.3. Bibliografía**

- [1] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect., B* **58** (2002) 389-397.
- [2] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354-1358.
- [3] D. Sutton, "Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición". Reverté, Barcelona (1975).
- [4] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. R. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", Wiley & Sons, New York (1972).
- [5] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini en "Comprehensive Coordination Chemistry" Vol.5 (G. Wilkinson, ed.), Pergamon Press, New York (1987).
- [6] L. Sacconi, *Transition Met. Chem.* **4** (1968) 199-298.
- [7] J. Reedijk, P. W. N. M. van Leenwen, W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87** (1968) 129.
- [8] O. Bostrup, C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1223-1231.
- [9] E. König, *Struct. Bonding* **9** (1971) 175-212.
- [10] D. A. Rowley, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1092-1095.
- [11] C. W. Reimann, *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 561-568.
- [12] E. Viñuelas-Zahinos, M.A. Maldonado-Rogado, F. Luna-Giles, F.J. Barros-García, *Polyhedron* **27** (2008) 879-886.
- [13] P. J. McCarthy, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **40** (1980) 239-244.
- [14] R. L. Carlin, A. J. Van Duyneveldt, "Magnetic Properties of Transition Metal Compounds". Springer-Verlag, New York (1977).
- [15] B. N. Figgis, *Trans. Faraday Soc.* **56** (1960) 1553-1558.
- [16] F. E. Mabbs, D. J. Machin, "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman and Hall, London (1973).
- [17] N.C. Saha, R.J. Butcher, S. Chaudhuri, N. Saha, *Polyhedron* **24** (2005) 1015-1022.
- [18] N.C. Saha, R.J. Butcher, S. Chaudhuri, N. Saha, *Polyhedron* **22** (2003) 383-390.

- [19] A. Bernalte-García, F.J. García-Barros, F.J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, *Polyhedron* **18** (1999) 2907-2912.
- [20] A. Bernalte-García, F.J. García-Barros, F.J. Higes-Rolando, A.M. Pizarro-Galán, C. Valenzuela-Calahorro, *Thermochim. Acta* **339** (1999) 95-101.
- [21] M. Goldstein, W. D. Unsworth, *Spectrochim. Acta Part A* **28** (1972) 1297-1304.
- [22] M. A. Maldonado Rogado, Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura (2006).
- [23] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, R. Pedrero-Marín, *Polyhedron* **23** (2004) 1453-1460.
- [24] J. Dillen, T. H. Lenstra, J. G. Haasnoot, J. Reedjik, *Polyhedron* **2** (1983) 195-201.
- [25] J. S. Merriam, J. R. Perumareddi, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 142-149.
- [26] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons, 3ª edición, New York (1978).
- [27] A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 1957-1964.
- [28] J. Pons, X. López, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F. J. Sánchez, *Polyhedron* **9** (1990) 2839-2845.

## **Capítulo VI**

# **ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Cu(II)/LIGANDOS**

**CAPÍTULO VI. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR  
DE LOS SISTEMAS Cu(II)/PiTn y Cu(II)/DMPiTn.**

**6.1. Sistemas CuCl<sub>2</sub>/PiTn y CuCl<sub>2</sub>/DMPiTn**

En el Apartado 2.3 se ha expuesto la síntesis de las fases sólidas cristalinas aisladas a partir de los sistemas CuCl<sub>2</sub>/PiTn y CuCl<sub>2</sub>/DMPiTn, así como los métodos empleados para caracterizarlas. A continuación se presentan los resultados obtenidos de aplicar las técnicas de caracterización anteriormente indicadas, así como la discusión de los mismos.

6.1.1. Análisis elemental

La reacción de CuCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O con PiTn y de dicha sal metálica con DMPiTn, en las condiciones expuestas en el Apartado 2.3.1, ha dado lugar a la formación de dos fases sólidas cristalinas de color verde y azul, respectivamente, cuyo análisis elemental se recoge en la Tabla 6.1. A partir de los resultados obtenidos, se ha propuesto para estas fases sólidas las fórmulas empíricas que se reflejan en dicha Tabla.

Tabla 6.1

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas CuCl<sub>2</sub>/PiTn y CuCl<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
CuCl <sub>2</sub> /PiTn (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> CuCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S)	Calculado	25.05	2.45	14.61	11.15
	Encontrado	25.00	2.49	14.45	11.18
CuCl <sub>2</sub> /DMPiTn (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> CuCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S)	Calculado	30.44	3.51	13.31	10.16
	Encontrado	30.81	3.33	12.98	9.94

6.1.2. Difracción de rayos X de monocristal

Los métodos de síntesis empleados para la obtención de estas fases sólidas han permitido aislar cristales de tamaño y calidad suficientes para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 6.2 se indican los datos principales de los cristales examinados y de las condiciones de barrido, así como los parámetros de acuerdo encontrados después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 6.2

Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[\{\text{CuCl}(\text{PiTn})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**12**) y  $[\{\text{CuCl}(\text{DMPiTn})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**13**)

	<b>12</b>	<b>13</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.30 x 0.20 x 0.16	0.58 x 0.31 x 0.20
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	7.502(2)	10.700(2)
b (Å)	7.828(2)	9.875(2)
c (Å)	8.675(2)	10.938(2)
$\alpha$ (°)	82.61(1)	
$\beta$ (°)	75.53(1)	99.78(1)
$\gamma$ (°)	82.25(1)	
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	486.4(2)	1138.9(4)
Z	1	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.964	1.841
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.961	2.538
F (000)	286	636
Intervalo $\theta$	5.3-52.2	2.5-26.4
Intervalo de índices de Miller	$-9 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -10 \leq l \leq 9$	$-13 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 13$
Reflexiones independientes	1796	2336
Reflexiones observadas	1690 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]	2158 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	118	138
R	0.0262	0.0174
R <sub>w</sub>	0.0676	0.0451
w	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0.0302\text{P})^2 + 0.2743\text{P}]$	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0.0229\text{P})^2 + 0.7022\text{P}]$
GooF	1.092	1.045
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.269, -0.395	0.292, -0.358

$$P = (\text{F}_o^2 + \text{F}_c^2) / 3$$

Las estructuras se han resuelto por métodos directos y subsecuentes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos distintos al hidrógeno se refinaron con parámetros anisotrópicos de temperatura y los átomos de hidrógeno se posicionaron geoméricamente con factores isotrópicos de temperatura  $U_{iso}$ , los cuales derivan de los valores  $U_{eq}$  del átomo de carbono correspondiente.

Las estructuras moleculares de los complejos **12** y **13** se muestran en las Figuras 6.1 y 6.2. Las distancias interatómicas y ángulos más relevantes se recogen en las Tablas 6.3 y 6.4.

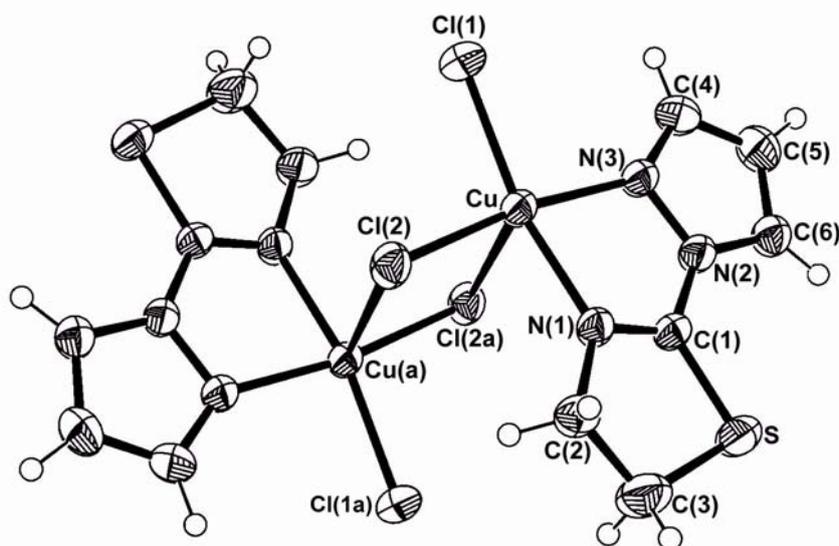


Figura 6.1. Estructura molecular de  $[\{CuCl(PiTn)\}_2(\mu-Cl)_2]$  (**12**)

Las estructuras consisten en unidades dimeras centrosimétricas del tipo  $[\{CuCl(L)\}_2(\mu-Cl)_2]$  en las que dos ligandos cloro actúan como puentes entre dos átomos de cobre, formando anillos de cuatro miembros que son planos debido a la presencia de un centro de inversión. La pentacoordinación alrededor de cada uno de los centros metálicos se completa con un ligando cloro terminal y un ligando orgánico que se comporta como didentado a través de los átomos dadores de nitrógeno tiazolínico y pirazólico.

Como es conocido, para un índice de coordinación cinco, la geometría de los compuestos de coordinación da lugar a una serie de estructuras que pueden describirse en función de dos situaciones límite: pirámide cuadrada y bipirámide trigonal.

Tabla 6.3

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 12*

Cu-Cl(1)	2.254(1)	Cu-Cl(2)	2.217(1)
Cu-N(1)	2.012(2)	Cu-N(3)	1.995(2)
Cu-Cl(2a)	2.906(1)	C(1)-N(1)	1.260(3)
C(1)-N(2)	1.373(3)	N(3)-N(2)	1.374(3)
C(2)-N(1)	1.442(3)	C(1)-S	1.743(2)
C(6)-N(2)	1.366(3)	C(4)-N(3)	1.306(3)
Cl(1)-Cu-Cl(2)	96.2(1)	N(1)-Cu-Cl(2)	91.5(1)
N(1)-Cu-N(3)	78.9(1)	N(3)-Cu-Cl(1)	93.0(1)
N(1)-Cu-Cl(1)	167.5(1)	N(3)-Cu-Cl(2)	170.4(1)
Cl(2)-Cu-Cl(2a)	91.4(1)	Cl(1)-Cu-Cl(2a)	106.1(1)
N(1)-Cu-Cl(2a)	83.3(1)	N(3)-Cu-Cl(2a)	88.6(1)

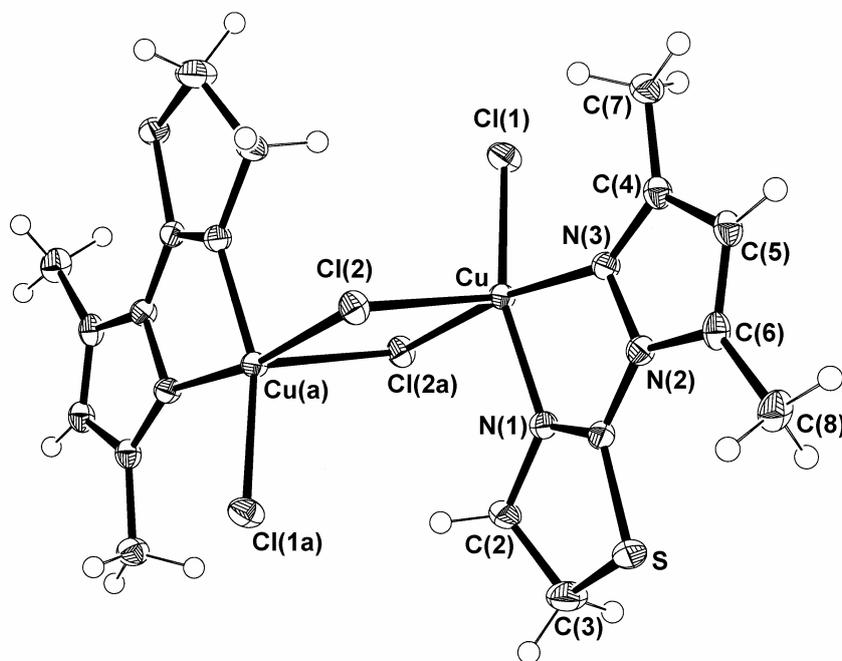


Figura 6.2. Estructura molecular de  $[\{CuCl(DMPiTn)\}_2(\mu-Cl)_2](13)$

Tabla 6.4  
Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de **13**

Cu-Cl(1)	2.230(1)	Cu-Cl(2)	2.724(1)
Cu-N(1)	1.987(1)	Cu-N(3)	2.073(1)
Cu-Cl(2a)	2.302(1)	C(1)-N(1)	1.276(2)
C(1)-N(2)	1.387(2)	N(3)-N(2)	1.386(2)
C(2)-N(1)	1.467(2)	C(1)-S	1.740(2)
C(6)-N(2)	1.376(2)	C(4)-N(3)	1.325(2)
Cl(1)-Cu-Cl(2)	109.2(1)	N(1)-Cu-Cl(2)	89.6(1)
N(1)-Cu-N(3)	78.6(1)	N(3)-Cu-Cl(1)	94.3(1)
N(1)-Cu-Cl(1)	160.4(2)	N(3)-Cu-Cl(2)	93.4(1)
Cl(2)-Cu-Cl(2a)	86.6(1)	Cl(1)-Cu-Cl(2a)	94.5(1)
N(1)-Cu-Cl(2a)	92.1(1)	N(3)-Cu-Cl(2a)	170.7(1)

Con objeto de cuantificar la geometría real de la molécula, se han propuesto distintos métodos basados en la comparación de los ángulos de enlace o de los ángulos diedros de la molécula con los correspondientes a las dos situaciones límite antes mencionadas [1-5]. Addison y *col.* [1] definen el parámetro geométrico  $\tau$ , denominado índice del grado de trigonalidad, como  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  son ángulos de enlace de la molécula, definidos de forma tal que, en una geometría ideal de pirámide cuadrada ambos toman el valor de  $180^\circ$  y, por tanto,  $\tau=0$ , mientras que en una geometría ideal de bipirámide trigonal  $\beta= 180^\circ$  y  $\alpha= 120^\circ$ , en cuyo caso  $\tau=1$  (Figura 6.3). Como es obvio, en moléculas con una geometría intermedia,  $\tau$  tomará valores comprendidos entre 0 y 1, de manera que, cuanto mayor sea el valor obtenido, más próxima será la geometría real de la molécula a una bipirámide trigonal.

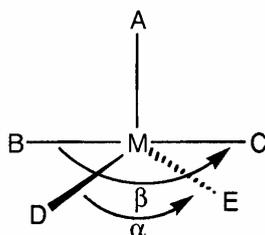


Figura 6.3. Ángulos que definen el parámetro de trigonalidad  $\tau$

En nuestro caso, tomando para  $\beta$  el valor  $170.4(1)^\circ$  correspondiente al ángulo N(3)-Cu-Cl(2) y para  $\alpha$  el valor  $167.5(1)^\circ$  que corresponde al ángulo de enlace N(1)-Cu-Cl(1), se obtiene un valor de  $\tau$  de 0.05 para **12**. En el caso de **13**  $\tau = 0.17$  con  $\beta = 170.7(1)^\circ$  [N(3)-Cu-Cl(2a)] y  $\alpha = 160.4(1)^\circ$  [N(1)-Cu-Cl(1)]. Estos datos indican que la geometría alrededor de los iones Cu(II) puede describirse como una pirámide cuadrada ligeramente distorsionada. En la estructura de ambos complejos, el plano basal está formado por un átomo de nitrógeno tiazolínico, un átomo de nitrógeno pirazólico, un ligando cloro puente y un ligando cloro terminal, mientras que la posición apical está ocupada por el otro ligando cloro puente. Los ángulos ligando apical-metal-ligando basal difieren del valor ideal de  $90^\circ$  para una pirámide cuadrada, variando entre  $106.1(1)^\circ$  [Cl(1)-Cu-Cl(2a)] y  $83.3(1)^\circ$  [N(1)-Cu-Cl(2a)] para **12** y entre  $109.2(1)^\circ$  [Cl(1)-Cu-Cl(2)] y  $86.6(1)^\circ$  [Cl(2a)-Cu-Cl(2)] para **13**. Asimismo, los ángulos ligando basal-metal-ligando basal también difieren del ángulo ideal de  $90^\circ$ , estando comprendidos entre  $96.2(1)^\circ$  [Cl(1)-Cu-Cl(2)] y  $78.9(1)^\circ$  [N(3)-Cu-N(1)] en el caso del complejo **12**, y entre  $94.5(1)^\circ$  [N(3)-Cu-Cl(2a)] y  $78.6(1)^\circ$  [N(1)-Cu-N(3)] para **13**.

Muetterties y Guggenberger [2] definen también un parámetro de desviación de la geometría molecular,  $\Delta$ , de forma que los valores 0 y 1 indican una geometría de bipirámide trigonal y de pirámide cuadrada, respectivamente. El valor de  $\Delta$  viene dado por la expresión:

$$\Delta = \left| \frac{(\delta a_1 + \delta a_3 + \delta a_4 + \delta a_6) - 406,0}{182,7} \right| + \left| \frac{(\delta a_2 + \delta a_5) - 203,0}{248,4} \right| + \left| \frac{(\delta e_1 + \delta e_2) - 106,2}{187,2} \right| + \left| \frac{(\delta e_3 - 53,1)}{477,9} \right| \quad [6.1]$$

donde  $\delta a_1$ ,  $\delta a_2$ ,  $\delta a_3$ ,  $\delta a_4$ ,  $\delta a_5$ ,  $\delta a_6$ ,  $\delta e_1$ ,  $\delta e_2$  y  $\delta e_3$  son los ángulos diedros entre los planos que tienen en común las aristas  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$ ,  $a_6$ ,  $e_1$ ,  $e_2$  y  $e_3$ , respectivamente (Figura 6.4). Al sustituir los valores de estos parámetros en la ecuación [6.1] se obtiene un valor de  $\Delta = 0.76$  para el compuesto **12** y de  $\Delta = 0.95$  para **13**, lo que apoya las geometrías anteriormente indicadas.

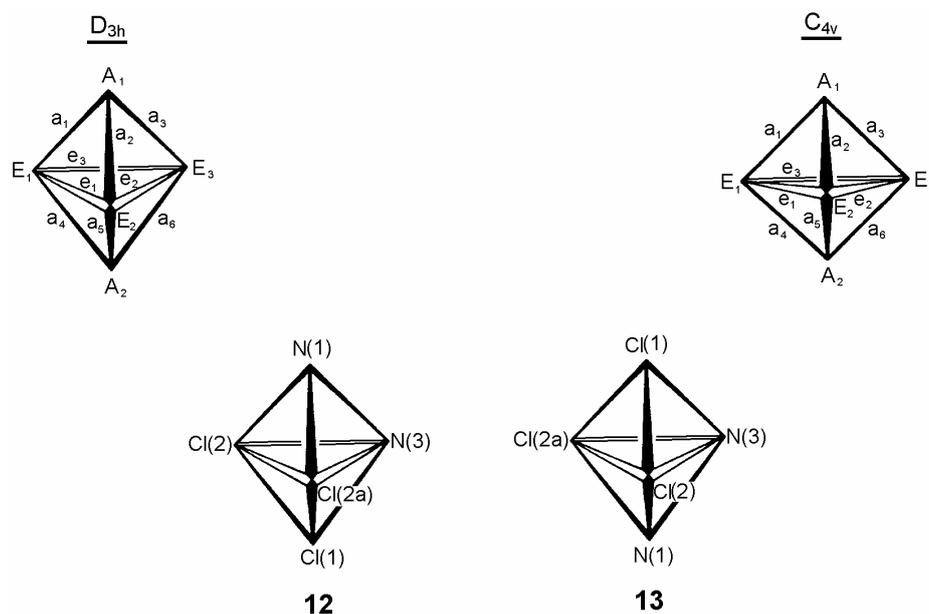


Figura 6.4. Parámetros geométricos para la obtención de  $\Delta$

La distancia Cu-Cl<sub>terminal</sub> [Cu-Cl(1) = 2.254(1) Å] en **12** y [Cu-Cl(1) = 2.230(1) Å] en **13** es ligeramente más corta que el valor promedio calculado [2.268(35) Å] para 90 complejos de Cu(II) con un grupo cromóforo CuCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y distancias de enlace Cu-Cl<sub>terminal</sub> cortas (< 2.4 Å), según el criterio de Orpen y *col.* [6], obtenido en una búsqueda en la base de datos cristalográficos de Cambridge (CSD) [7] mediante el programa CONQUEST [8]. Asimismo, la distancia Cu-Cl<sub>puente</sub> corta [Cu-Cl(2) = 2.217(1) Å] en **12** y [Cu-Cl(2a) = 2.302(1)] para **13** es comparable al valor promedio [2.309(53) Å] calculado para 56 complejos pentacoordinados de Cu(II) con distancias de enlace Cu-Cl<sub>puente</sub> cortas (< 2.43 Å) [6] recogidos en CSD [7]. Por otra parte, la distancia Cu-Cl<sub>puente</sub> larga [Cu-Cl(2a) = 2.906(1) Å] en **12** y [Cu-Cl(2) = 2.724(1) Å] en **13** son considerablemente mayores al valor promedio [2.554(100) Å] calculado para 11 complejos de Cu(II) con distancias de enlace Cu-Cl<sub>puente</sub> consideradas largas (> 2.50 Å) [6] hallados en una búsqueda en la citada base de datos [7]. La distorsión Jahn-Teller, que con frecuencia presentan los complejos de Cu(II), es la causante de la elongación sustancial del enlace apical Cu-Cl en comparación con los enlaces en el plano basal. Por otra parte, la distancia Cu...Cu(a) [3.612(1) Å en **12** y 3.669(1) Å en **13**] es mayor que el valor promedio encontrado en CSD [7] para 188 complejos dinucleares de Cu(II) con dos ligandos cloro puente

[3.499(133) Å]. En cuanto al ángulo Cu-Cl(2)-Cu(a) [88.6(1) Å en **12** y 93.4(1) Å para **13**], difiere ligeramente del valor promedio [89.40(5) Å] encontrado en CSD [7].

En lo que respecta a los enlaces Cu-N<sub>tiazolina</sub> [Cu-N(1) = 1.969(3) Å en **12** y Cu-N(1) = 1.987(1) Å en **13**], éstos son ligeramente más largos que el valor medio [1.958(9) Å] calculado para 16 complejos de Cu(II) con índice de coordinación cinco recogidos en CSD [7]. Por otro lado, la distancia de enlace Cu-N<sub>pirazol</sub> [Cu-N(3) = 1.995(2) Å] para **12** es similar al valor promedio calculado [1.987(16) Å] para los compuestos [CuCl<sub>2</sub>(pdmp)<sub>2</sub>] [pdmp = 1-fenil-3,5-dimetilpirazol] [9,10], [CuCl<sub>2</sub>(DPEP)<sub>2</sub>] [DPEP = P,P-difenil-2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)etilfosfinato-*N*] [11], *trans*-bis(4-bromopirazol-*N*)-dicloro-cobre(II) [12] y [CuCl<sub>2</sub>(Pz<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub>)] [Pz<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub> = difenildipirazolilmetano-*N,N'*] [13]. En el caso de **13** [Cu-N(3) = 2.073(1) Å] esta distancia es algo mayor.

En ambos complejos el anillo quelato Cu-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) muestra, de acuerdo con Cremer y Pople [14], una conformación próxima a sobre con el ápice en Cu. En el caso de [CuCl(PiTn)]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>, este átomo se encuentra desviado 0.263 Å fuera del plano formado por N(1), C(1), N(2) y N(3) [máxima desviación del plano medio para C(1) = 0.014 Å] siendo sus parámetros de pliegue  $q = 0.218$  Å y  $\phi = 350.5^\circ$ , mientras que para [CuCl(DMPiTn)]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> esta desviación es de 0.211 Å [máxima desviación del plano medio para C(1) = 0.008 Å] [ $q = 0.103$  Å,  $\phi = 184.3^\circ$ ].

Los parámetros de pliegue calculados para los heterociclos de 2-tiazolina S-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) [ $q = 0.187$  Å;  $\phi = 138.8^\circ$ ] para el complejo **12** y para el complejo **13** [ $q = 0.248$  Å;  $\phi = 140.3^\circ$ ] [14], indican que ambas conformaciones son intermedias entre semisilla y sobre con C(2) desviado por encima [0.107 Å en **12** y 0.068 Å en **13**] y C(3) por debajo [-0.181 Å en **12** y -0.334 Å en **13**] del plano formado por S, C(1) y N(1).

Como era de esperar, los anillos de pirazol y de 3,5-dimetilpirazol son esencialmente planos, con desviaciones máximas con respecto al plano medio de 0.004 Å para C(4) en el primer caso y para C(5) en el segundo.

Al igual que sucede en todos los complejos de PiTn estudiados, en el dímero  $[\{\text{CuCl}(\text{PiTn})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  el anillo de tiazolina rota alrededor del enlace C(1)-N(2) disponiendo los átomos potencialmente dadores N(1) y N(3) hacia el mismo lado con el fin de coordinar al ion metálico, lo que conduce a un ángulo de torsión N(1)-C(1)-N(2)-N(3) de  $2.7(3)^\circ$ , mucho menor que el correspondiente a PiTn [ $176.4(2)^\circ$ ].

En los cristales, las moléculas se encuentran unidas mediante fuerzas de van der Waals, siendo la distancia más corta entre moléculas adyacentes a través de átomos distintos al hidrógeno de  $3.423(3) \text{ \AA}$   $[\text{C}(1)(x, y, z) - \text{Cl}(1)(-x+1, -y+1, -z)]$  en **12** y de  $3.386(3) \text{ \AA}$   $[\text{C}(8)(x, y, z) - \text{C}(2) \left( x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \right)]$  en **13**.

### 6.1.3. Espectroscopia electrónica

El ion Cu(II) posee una configuración  $[\text{Ar}]3d^9$ , que conduce a la existencia de único término espectral ( $^2D$ ). En presencia de un campo de ligandos, este término se desdobla para dar distintos niveles, cuyo número y energía dependen del tipo de ligandos, del número de coordinación y de la geometría adoptada por el complejo [15-21]. Así, para un campo de ligandos idealmente octaédrico, dicho término se desdobla en dos niveles:  $^2E_g$  y  $^2T_{2g}$ . Estos niveles corresponden a las siguientes configuraciones electrónicas:

$$(d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{x^2-y^2}, d_z)^3 \text{ o } t_{2g}^6 e_g^3, \text{ para el nivel } ^2E_g(D)$$

$$(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})^5 (d_{x^2-y^2})^2 (d_z)^2 \text{ o } t_{2g}^5 e_g^4, \text{ para el nivel } ^2T_{2g}(D)$$

Una gran parte de las geometrías conocidas para los complejos de Cu(II) SE pueden considerar derivadas de la octaédrica por elongación o compresión a lo largo de uno o varios de los ejes cartesianos. Estas geometrías provocan el desdoblamiento de los niveles energéticos del campo octaédrico de forma tal que, al ser el ión Cu(II) un sistema con un electrón desapareado, la simetría de cada uno de los niveles desdoblados coincide con la que posee el orbital que contiene el electrón desapareado.

En los complejos **12** y **13**, los datos de difracción de rayos X indican que la simetría molecular es  $C_1$ , por lo que el desdoblamiento conduce a cinco niveles energéticos, todos ellos con simetría A. Estos niveles son:

$$\begin{array}{l}
 (d_z^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{x^2-y^2})^1 \\
 (d_z^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^1 (d_{x^2-y^2})^2 \\
 (d_z^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{xz})^1 (d_{yz})^2 (d_{x^2-y^2})^2 \\
 (d_z^2)^2 (d_{xy})^1 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{x^2-y^2})^2 \\
 (d_z^2)^1 (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{x^2-y^2})^2
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}} \right\} 5^2A(D)$$

El orden de estos niveles puede establecerse de una manera aproximada si se tiene en cuenta que la geometría alrededor de cada uno de los iones Cu(II) puede describirse como una pirámide rómbica ligeramente elongada hacia el eje z. En este caso, si se parte de un campo octaédrico, los niveles de energía varían según se indica en la Figura 6.5.

No obstante, debe mencionarse que el orden de energía de dichos niveles podría no ser correcto, dada la ambigüedad de la posición del orbital  $d_z^2$  respecto a  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . Lo que sí puede afirmarse, para una geometría como la obtenida, es que el orbital de más alta energía, y, por lo tanto, el que contiene el electrón desapareado en el estado fundamental, es el  $d_{x^2-y^2}$  [22].

De acuerdo con todo lo anterior, cabría esperar la presencia de cuatro bandas a transiciones d-d, las cuales podrían estar situadas en la región comprendida entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , ya que es la zona en que, normalmente, se registran dichas bandas en los complejos de Cu(II) [22].

En los espectros electrónicos, recogidos en las Figuras 6.6 y 6.7, se detectan dos zonas masivas de absorción. La primera de ellas presenta dos máximos a 373 nm ( $26810 \text{ cm}^{-1}$ ) y a 305 nm ( $32790 \text{ cm}^{-1}$ ) en el espectro electrónico de **12**, mientras que en el espectro de **13** éstos se registran a 398 nm ( $25130 \text{ cm}^{-1}$ ) y a 311 nm ( $32150 \text{ cm}^{-1}$ ). La posición y elevada intensidad de estas absorciones permite asignarlas a bandas de transferencia de carga.

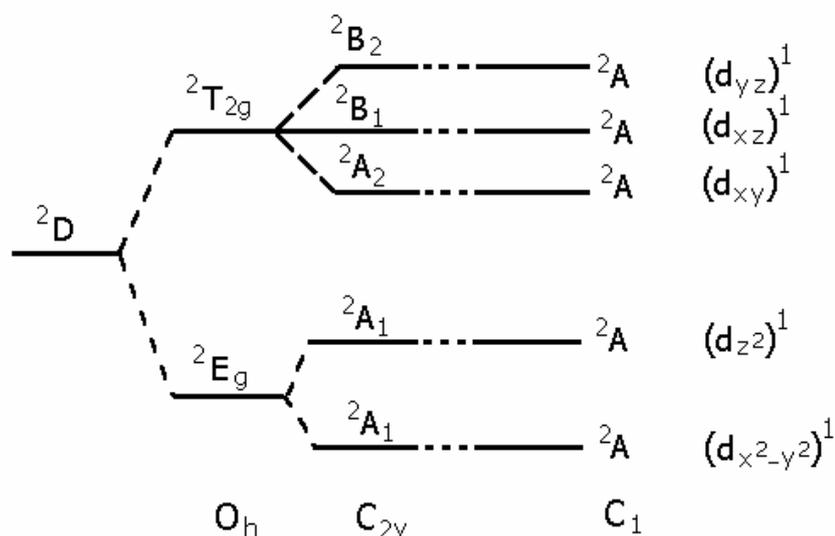


Figura 6.5. Diagrama de desdoblamiento de los niveles de energía para Cu(II) en un campo octaédrico ( $O_h$ ), de pirámide rómbica ( $C_{2v}$ ) y de pirámide rómbica elongada hacia el eje z ( $C_1$ )

En cuanto a la segunda zona, que consiste en una banda ancha y asimétrica centrada a 754 nm ( $13260\text{ cm}^{-1}$ ) en el espectro de **12** y a 781 nm ( $12800\text{ cm}^{-1}$ ) en el de **13**, engloba las cuatro posibles transiciones d-d:

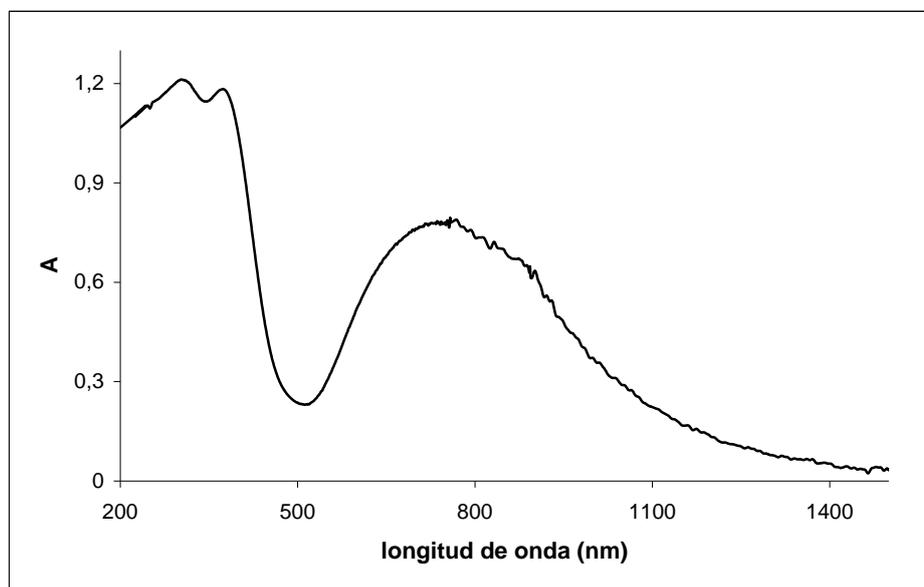
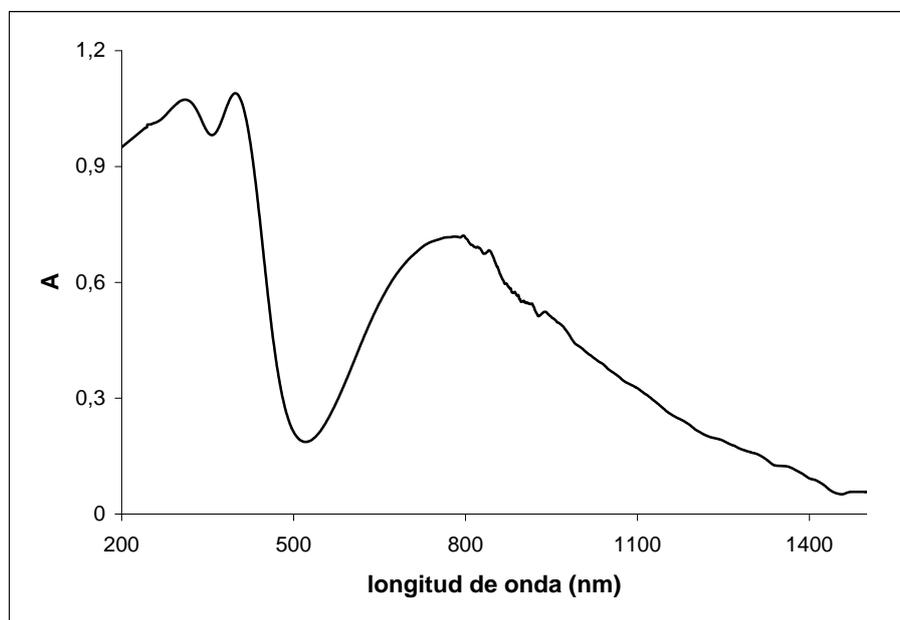
$${}^2A[(d_{z^2})^1] \leftarrow {}^2A[(d_{x^2-y^2})^1]$$

$${}^2A[(d_{xy})^1] \leftarrow {}^2A[(d_{x^2-y^2})^1]$$

$${}^2A[(d_{xz})^1] \leftarrow {}^2A[(d_{x^2-y^2})^1]$$

$${}^2A[(d_{yz})^1] \leftarrow {}^2A[(d_{x^2-y^2})^1]$$

Asimismo, se realizaron los espectros electrónicos en dimetilsulfóxido de los dos complejos, con vistas a utilizar los valores de las energías de transición electrónica d-d en el cálculo de los parámetros de REE. Dichas energías de transición se registran a  $12870\text{ cm}^{-1}$  para **12** y a  $10880\text{ cm}^{-1}$  para **13**.

Figura 6.6. Espectro electrónico de **12**Figura 6.7. Espectro electrónico de **13**

6.1.4. Estudio del comportamiento magnético

Numerosos datos bibliográficos indican que un gran número de compuestos dinucleares de Cu(II) presentan propiedades magnéticas que difieren sustancialmente de las esperadas para un conjunto de centros paramagnéticos sin interacciones entre sí [22].

Teniendo en cuenta este hecho, así como las estructuras reveladas por difracción de rayos X para los complejos **12** y **13**, se ha estimado conveniente estudiar la variación de la susceptibilidad magnética molar de éstos con la temperatura, con objeto de analizar su comportamiento magnético. Los valores de susceptibilidad magnética por mol de dímero (corregidos según se indica en el Apartado 2.3.6) en función de la temperatura se han representado en las Figuras 6.8 y 6.9. Como se puede apreciar en las mismas, los valores de la susceptibilidad magnética aumentan suavemente al disminuir la temperatura y al llegar a valores más bajos de T (~16 K) el aumento se hace más brusco.

La representación de  $\chi_M T$  en función de T (Figuras 6.10 y 6.11) indican que ambos dímeros presentan un comportamiento antiferromagnético.

Los datos experimentales se han ajustado haciendo uso de la ecuación propuesta por Bleaney y Bowers [23], válida para compuestos dímeros de iones centrales con  $S = 1/2$ .

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B T} [3 + \exp(-J/k_B T)]^{-1} \quad [6.1]$$

donde  $\chi_M$  viene expresada por mol de dímero, N es el número de Avogadro, J es la constante de acoplamiento intradímero,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, g el factor de Landé y  $k_B$  es la constante de Boltzman. Como valor de g se ha tomado el valor promedio obtenido por REE (2.148 para **12** y 2.157 en **13**).

Los valores de  $\chi_M$  y T se han ajustado a la ecuación anterior mediante un programa de cálculo de correlación no lineal, de forma que se ha considerado que los valores más adecuados para J son los que minimizan la función:

$$R = \sum \frac{(\chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{calc}})^2}{\chi_{\text{exp}}^2} \quad [6.2]$$

donde R es el factor de acuerdo y viene recogido con los valores obtenidos para J en la Tabla 6.5.

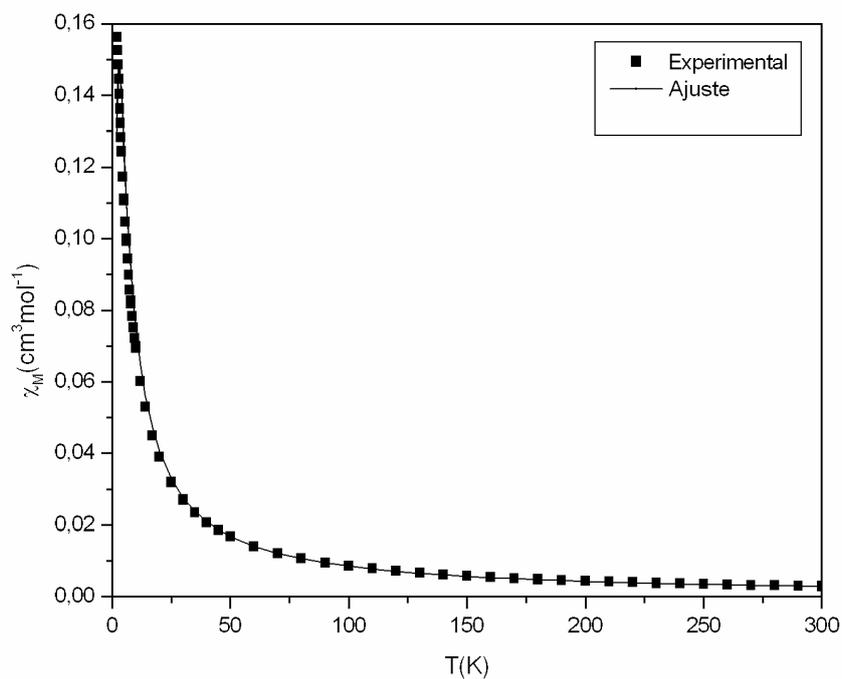
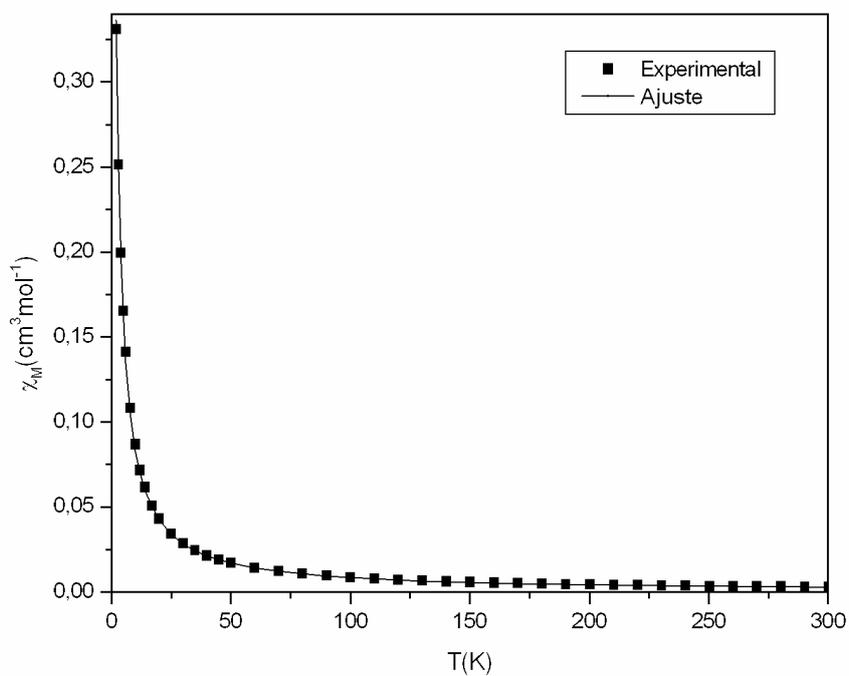
Tabla 6.5

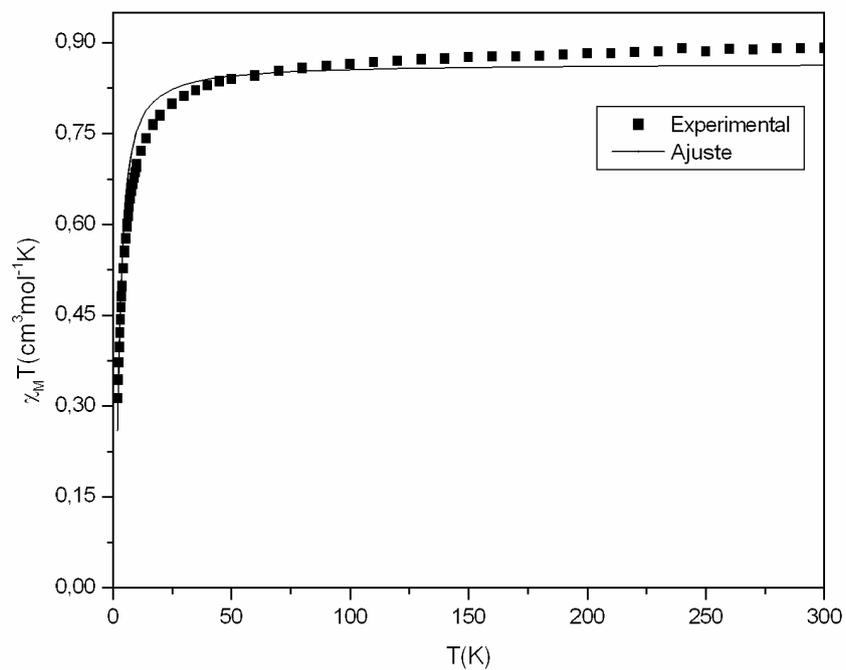
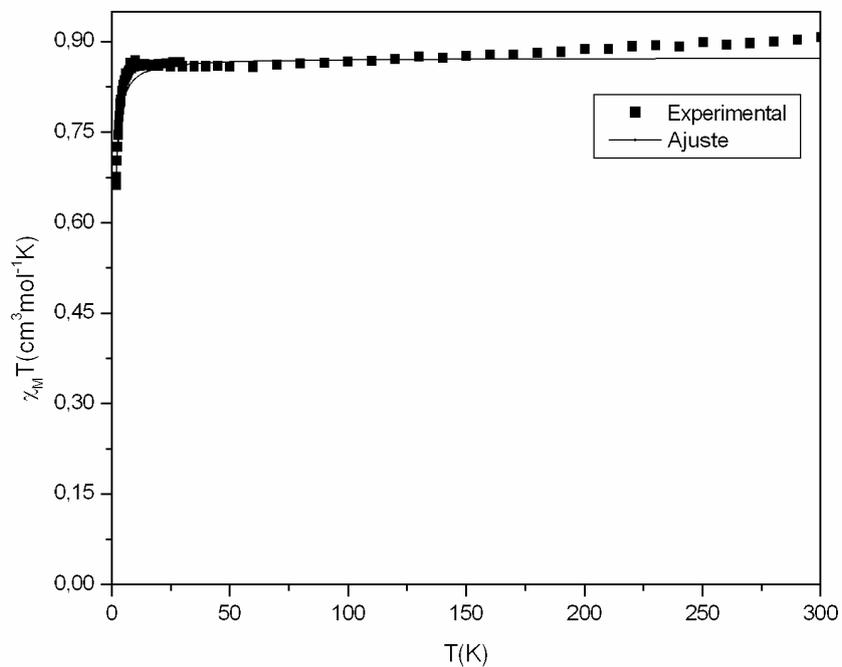
*Valores para la constante de acoplamiento J, el parámetro de acuerdo R, la constante de Curie y la constante de Weiss en 12 y 13*

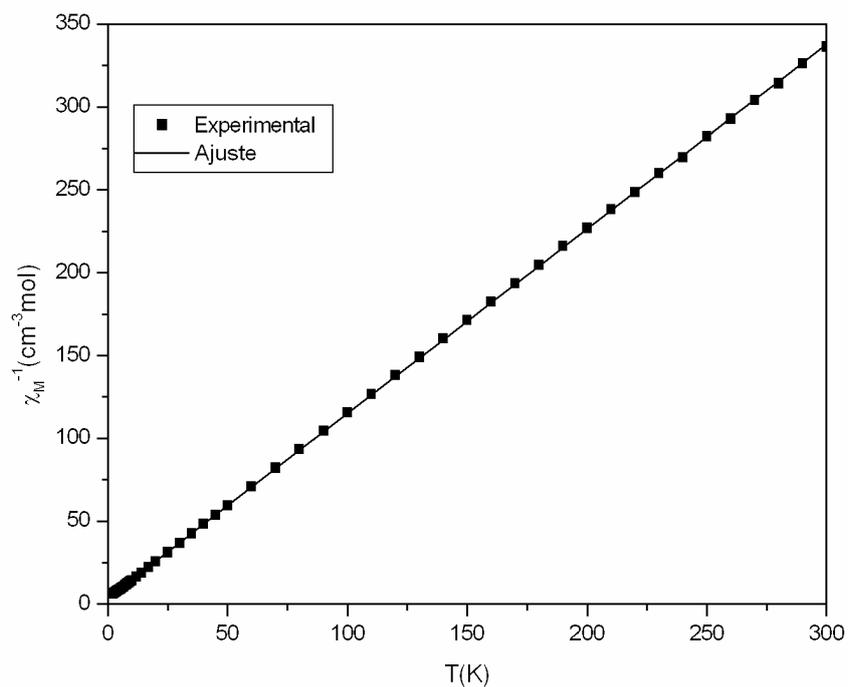
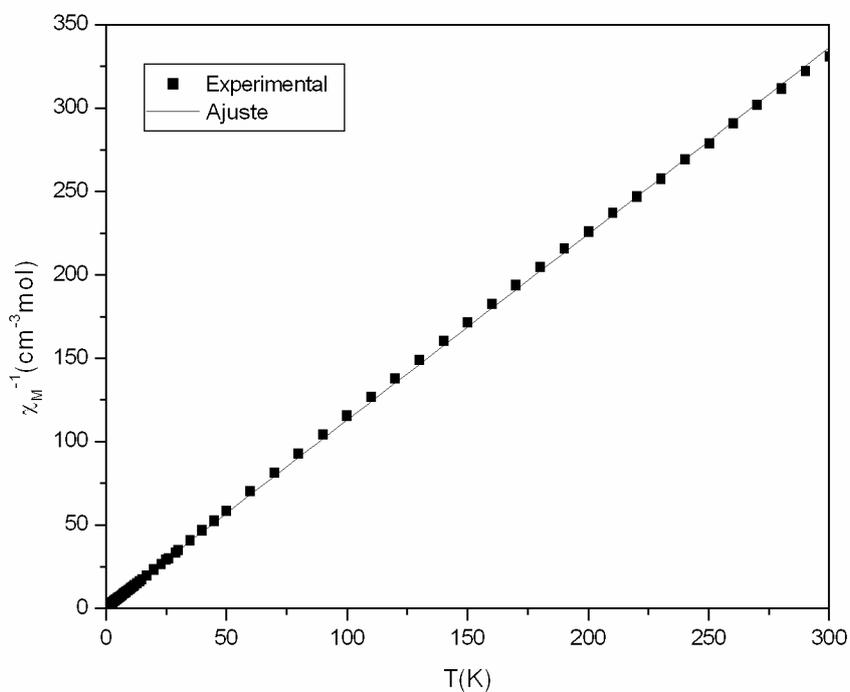
	J (cm <sup>-1</sup> )	R	C (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	θ (K)
<b>12</b>	-3.24	1.49·10 <sup>-6</sup>	0.913	-13.6
<b>13</b>	-1.04	6.81·10 <sup>-9</sup>	0.932	-5.01

La representación de  $1/\chi_M$  frente a T (Figuras 6.12 y 6.13) indica una dependencia lineal de la inversa de  $\chi_M$  con la temperatura en ambos complejos, comprobándose que obedecen a la ley de Curie-Weiss, de acuerdo con la ecuación [4.21]. Los valores obtenidos para la constante de Curie así como la temperatura de Curie-Weiss son los indicados en la Tabla 6.5. Estos resultados indican que existe un acoplamiento antiferromagnético entre los centros de cobre en ambos complejos [24].

Para dar una explicación a la existencia de intercambio magnético entre iones metálicos situados a cierta distancia y unidos por grupos diamagnéticos puente, Anderson [25] introdujo el concepto de “superintercambio”, que atribuye el carácter antiferromagnético del intercambio al proceso de transferencia de carga entre los centros metálicos. La constante de acoplamiento magnético J puede descomponerse así en dos contribuciones de naturaleza opuesta: una ferromagnética, debida al intercambio directo, que estabiliza el estado de máxima multiplicidad y otra antiferromagnética, asociada al intercambio cinético, que estabiliza el estado de mínima multiplicidad. El intercambio directo corresponde al intercambio magnético entre orbitales, y el intercambio cinético a la deslocalización de éstos de un ion metálico a otro.

Figura 6.8. Variación de  $\chi_M$  en función de  $T$  para 12Figura 6.9. Variación de  $\chi_M$  en función de  $T$  para 13

Figura 6.10. Variación de  $\chi_M T$  en función de  $T$  para **12**Figura 6.11. Variación de  $\chi_M T$  en función de  $T$  para **13**

Figura 6.12. Variación de  $\chi_M^{-1}$  en función de  $T$  para 12Figura 6.13. Variación de  $\chi_M^{-1}$  en función de  $T$  para 13

Los complejos dinucleares de Cu(II) que contienen ligandos cloro puente, según la secuencia  $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ , han sido estudiados por Rodríguez y *col.* [26] con el fin de establecer correlaciones magnetoestructurales.

En estos complejos, la geometría local alrededor de cada centro metálico es normalmente una pirámide cuadrada con diferentes grados de distorsión hacia bipirámide trigonal. El ordenamiento global de las dos pirámides cuadradas da lugar a tres tipos de geometrías: tipo I (en el que las dos pirámides comparten uno de los lados que van del plano basal al vértice de modo que las bases son casi perpendiculares entre sí), tipo II (en el que las dos pirámides comparten uno de los lados que van del plano basal al vértice pero con planos basales paralelos) y tipo III (en el que las dos pirámides comparten un lado del plano basal, lo que supone planos basales coplanares). Los cálculos Hückel extendidos efectuados por estos autores muestran que el proceso de supercambio entre los centros metálicos tiene lugar principalmente a través de interacciones tipo  $\pi^*$  entre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los iones Cu(II) y los orbitales p de los ligandos cloro puente para los dímeros tipo II, como es el caso de los complejos **12** y **13**.

Para una geometría ideal de pirámide cuadrada, la integral de solapamiento entre los orbitales anteriores debe ser cero, por lo que no debería haber acoplamiento magnético entre los centros de cobre. Sin embargo, los complejos tipo II presentan un pequeño valor para J, lo que es debido a desviaciones estructurales de la geometría ideal. Los pequeños valores de J calculados para los dímeros **12** y **13** son coherentes con los cálculos efectuados por los autores antes mencionados.

#### 6.1.5. Resonancia de espín electrónico

La espectroscopia de resonancia de espín electrónico (REE), también llamada espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE), mide la absorción de radiación de microondas por centros paramagnéticos con uno o más electrones desapareados sometidos a la acción de un campo magnético externo [27-36].

El espectro de REE de los complejos de metales de transición suministra información sobre su estructura electrónica cuando éstos poseen electrones desapareados [30,36]. Así, la interacción del momento magnético de los núcleos atómicos puede causar desdoblamientos en las líneas del espectro REE. La estructura hiperfina resultante es indicativa de la posición del electrón desapareado en la molécula y, a partir de su estudio, se puede conocer la “densidad electrónica” del electrón desapareado en los orbitales de los átomos que forman la molécula. Por otra parte, la contribución orbital al magnetismo provoca cambios en el valor de  $g$ , de forma que las diferencias halladas pueden relacionarse con el grado de ocupación de los orbitales y el grado de hibridación, entre otros factores que determinan la contribución del momento orbital. Asimismo, la espectroscopia de REE permite estudiar la anisotropía magnética en monocristales. Los datos así obtenidos se pueden relacionar con el carácter de las uniones metal-ligando. Por último, esta técnica es muy útil para el estudio de las propiedades magnéticas de compuestos que contienen dos o más átomos paramagnéticos del mismo tipo en entornos diferentes. En este caso, las medidas de susceptibilidad magnética realizadas por los métodos habituales sólo permiten obtener el momento magnético promedio de dichos átomos, mientras que la espectroscopia de REE puede detectar las diferencias entre los mismos.

El ion Cu(II), con una configuración  $d^9$ , tiene un espín efectivo de  $s = +1/2$  y lleva asociado un momento angular de espín  $m_s = \pm 1/2$ , lo que conduce a un estado de espín doblemente degenerado. En presencia de un campo magnético esta degeneración se elimina y la diferencia de energía entre los dos estados viene dada por:

$$E = h\nu = g\beta H \quad [6.3]$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia,  $g$  es el factor de Landé de desdoblamiento (igual a 2.0023 para el electrón libre),  $\beta$  es el magnetón Bohr electrónico y  $H$  es el campo magnético [37-40]. Para campos magnéticos normales ( $\sim 3500$  G) la frecuencia de resonancia se encuentra en la región de la banda X de microondas ( $\sim 10^4$  MHz).

Para el ion Cu(II) libre hay también una interacción con el campo magnético debido al momento angular orbital (L) del electrón siendo la interacción total

$$E = (2.0023 S + L)H \quad [6.4]$$

En un complejo, la degeneración orbital se elimina por el campo de los ligandos y el momento angular orbital es reducido (“quenched”) para los estados fundamentales de estos complejos [35,41]. Asimismo, por efecto del acoplamiento espín-órbita, se produce cierta contribución del momento angular orbital de algunos estados excitados al estado fundamental. La extensión de estas contribuciones se refleja en modificaciones del valor de g.

Así, en un campo octaédrico el factor g es isótropo ( $g = g_x = g_y = g_z$ ) y se encuentra aumentado por encima del valor de g en el ion libre por el factor  $4r^2\lambda/\Delta$ , donde r mide conjuntamente la variación sufrida por los valores del momento angular orbital y de la constante de acoplamiento espín-órbita al pasar del ion libre al complejo. El valor de r es influido por factores como el grado de covalencia de la unión metal-ligando y la deslocalización electrónica desde los átomos dadores al ion Cu(II).

La distorsión de la geometría del complejo respecto al campo octaédrico hace que los factores g sean anisotrópicos. Así, por ejemplo, en presencia de una distorsión axial,  $g_z = g_{\parallel}$  y  $g_x = g_y = g_{\perp}$ . La magnitud de estos valores depende del tipo de distorsión existente:

Elongada. Estado fundamental  $(d_x^2 - y^2)^1$  o  $(d_{xy})^1$ :  $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2.0$

Comprimida. Estado fundamental  $(d_z^2)^1$ :  $g_{\perp} \gg g_{\parallel} \approx 2.0$

Para una distorsión rómbica se observan tres valores de g:  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  y es difícil encontrar una relación evidente entre los valores de g y el sentido de la distorsión (compresión-elongación), aunque generalmente para una distorsión por compresión en la que el estado fundamental es el  $(d_z^2)^1$ , el menor de los valores de g es inferior a 2.03.

En la práctica, los espectros de REE de los complejos se representan como la primera derivada de las curvas de absorción. Las formas generalmente encontradas para los complejos de  $\text{Cu(II)}$  son las que se representan en la Figura 6.14.

De todo cuanto se ha dicho se deduce que el espectro de REE dependerá del entorno que presenta el ion  $\text{Cu(II)}$ . Esto se debe, en buena medida, a que este entorno determina la configuración electrónica del estado fundamental. En la Tabla 6.6 se indica el orbital semiocupado en el estado fundamental para las estereoquímicas conocidas de los complejos de  $\text{Cu(II)}$ .

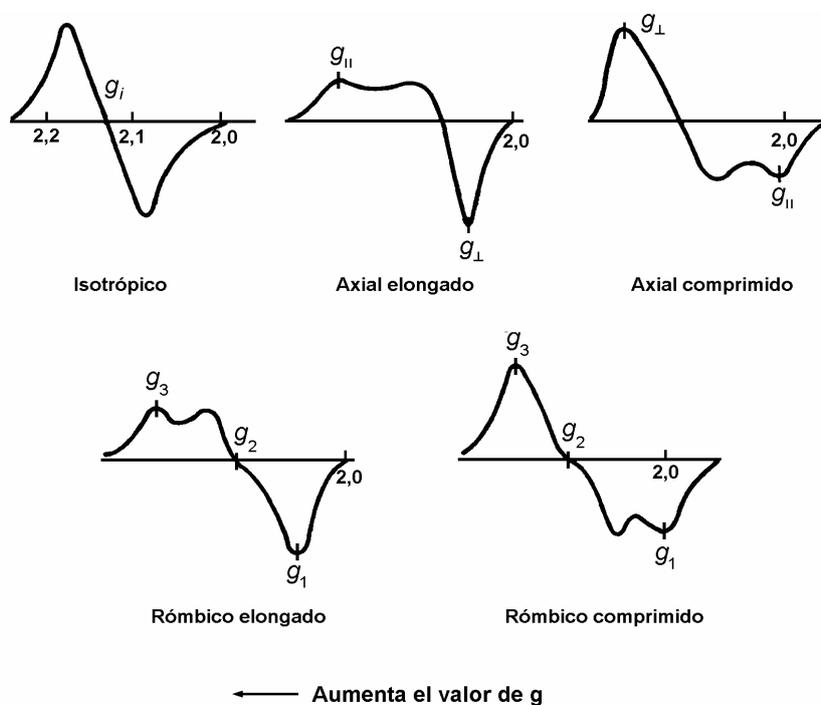


Figura 6.14. Espectros de REE obtenidos para diferentes complejos de  $\text{Cu(II)}$

Los espectros de REE del complejo **12** en estado sólido a 298 K y en DMSO a 77 K se muestran en las Figuras 6.15 y 6.16 mientras que los correspondientes a **13** se recogen en las Figuras 6.17 y 6.18. Los parámetros de REE se muestran en la Tabla 6.7.

Tabla 6.6

Orbital semiocupado del estado fundamental para las estereoquímicas conocidas del ion Cu(II)

Estereoquímica	Orbital semiocupado
Octaédrica elongada tetragonalmente	$(d_{x^2-y^2})^1$
Octaédrica elongada rómbicamente	
Planocuadrada	
Piramidal cuadrada	
Octaédrica con distorsión tetragonal por compresión	
Lineal	$(d_z^2)^1$
Bipiramidal trigonal	
Octaédrica cis distorsionada	
Tetraédrica comprimida	$(d_{xy})^1$
Octaédrica	$(d_{x^2-y^2})^1$ o $(d_z^2)^1$
Octaédrica trigonal	$(d_{yz})^1$ o $(d_{xz})^1$
Tetraédrica elongada	
Tetraédrica	$(d_{xy})^1$ o $(d_{xz})^1$ o $(d_{yz})^1$

Tabla 6.7

Parámetros de REE de los complejos **12** y **13**

	Sólido (298 K)		DMSO (77 K)			
	$\xi_{\parallel}$	$\xi_{\perp}$	$\xi_{\parallel}$	$\xi_{\perp}$	$A_{\parallel}^1$	G
<b>12</b>	2.24	2.05	2.24	2.05	144	4.85
<b>13</b>	2.26	2.06	2.28	2.07	135	4.00

<sup>1</sup>Unidades:  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

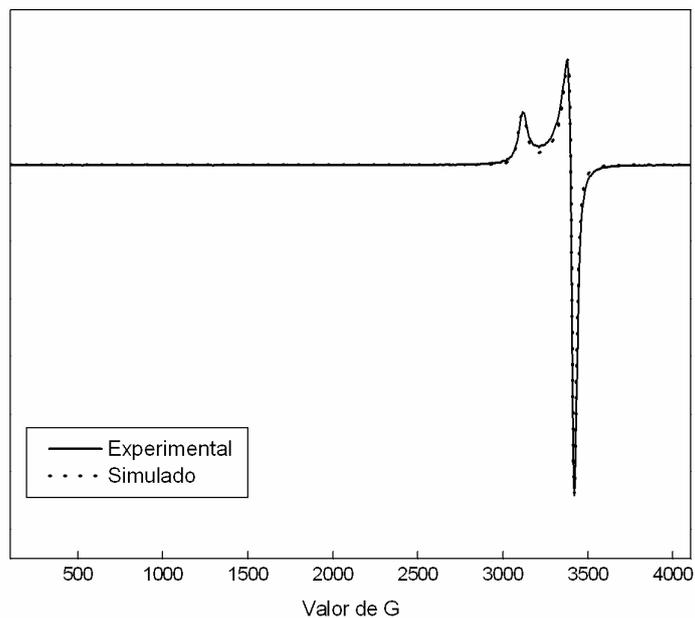


Figura 6.15. Espectro de REE del complejo sólido **12** a 298 K

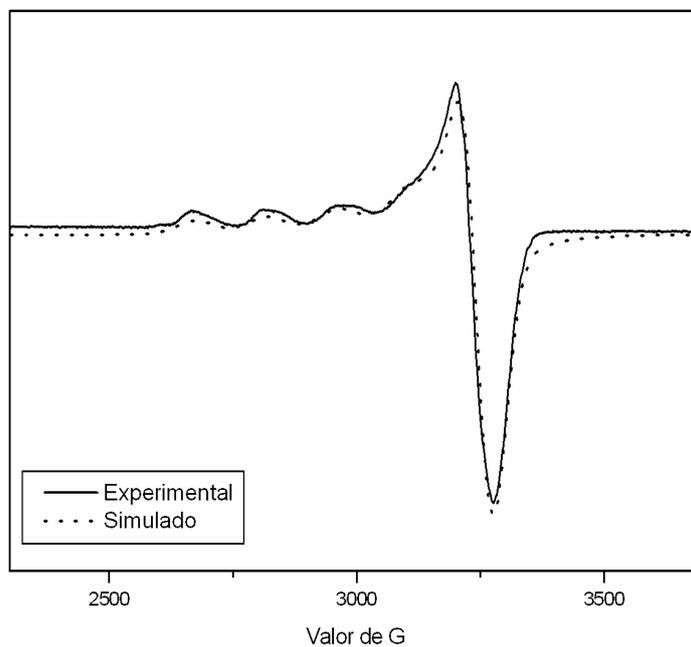


Figura 6.16. Espectro de REE del complejo **12** en DMSO a 77 K

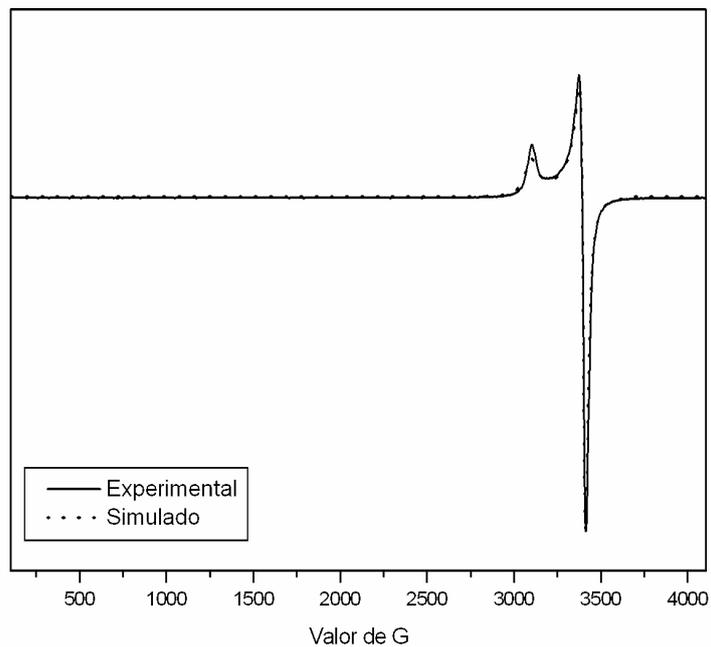


Figura 6.17. Espectro de REE del complejo sólido **13** a 298 K

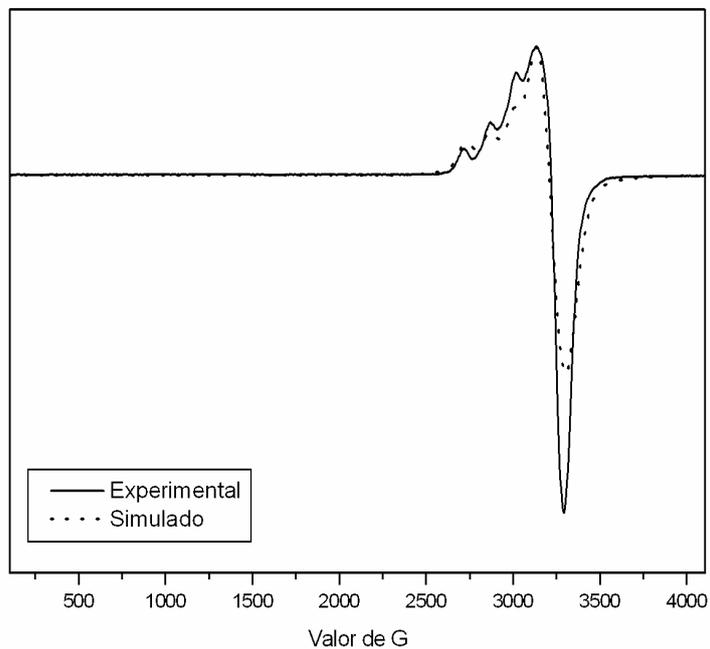


Figura 6.18. Espectro de REE del complejo **13** en DMSO a 77 K

Los espectros de **12** y **13** en fase sólida son típicamente axiales elongados con valores de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  bien definidos. A partir de los valores de  $g$  se ha calculado el parámetro geométrico  $G$  según la ecuación [6.5]:

$$G = \frac{g_{\parallel} - 2}{g_{\perp} - 2} \quad [6.5]$$

Se estima que valores de  $G$  comprendidos entre 3.5 y 5 indican que los valores de  $g$  medidos en la muestra policristalina son próximos a los valores moleculares [42-46]. Como se puede observar en la Tabla 6.7, tanto el parámetro  $G$  como los valores de  $g$  ( $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$ ) son consistentes con un estado fundamental  $(d_{x^2-y^2})^1$  con un acoplamiento de intercambio despreciable [22,47]. Esto está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y de espectroscopia electrónica de los que se deduce una geometría de pirámide cuadrada distorsionada alrededor de los iones Cu(II).

Con respecto a los espectros en DMSO a 77 K, también presentan un tensor  $g$  axial alargado y ambos muestran bandas de acoplamiento hiperfino.

Por otro lado, según Kivelson y Neiman [48], el parámetro  $g_{\parallel}$  está relacionado con el grado de covalencia de los enlaces metal-ligando, de modo que generalmente se cumple que en un entorno iónico  $g_{\parallel} > 2.3$  mientras que en un entorno covalente  $g_{\parallel} < 2.3$ . En nuestro caso, el valor de dicho parámetro es inferior a 2.3 lo cual indica un carácter covalente del enlace metal-ligando.

Los parámetros de REE  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$  y la energía de la banda correspondiente a las transiciones d-d en los espectros electrónicos en disolución de DMSO [12870  $\text{cm}^{-1}$  en **12** y 10880  $\text{cm}^{-1}$  en **13**] se han utilizado para calcular los parámetros de enlace  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$  y  $\gamma^2$ , que son una medida del grado de covalencia de los enlaces  $\sigma$  en el plano,  $\pi$  en el plano y  $\pi$  fuera del plano, respectivamente (Tabla 6.8) [49]. Dichos parámetros toman como valor la unidad en caso de un enlace iónico puro, decreciendo al aumentar la naturaleza covalente del enlace.

El valor del parámetro de enlace  $\sigma$  en el plano,  $\alpha^2$ , se ha calculado según la siguiente expresión [48,50]:

$$\alpha^2 = \frac{-A_{II}}{0.036} + (g_{II} - 2.0023) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2.0023) + 0.04 \quad [6.6]$$

Los valores de los factores de reducción orbital  $K_{\parallel} = \alpha^2 \beta^2$  y  $K_{\perp} = \alpha^2 \gamma^2$  se calcularon mediante las siguientes expresiones:

$$K_{II}^2 = \frac{(g_{II} - 2.0023)E_{d-d}}{8\lambda_0} \quad [6.7]$$

$$K_{\perp}^2 = \frac{(g_{\perp} - 2.0023)E_{d-d}}{2\lambda_0} \quad [6.8]$$

donde  $\lambda_0$  es la constante de acoplamiento espín-órbita, con un valor de  $-828 \text{ cm}^{-1}$  para un sistema Cu(II).

Tabla 6.8

Parámetros de enlace y de reducción orbital de **12** y **13**

	$\alpha^2$	$\beta^2$	$\gamma^2$	$K_{\parallel}$	$K_{\perp}$
<b>12</b>	0.6990	0.9768	0.8709	0.6828	0.6088
<b>13</b>	0.7217	0.9358	0.9241	0.6752	0.6669

De acuerdo con Hathaway [22]:

- para enlaces  $\sigma$  puros:  $K_{\parallel} \approx K_{\perp} \approx 0,77$
- para enlaces  $\pi$  en el plano:  $K_{\parallel} < K_{\perp}$
- para enlaces  $\pi$  fuera del plano:  $K_{\perp} < K_{\parallel}$

En los complejos aquí estudiados se observa que  $K_{\parallel} > K_{\perp}$ , lo que indica la presencia de enlaces  $\pi$  fuera del plano. Además, esto se confirma por los parámetros de enlace  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$  y  $\gamma^2$ , que son menores que la unidad y consistentes tanto con enlaces  $\sigma$  en el plano como con enlaces  $\pi$  fuera del plano.

6.1.6. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Los espectros IR de los compuestos **12** y **13** en el intervalo de longitudes de onda  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  se muestran en las Figuras 6.19 a 6.22. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 5.7.

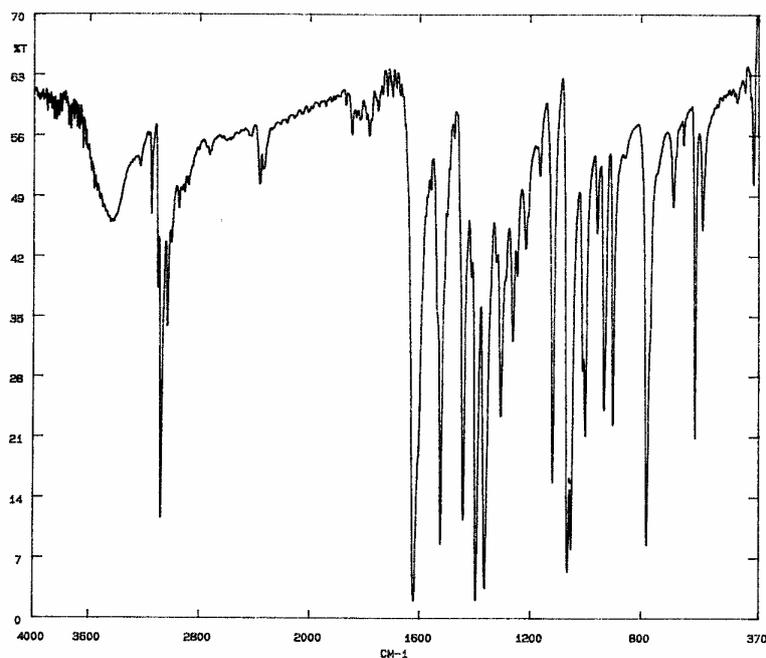


Figura 6.19. Espectro IR de **12** en la zona  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$

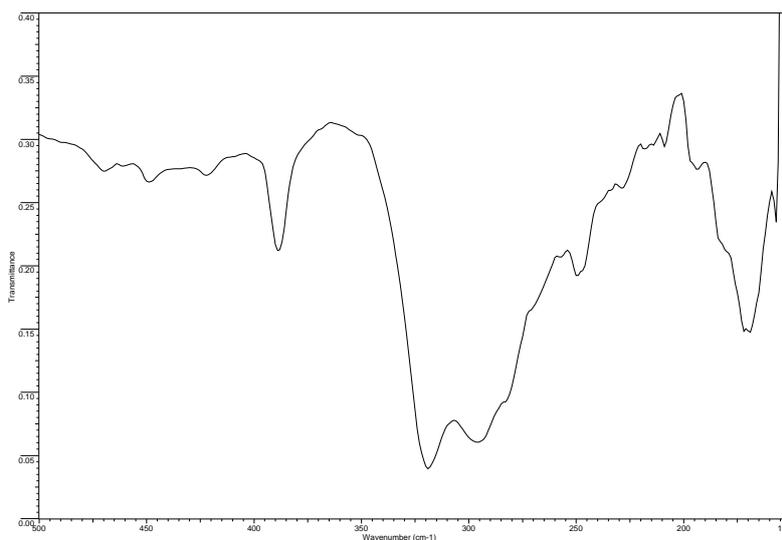


Figura 6.20. Espectro IR de **12** en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

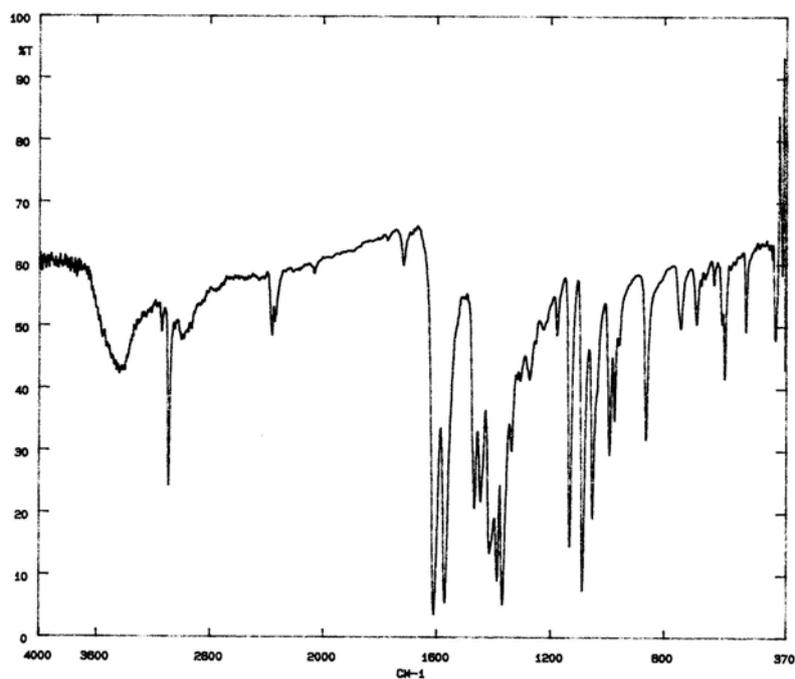


Figura 6.21. Espectro IR de **13** en la zona  $4000-370\text{ cm}^{-1}$

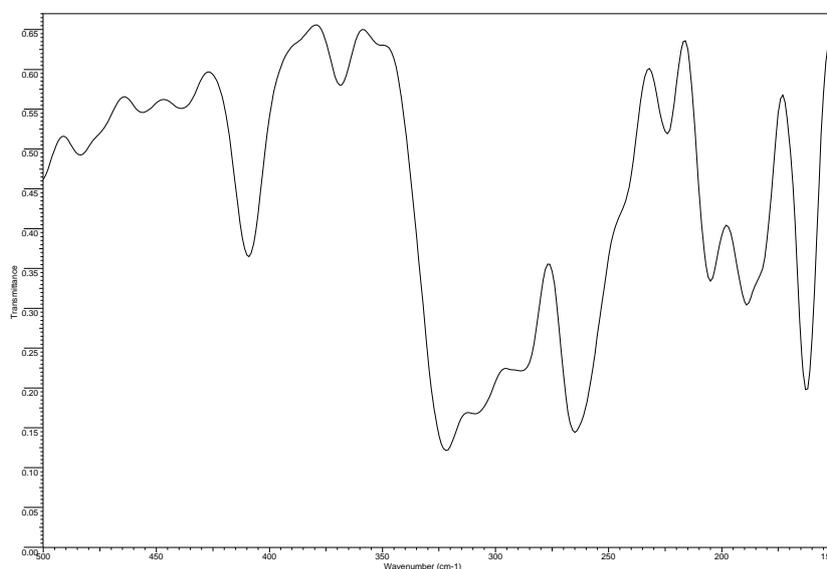


Figura 6.22. Espectro IR de **13** en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

En la zona más energética de los espectros de **12** y **13** aparece una banda ancha a  $3446\text{ cm}^{-1}$  y  $3435\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, atribuible a moléculas de agua de humedad.

En lo que se refiere a la zona del infrarrojo lejano y teniendo en cuenta que el grupo cromóforo de los complejos es de la forma general  $\text{MX}_3\text{Y}_2$  (pirámide cuadrada) y que la simetría de los iones es  $\text{C}_1$ , la aplicación del análisis del grupo local de simetría predice la aparición de cinco modos activos en el infrarrojo, debidos a vibraciones de tensión metal-ligando [51,52].

Sin embargo, los espectros IR de los complejos **12** y **13** en el rango  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  muestran sólo cuatro nuevas bandas respecto al espectro de los ligandos en la misma zona. De ellas, la primera (a  $388\text{ cm}^{-1}$  en **12** y a  $409\text{ cm}^{-1}$  en **13**) se puede atribuir a la vibración  $\nu(\text{Cu-N}_{\text{pirazol}})$  [53,54], mientras que las bandas a  $319\text{ cm}^{-1}$  en **12** y  $322\text{ cm}^{-1}$  en **13** se pueden asignar, de acuerdo con la bibliografía consultada, a  $\nu(\text{Cu-Cl}_{\text{terminal}})$ . La banda a  $295\text{ cm}^{-1}$  (**12**) y a  $290\text{ cm}^{-1}$  (**13**) engloba las dos vibraciones  $\nu(\text{Cu-Cl}_{\text{puente}})$  [52,55-57]. Finalmente, una banda correspondiente a  $\nu(\text{Cu-N}_{\text{tiazolina}})$  se registra a  $249\text{ cm}^{-1}$  en **12** y a  $247\text{ cm}^{-1}$  en **13** [58].

## 6.2. Sistemas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$

La reacción de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con cada uno de los ligandos objeto de estudio, en las condiciones expuestas en el Apartado 2.3, ha permitido aislar dos fases cristalinas de color azul.

### 6.2.1. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental de las fases sólidas antes mencionadas, que se muestran en la Tabla 6.9, son coherentes con las fórmulas empíricas propuestas.

Tabla 6.9

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$*

		%C	%H	%N	%S
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$ $[\text{C}_6\text{H}_7\text{CuN}_5\text{O}_6\text{S}]_n$	Calculado	21.15	2.07	20.55	9.41
	Encontrado	21.06	2.03	20.19	9.49
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CuN}_9\text{O}_9\text{S}_2$	Calculado	26.05	3.01	18.99	8.69
	Encontrado	26.15	2.74	18.61	8.69

### 6.2.2. Difracción de rayos X de monocristal

El tamaño, la forma y calidad de los cristales constituyentes de las fases sólidas ha permitido su análisis por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 6.10 se muestran los datos principales de los cristales examinados, de las condiciones de barrido y de los parámetros de acuerdo obtenidos después del último ciclo de refinamiento.

Las estructuras se han resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno heterocíclicos se fijó geométricamente con valores de  $U_{iso}$  derivados de los valores de  $U_{eq}$  del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos.

Además, en el caso del compuesto **14** se determinó la configuración absoluta de la unidad estructural a partir de la estimación del parámetro de Flack [59].

Las coordenadas fraccionarias de los átomos que componen las subunidades asimétricas de cada uno de los compuestos y los coeficientes de desplazamiento térmico se recogen en el Apéndice I del CD que acompaña esta Tesis.

En la Figuras 6.23 y 6.24 se representan las estructuras de los complejos **14** y **15**, respectivamente, en las que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%, y en las Tablas 6.11 y 6.12 se indican las distancias y los ángulos de enlace más relevantes.

El complejo **14** es un polímero de coordinación que consta de cadenas paralelas que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *c*, cada una de ellas integrada por unidades estructurales  $[Cu(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)(\text{PiTn})]$  que se unen entre sí a través de ligandos nitrato puente. Una vista de este ordenamiento se muestra en la figura 6.25.

Tabla 6.10

Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[Cu(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)(\text{PiTn})]_n$  (**14**) y  $[Cu(\text{NO}_3)(\text{DMPiTn})]_2(\mu\text{-NO}_3)_2$  (**15**)

	<b>14</b>	<b>15</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.75 x 0.52 x 0.26	0.30 x 0.20 x 0.15
Sistema cristalino	Ortorrómico	Monoclínico
Grupo espacial	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	8.657(5)	10.236(1)
b (Å)	14.336(5)	8.070(1)
c (Å)	9.360(5)	15.912(1)
$\beta$ (°)		91.50(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	1161.6(1)	1314.0(1)
Z	4	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.594	1.864
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.335	1.858
F (000)	560	748
Intervalo $\theta$	21.2-46.8	2.3-35.4
Intervalo de índices de Miller	$0 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 17, -11 \leq l \leq 0$	$-16 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 26$
Reflexiones independientes	1263	6358
Reflexiones observadas	1258 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]	5496 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	172	192
Parámetro de Flack	0.05(5)	
R	0.049	0.027
R <sub>w</sub>	0.1386	0.0671
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1113P)^2 + 1.2547P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0361P)^2 + 0.4780P]$
GooF	1.058	1.05
$\rho_{\max}, \rho_{\min}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.466, -0.661	1.46, -0.608

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

El cristal en **15** está constituido por moléculas dimeras centrosimétricas  $[\{\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{DMPiTn})\}_2(\mu\text{-NO}_3)_2]$  en las que dos ligandos nitrato actúan como puentes entre dos átomos de cobre, formando anillos de cuatro miembros que son planos debido a la presencia del centro de inversión. La pentacoordinación alrededor de cada uno de los centros metálicos se completa por un ligando nitrato monodentado terminal y un ligando orgánico que se comporta como didentado.

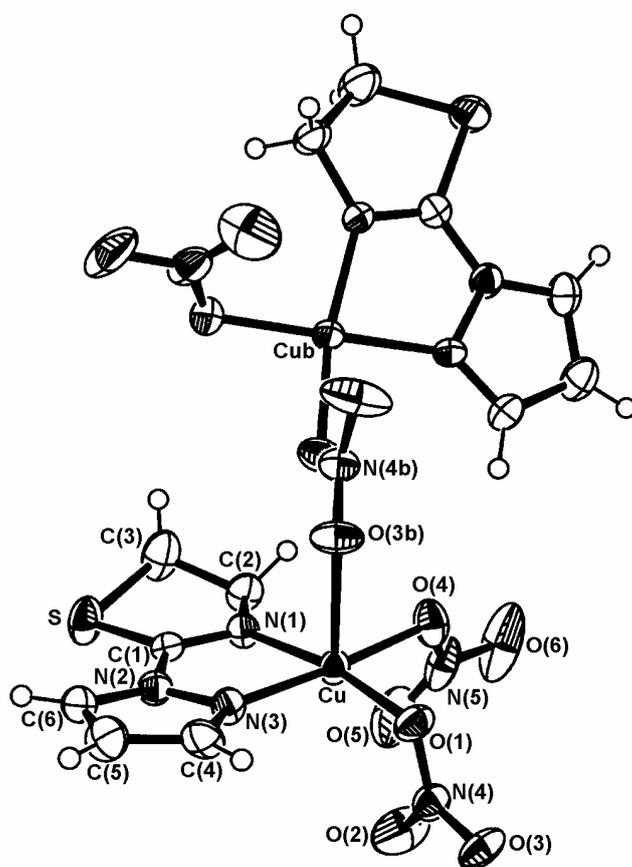


Figura 6.23. Estructura molecular de la unidad estructural  $[\text{Cu}(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)(\text{PiTn})]$  (**14**)

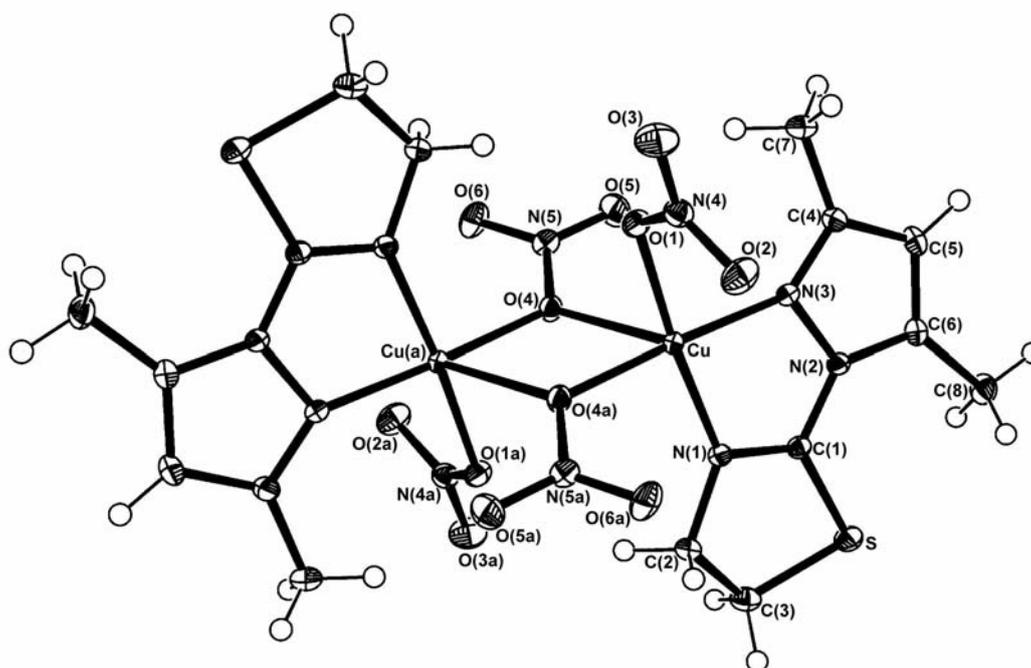


Figura 6.24. Estructura molecular de  $[Cu(NO_3)(DMPiTn)]_2(\mu-NO_3)_2$  (**15**)

La distancia  $Cu-(ONO_2)_{terminal}$  [ $Cu-O(4) = 1.945(4) \text{ \AA}$ ] en **14** está de acuerdo con el rango correspondiente a este tipo de uniones [ $Cu-(ONO_2)_{terminal}$ :  $1.950 \text{ \AA}-1.996 \text{ \AA}$ ] para dos polímeros de coordinación de Cu(II) con grupo cromóforo  $CuN_2O_3$  [60,61], recogidos en la base de datos cristalográficos de Cambridge [7] en los cuales el ion metálico está unido a dos ligandos nitrato monodentados terminales y a uno puente. Dichos compuestos muestran en sus distancias  $Cu-(ONO_2)_{puente}$  [ $2.288 \text{ \AA}$ ,  $2.378 \text{ \AA}$ ] una menor asimetría que la presentada por **14** en dichas uniones [ $Cu-O(1) = 1.999(5) \text{ \AA}$ ;  $Cu-O(3b) = 2.336(5) \text{ \AA}$ ]. Se trata pues del primer polímero de cadena en el que los iones Cu(II), con índice de coordinación cinco y grupo cromóforo  $CuN_2O_3$ , se encuentran unidos a dos grupos nitrato puente y a uno monodentado.

Respecto al dímero **15**, las distancias entre los átomos de cobre y los grupos nitrato puente [ $Cu-O(4) = 2.335(1) \text{ \AA}$ ;  $Cu-O(4a) = 1.992(1) \text{ \AA}$ ] son similares a las halladas en una búsqueda en CSD para dímeros de Cu(II) análogos al que nos ocupa, en

la que se encontraron solamente tres compuestos [62,63]. Estas distancias van de 2.360 Å a 2.403 Å, para la distancia Cu-(ONO<sub>2</sub>)<sub>puente</sub> larga y de 1.975 Å a 2.011 Å para la corta. En lo que respecta a las longitudes de enlace Cu-(ONO<sub>2</sub>)<sub>terminal</sub> [Cu-O(1) = 1.970(1) Å], se encuentran dentro del intervalo de longitudes de enlace que presentan estos compuestos: [1.963-2.009 Å].

Por otro lado, la longitud de enlace entre los átomos de cobre y los átomos de nitrógeno tiazolínicos [Cu-N(1) = 1.996(5) Å en **14**; 1.986(1) Å en **15**] son comparables al valor calculado como promedio para dieciséis complejos pentacoordinados de Cu(II) con este tipo de uniones [1.958(9) Å]. Asimismo, las distancias correspondientes al enlace entre el cobre y el nitrógeno pirazólico [Cu-N(3) = 1.998(5) Å en **14**; 2.003(1) Å en **15**], resultan comparables al el valor promedio calculado [1.972(4) Å] para 30 complejos pentacoordinados con el grupo cromóforo CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrados en CSD [7].

Tabla 6.11

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 14*

Cu-O(1)	1.999(5)	Cu-O(4)	1.945(4)
Cu-O(3b)	2.336(5)	Cu-N(1)	1.996(5)
Cu-N(3)	1.998(5)	C(1)-N(1)	1.278(7)
C(1)-N(2)	1.382(8)	N(3)-N(2)	1.348(7)
C(2)-N(1)	1.462(8)	C(1)-S	1.733(6)
C(6)-N(2)	1.367(7)	C(4)-N(3)	1.314(8)
O(1)-Co-O(4)	91.5(2)	O(1)-Cu-O(3b)	89.1(2)
O(1)-Cu-N(1)	169.5(2)	O(1)-Cu-N(3)	90.3(2)
O(4)-Cu-O(3b)	87.6(2)	O(4)-Cu-N(1)	97.9(2)
O(4)-Cu-N(3)	176.4(2)	N(1)-Cu-N(3)	80.6(2)
N(1)-Cu-O(3b)	96.0(2)	N(3)-Co-O(3b)	89.3(2)

Siguiendo los métodos propuestos por Addison y *col.* [1] y por Muetterties y Guggenberger [2] para cuantificar la geometría alrededor de un átomo pentacoordinado (ya comentados en el Apartado 6.1.2), se obtienen para  $\tau$  y  $\Delta$  los valores 0.11 y 0.88, respectivamente, en el caso del polímero de coordinación **14**, mientras que para el dímero **15** estos valores son  $\tau = 0.03$  y  $\Delta = 0.88$  lo que indica que el poliedro de coordinación puede describirse como una pirámide cuadrada ligeramente distorsionada hacia bipirámide trigonal. En **14**, el plano basal está formado por dos átomos de nitrógeno de PiTn [Cu-N(1) = 1.996(5) Å; Cu-N(3) = 1.998(5) Å], un átomo de oxígeno de un ligando nitrato puente didentado [Cu-O(1) = 1.999(5) Å] y un átomo de oxígeno de un ligando nitrato monodentado [Cu-O(4) = 1.945(4) Å], mientras que la posición apical está ocupada por un segundo ligando nitrato puente perteneciente a otra unidad estructural [Cu-O(3b) = 2.336(5) Å]. En el caso de **15**, el ápice de la pirámide está ocupado por el átomo de oxígeno O(4) de uno de los ligandos nitrato puente y la base está formada por los átomos N(1) y N(3) del ligando orgánico, el átomo O(1) del ligando nitrato terminal y el O(4a) del otro ligando nitrato puente.

Tabla 6.12

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 15*

Cu-O(1)	1.970(1)	Cu-O(4)	2.335(1)
Cu-N(1)	1.986(1)	Cu-N(3)	2.003(1)
Cu-O(4a)	1.992(1)	C(1)-N(1)	1.283(1)
C(1)-N(2)	1.383(1)	N(3)-N(2)	1.376(1)
C(2)-N(1)	1.473(1)	C(1)-S	1.734(1)
C(6)-N(2)	1.376(1)	C(4)-N(3)	1.331(1)
O(1)-Cu-O(4)	81.8(1)	O(1)-Cu-N(1)	175.2(1)
O(1)-Cu-N(3)	95.5(1)	O(1)-Cu-O(4a)	86.4(1)
N(1)-Cu-O(1)	175.2(1)	N(1)-Cu-O(4)	101.8(1)
N(1)-Cu-N(3)	80.3(1)	N(1)-Cu-O(4a)	97.6(1)
N(3)-Cu-O(4)	109.7(1)	N(3)-Cu-O(4a)	176.8(1)

Respecto al ordenamiento supramolecular, cabe mencionar que las cadenas poliméricas de **14** se mantienen unidas entre sí mediante fuerzas de van der Waals, quedando descartadas las interacciones aromáticas de apilamiento ( $\pi$ - $\pi$  stacking) entre anillos de pirazol pertenecientes a diferentes cadenas puesto que la distancia intercentroides es 4.332 Å, que está fuera del rango [3.3-3.8 Å] [64,65].

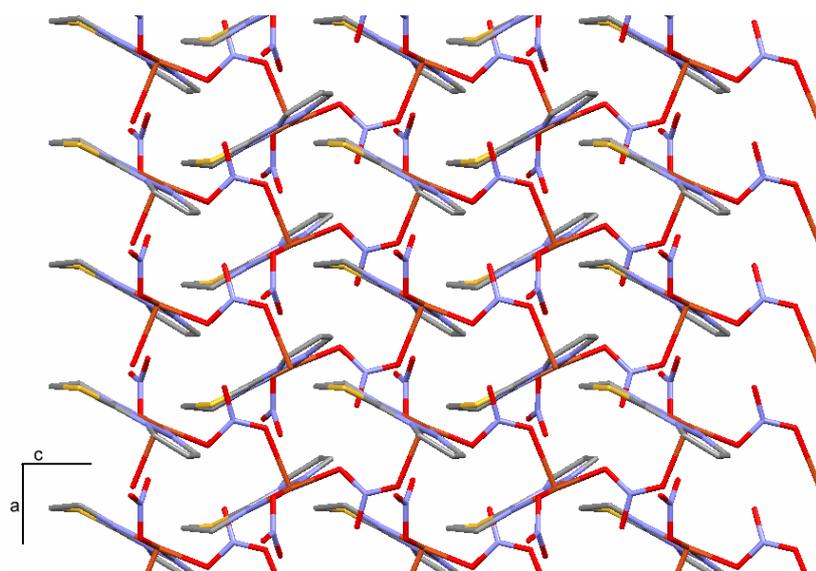
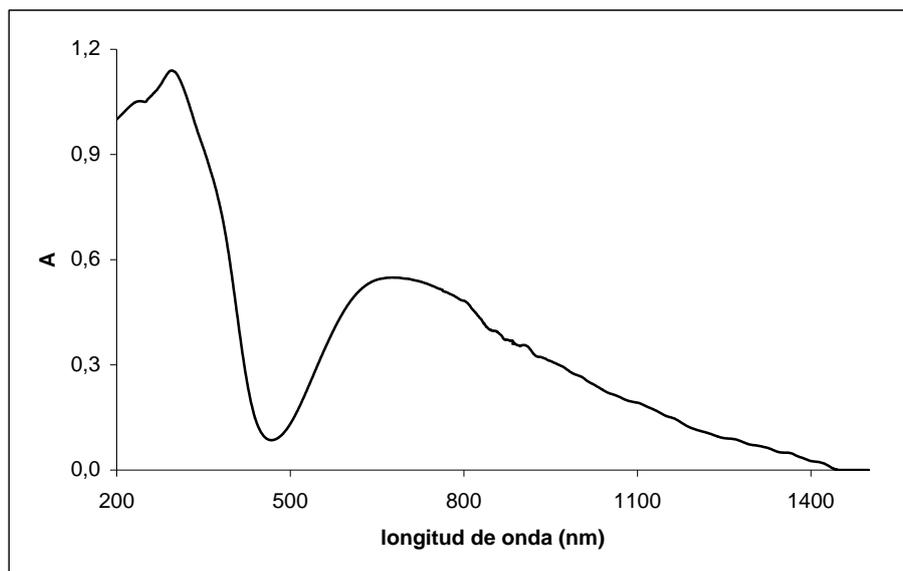
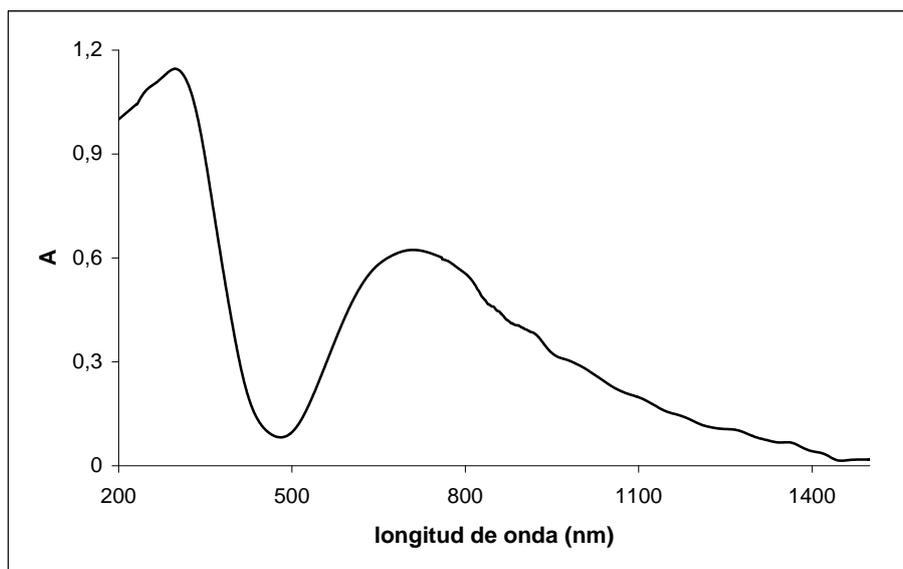


Figura 6.25. Vista del ordenamiento supramolecular de **14** perpendicular al eje b.

### 6.2.3. Espectroscopia electrónica

En los espectros electrónicos de los complejos **14** y **15**, recogidos en las Figuras 6.26 y 6.27, respectivamente, se observan dos zonas masivas de absorción. La primera de ellas presenta un máximo a 296 nm ( $33780\text{ cm}^{-1}$ ) en el caso de **14** y a 298 nm ( $33560\text{ cm}^{-1}$ ) en el de **15**. La posición e intensidad de estas absorciones permiten asignarlas a bandas de transferencia de carga. Por el contrario, la banda situada a 678 nm ( $14750\text{ cm}^{-1}$ ) en **14** y a 709 nm ( $14100\text{ cm}^{-1}$ ) en **15** son asignables a transiciones d-d. De acuerdo con la discusión reflejada en el apartado 6.1.3, dichas transiciones son  ${}^2A[(d_{z^2})^1]$ ,  ${}^2A[(d_{xy})^1]$ ,  ${}^2A[(d_{xz})^1]$ ,  ${}^2A[(d_{yz})^1] \leftarrow {}^2A[(d_{x^2-y^2})^1]$ .

Figura 6.26. *Espectro electrónico de 14*Figura 6.27. *Espectro electrónico de 15*

Como se puede observar al comparar los espectros anteriores con los correspondientes a los complejos **12** y **13**, la banda debida a las transiciones d-d se encuentra desplazada hacia longitudes de onda menores en ambos sistemas. Esto está de acuerdo, según la serie espectroquímica, con el mayor desdoblamiento de campo producido por los ligandos nitrato frente a los ligandos cloro puente en **12** y **13**.

6.2.4. Estudio del comportamiento magnético

El estudio del comportamiento magnético de los complejos **14** y **15** se ha realizado de manera similar a la de los dímeros **12** y **13**. Los datos de  $\chi_M$  por mol de unidad monomérica en el caso del polímero de coordinación **14**, y por mol de dímero para **15** (corregidos en la forma indicada en el Apartado 2.3.6) en función de la temperatura se han representado en las Figuras 6.28 y 6.29. Asimismo, en las Figuras 6.30 y 6.31 se muestran las representaciones de  $\chi_M T$  con respecto a T. A su vez, se ha representado la variación de  $1/\chi_M$  frente a T (Figuras 6.32 y 6.33), pudiéndose comprobar que ambos compuestos obedecen a la ley de Curie-Weiss, en la que C y  $\theta$  toman los valores de  $0.243 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y  $-0.466 \text{ K}$  en el caso de **14** y de  $0.286 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y  $-0.233 \text{ K}$  para **15** (Tabla 6.5).

En el compuesto **14**, los valores de  $\chi_M$  y T se han ajustado según un modelo para iones Cu(II) igualmente espaciados utilizando la expresión numérica para  $J < 0$  indicada en la ecuación 6.9 [66]. El mejor ajuste se ha conseguido para  $J = -0.18 \text{ cm}^{-1}$  y con un factor de Landé, también ajustado, de 2.24 (Tabla 6.5).

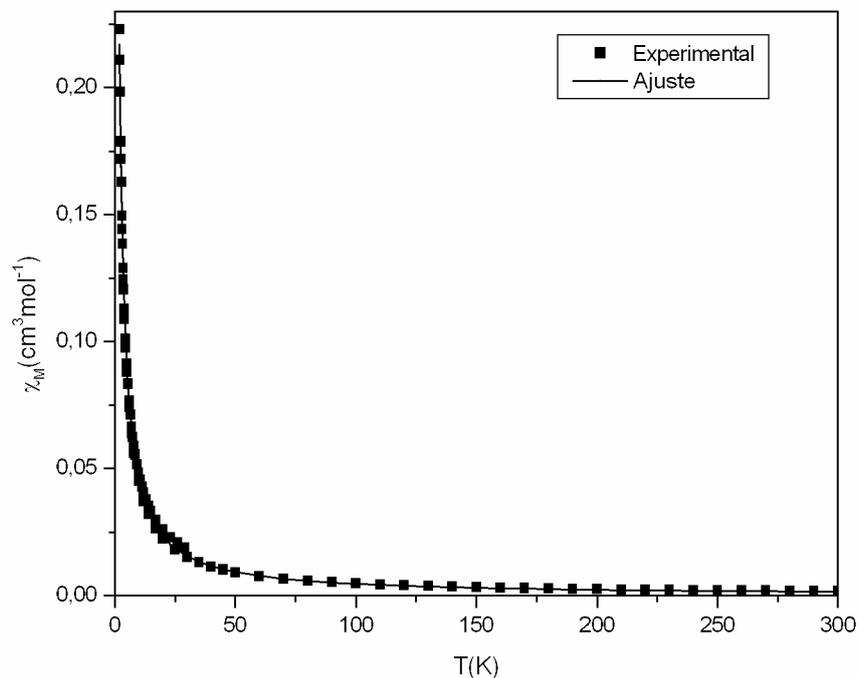
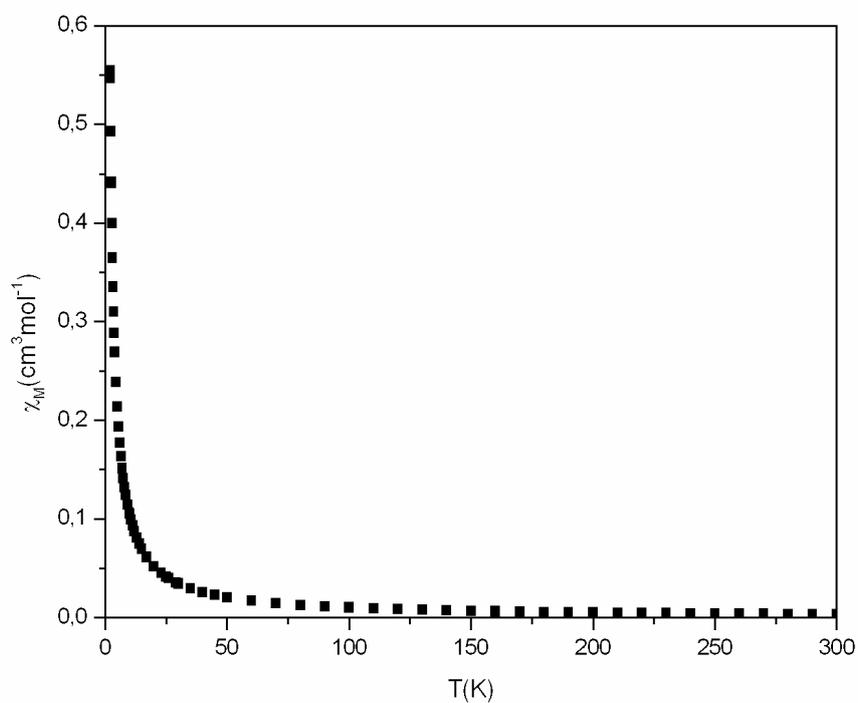
$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \left[ \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \right] \quad [6.9]$$

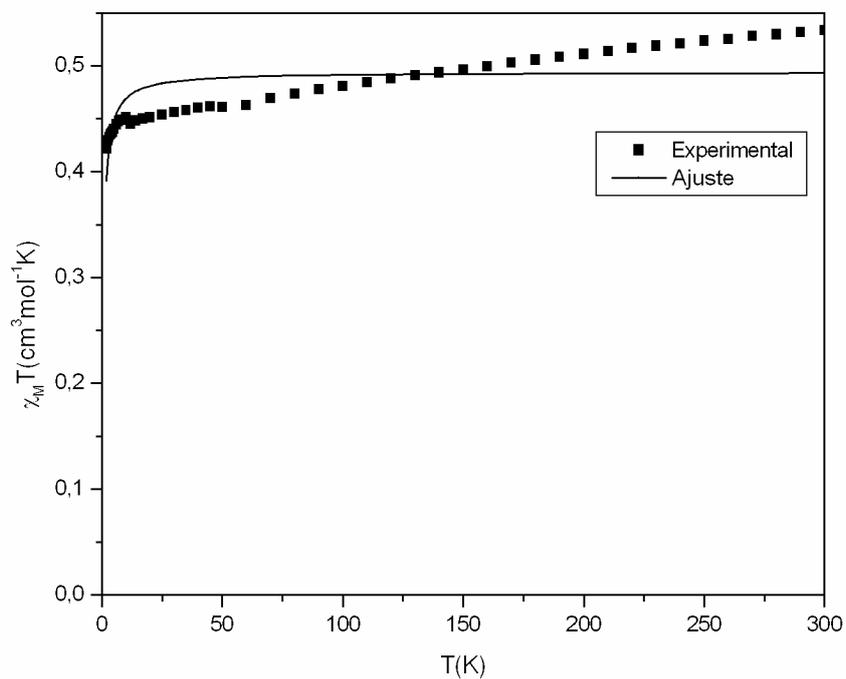
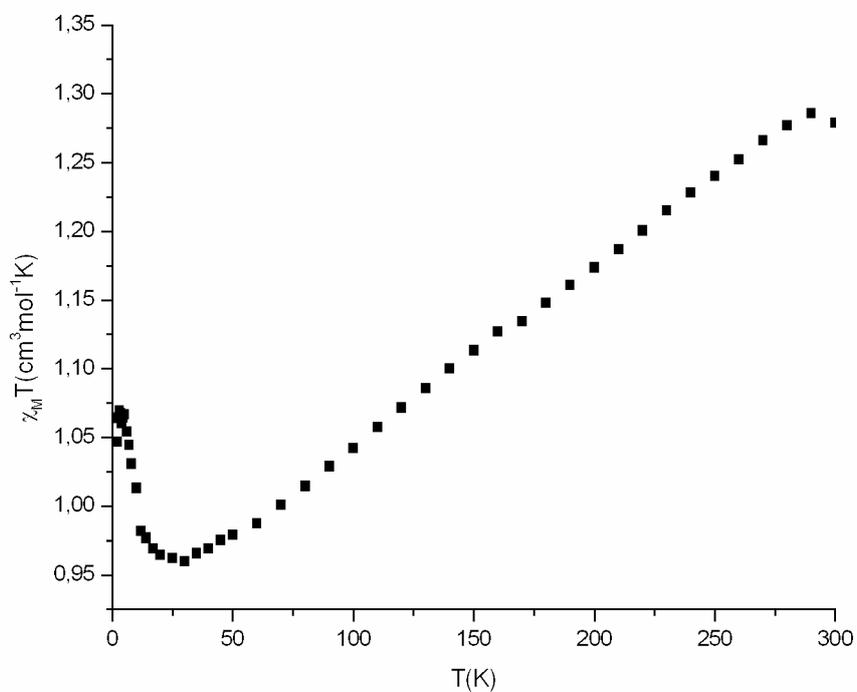
donde  $x = -J/k_B T$ .

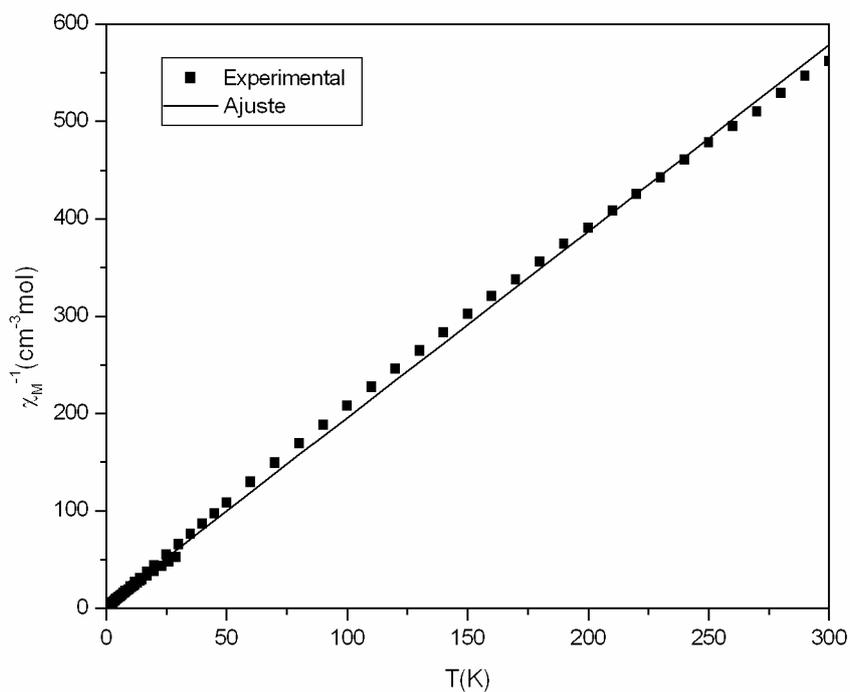
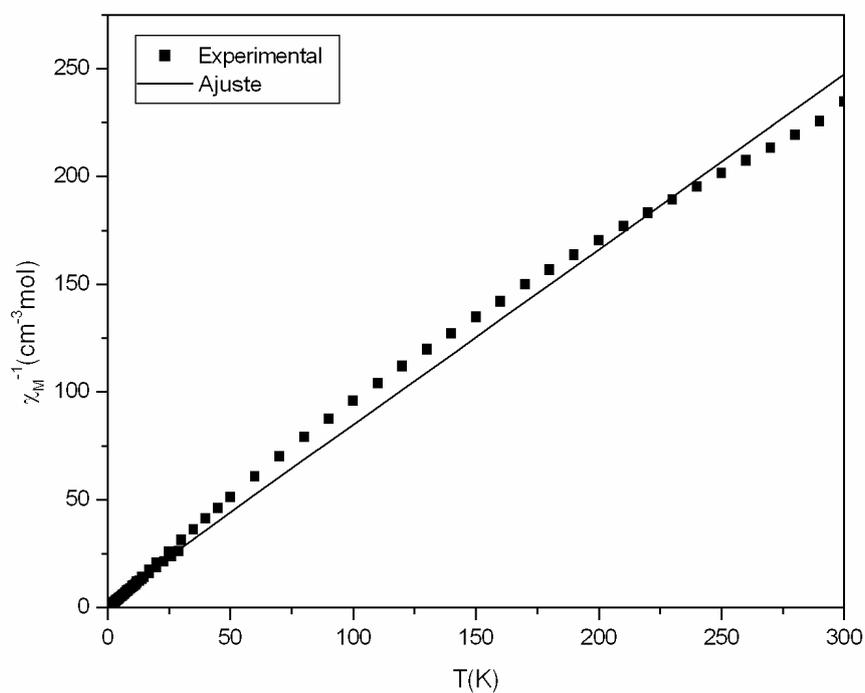
El pequeño valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético se debe al modo de coordinación apical-ecuatorial entre dos iones cobre vecinos, que no favorece el acoplamiento antiferromagnético [67].

Tabla 6.5  
Valores para la constante de acoplamiento J, el parámetro de acuerdo R, la constante de Curie y la constante de Weiss en **14** y **15**

	J (cm <sup>-1</sup> )	R	C (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\theta$ (K)
<b>14</b>	-0.18	$4.66 \cdot 10^{-9}$	0.243	-0.466
<b>15</b>	—	—	0.286	-0.233

Figura 6.28. Variación de  $\chi_M$  en función de  $T$  para **14**Figura 6.29. Variación de  $\chi_M$  en función de  $T$  para **15**

Figura 6.30. Variación de  $\chi_M T$  en función de  $T$  para **14**Figura 6.31. Variación de  $\chi_M T$  en función de  $T$  para **15**

Figura 6.32. Variación de  $\chi_M^{-1}$  en función de  $T$  para **14**Figura 6.33. Variación de  $\chi_M^{-1}$  en función de  $T$  para **15**

En lo que respecta al complejo **15**, la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura parece similar a la que presenta **14**, pero en la Figura 6.31 se puede comprobar que el comportamiento magnético es significativamente diferente. El producto  $\chi_M T$  decrece con la temperatura desde 300 K a 25 K, aumentando entonces a temperaturas inferiores hasta alcanzar un máximo a 3K y disminuyendo de nuevo. Aunque los datos experimentales no se han podido ajustar a ningún modelo, la disminución inicial es indicativa de un acoplamiento antiferromagnético, pero el aumento experimentado por la curva a baja temperatura sugiere la existencia de acoplamiento ferromagnético interdímeros o bien la presencia de una impureza magnética. En cuanto al descenso final, puede ser debido a un desdoblamiento a campo cero del estado fundamental triplete [68].

#### 6.2.5. Espectroscopia de resonancia de espín electrónico

Los espectros REE del polímero de coordinación **14** en fase sólida y en DMSO vienen representados en las Figuras 6.34 y 6.35, respectivamente, mientras que los correspondientes al dímero **15** aparecen en las Figuras 6.36 y 6.37. Asimismo, sus parámetros se recogen en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14

Parámetros de REE de los complejos **14** y **15**

	Sólido (298 K)			DMSO (77 K)				
	g <sub>1</sub>	g <sub>2</sub>	g <sub>3</sub>	g <sub>1</sub>	g <sub>2</sub>	g <sub>3</sub>	A <sub>  </sub> <sup>1</sup>	G
<b>14</b>	2.06	2.07	2.23	2.05	2.07	2.25	137	4.29
<b>15</b>	2.06	2.11	2.23	2.05	2.05	2.26	136	4.86

<sup>1</sup>Unidades:  $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

El espectro de REE de la muestra policristalina de **14** presenta características de un tensor g rómbico elongado, así como el espectro en DMSO a 77 K.

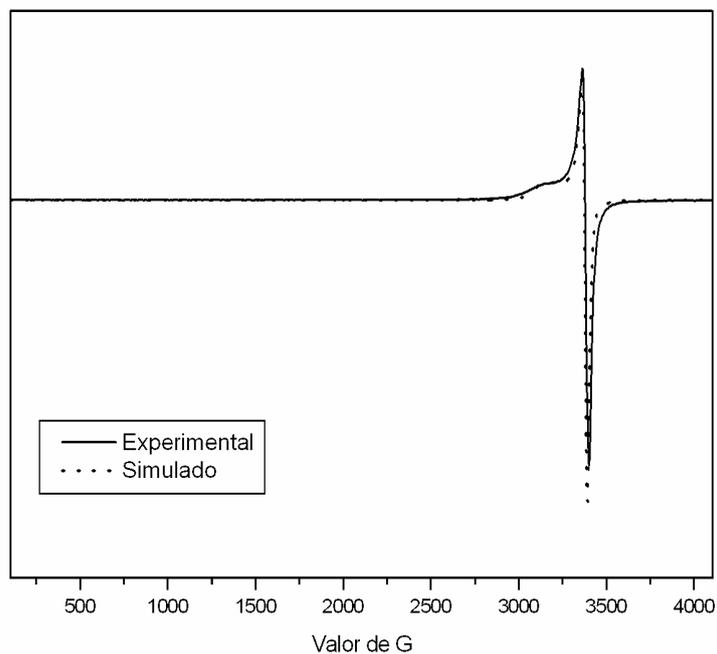


Figura 6.34. Espectro de REE del complejo sólido **14** a 298 K

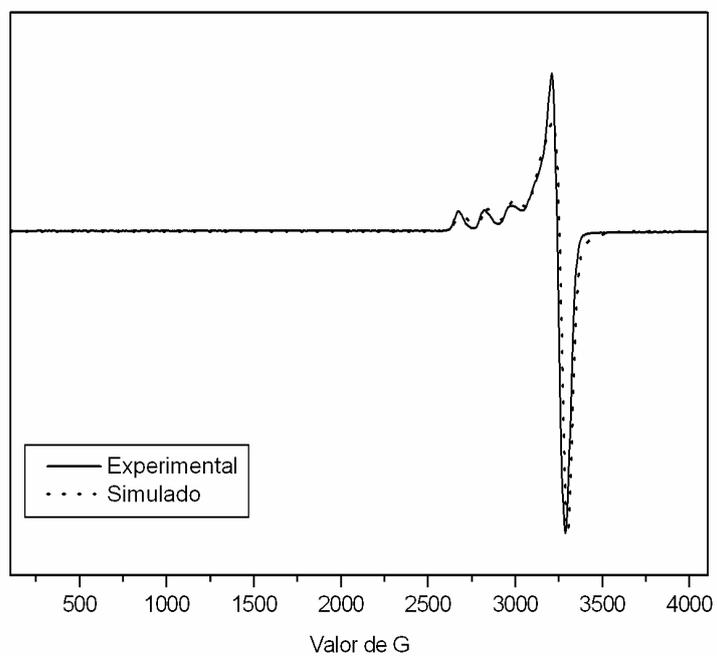


Figura 6.35. Espectro de REE del complejo **14** en DMSO a 77 K

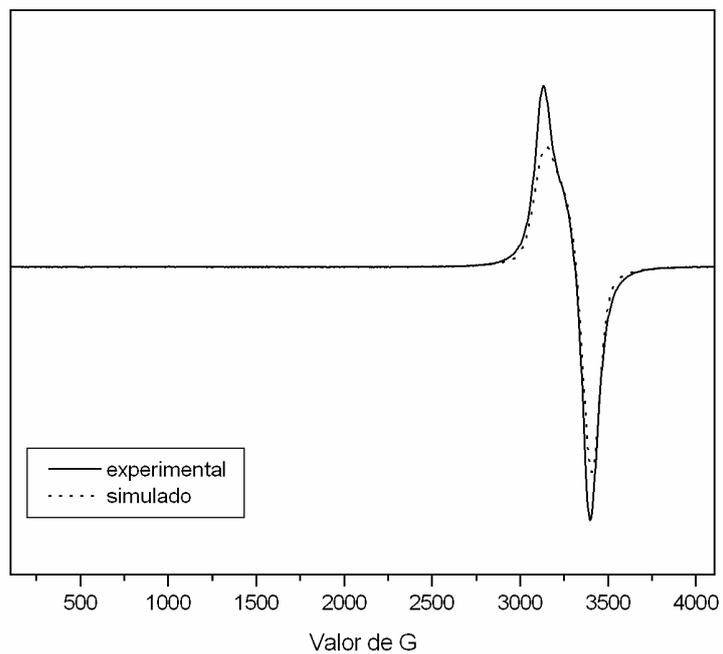


Figura 6.36. Espectro de REE del complejo sólido **15** a 298 K

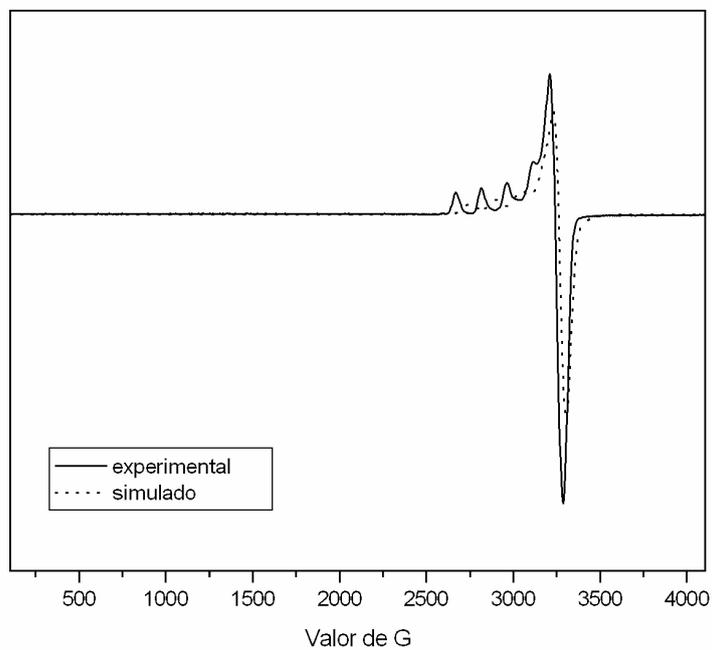


Figura 6.37. Espectro de REE del complejo **15** en DMSO a 77 K

A partir de los valores de  $g$ , se ha calculado el parámetro  $G$  de acuerdo con la expresión [6.10] o [6.5] en el caso de **15**:

$$G = \frac{g_3 - 2.0023}{\left(\frac{g_1 + g_2}{2}\right) - 2.0023} \quad [6.10]$$

El valor del parámetro geométrico  $G$ , que es una medida de la interacción de intercambio entre los centros de cobre, es inferior a 4.4 en **14**, lo que es consistente con un estado fundamental  $(d_{x^2-y^2})^1$  con un acoplamiento de intercambio pequeño [69-71]. De acuerdo con ello y con el hecho de que  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$ , todo parece indicar una geometría alrededor del ion Cu(II) de pirámide cuadrada con un estado fundamental  $(d_{x^2-y^2})^1$ , lo que es concuerda con los resultados de difracción de rayos X de monocristal y de espectroscopia electrónica, que señalan una geometría en torno al ion Cu(II) de pirámide cuadrada distorsionada [42,47].

En el caso del complejo **15**, el espectro en fase sólida indica igualmente la presencia de un tensor rómbico elongado, no así el espectro en DMSO a 77 K, que muestra las características de un tensor axial elongado.

Tanto el valor del parámetro geométrico  $G$  (dentro del rango de 3.5-5.0) como los valores de  $g$  ( $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$ ) son consistentes con un estado fundamental  $(d_{xy})^1$  o  $(d_{x^2-y^2})^1$ . Teniendo en cuenta estos resultados junto con los obtenidos en espectroscopia electrónica, la geometría de coordinación alrededor del átomo de cobre se puede describir como pirámide cuadrada [22,47].

A partir de los valores de los parámetros  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  (o  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ),  $A_{\parallel}$  y la banda debida a las transiciones d-d en DMSO ( $12060 \text{ cm}^{-1}$  en **14** y  $12063 \text{ cm}^{-1}$  en **15**) se han calculado los valores de los parámetros de covalencia ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) y los valores de los factores de reducción orbital ( $K_{\parallel}$ ,  $K_{\perp}$ ), mostrados en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15

Parámetros de enlace y de reducción orbital de **14** y **15**

	$\alpha^2$	$\beta^2$	$\gamma^2$	$K_{\parallel}$	$K_{\perp}$
<b>14</b>	0.6921	0.9697	0.9360	0.6711	0.6478
<b>15</b>	0.7000	0.9831	0.8767	0.6881	0.6137

En ambos complejos se observa que  $K_{\parallel} > K_{\perp}$ , lo que indica la presencia de enlaces  $\pi$  fuera del plano. Además, esto se confirma por los parámetros de enlace  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$  y  $\gamma^2$ , que son menores que la unidad y consistentes, por tanto, con enlaces  $\sigma$  en el plano de fuerte carácter covalente y con enlaces  $\pi$  fuera del plano [22].

#### 6.2.6. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Los espectros de los complejos **14** y **15** en las zonas del infrarrojo medio y lejano se muestran en las Figuras 6.38 a 6.41. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 4.30.

La región de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  a  $1700 \text{ cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo se ha estudiado utilizando pastillas de alta concentración de la muestra, lo que ha permitido revelar la presencia de tres bandas a  $1794$ ,  $1747$  y  $1736 \text{ cm}^{-1}$  para **14** y a  $1765$ ,  $1729$  y  $1715 \text{ cm}^{-1}$  para **15**, asignables a bandas de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) de grupos nitrato. De ellas, la que se registra a mayor número de onda corresponden a grupos nitrato puente mientras que las otras dos son debidas a grupos nitrato monodentados, de acuerdo con lo indicado en la bibliografía [52,72,73]. El resto de bandas asignadas al ligando nitrato, como las debidas a los modos  $\nu_3$  detectadas a  $1385 \text{ cm}^{-1}$  en **14** y **15**, la banda a  $1062 \text{ cm}^{-1}$  en **14** asignable al modo de vibración  $\nu_1$ , así como las debidas a los modos  $\nu_2$  y  $\nu_4$  en ambos complejos, son coherentes con los datos recogidos para este tipo de vibraciones en la bibliografía [74,75].

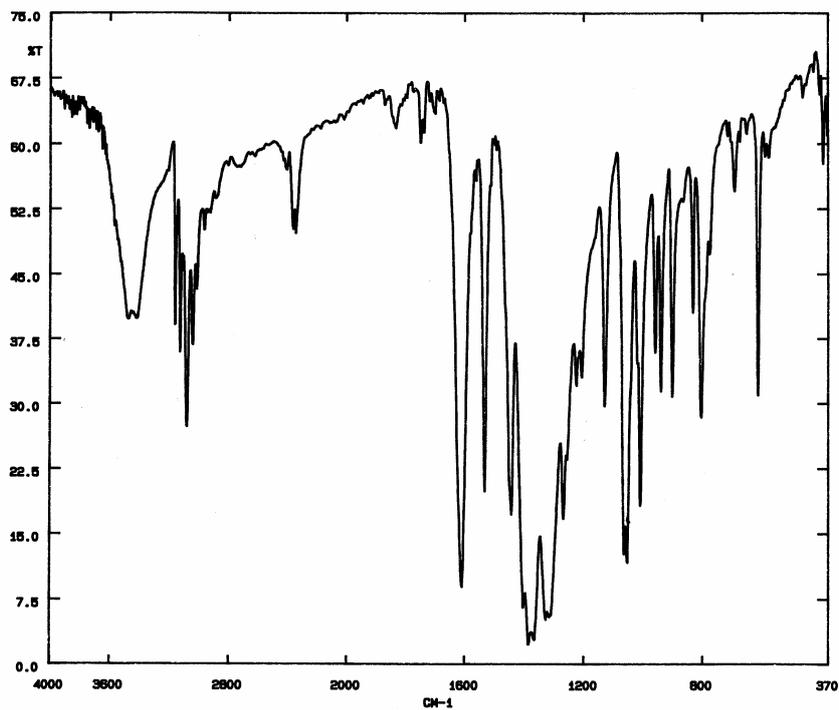


Figura 6.38. Espectro IR de **14** en la zona  $4000-370\text{ cm}^{-1}$

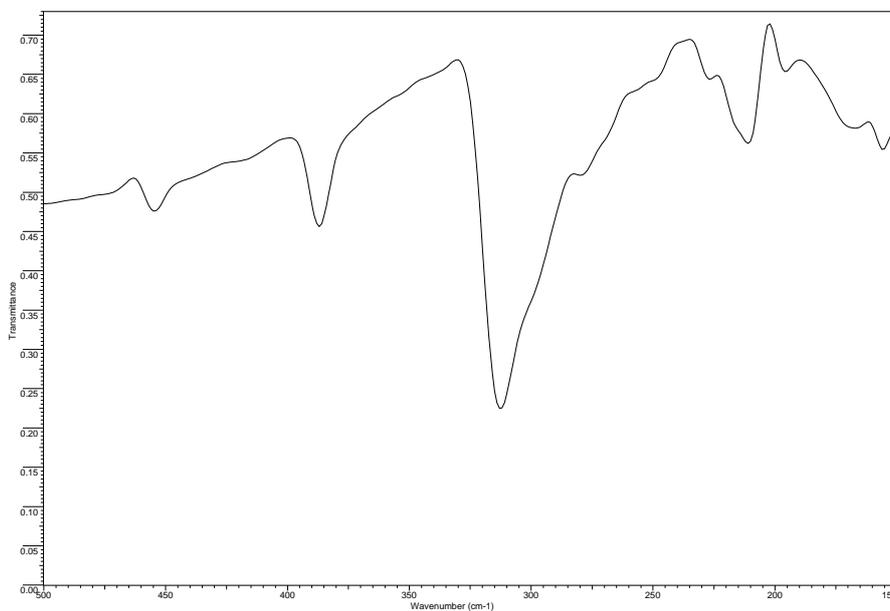


Figura 6.39. Espectro IR de **14** en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

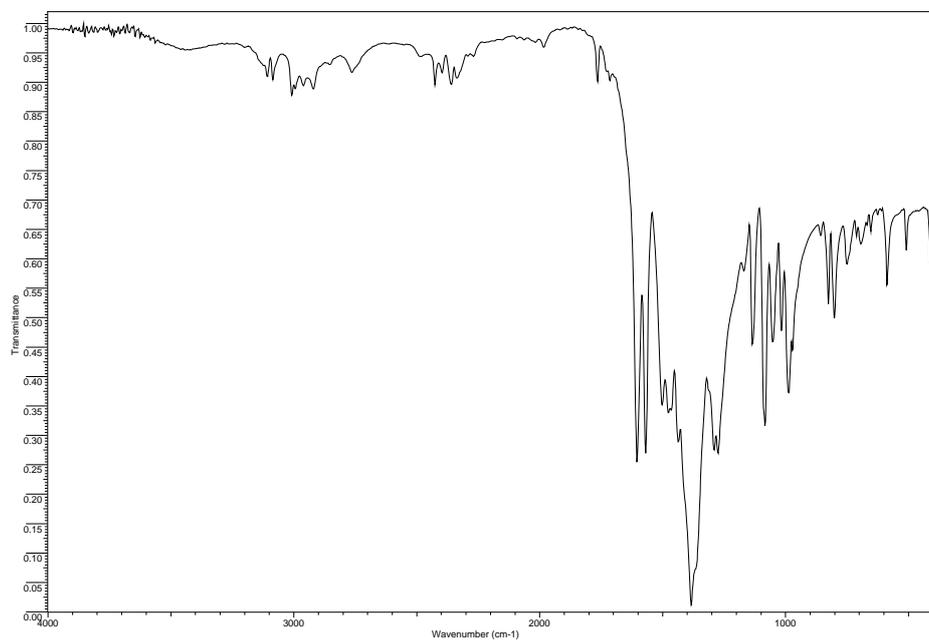


Figura 6.40. Espectro IR de **15** en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

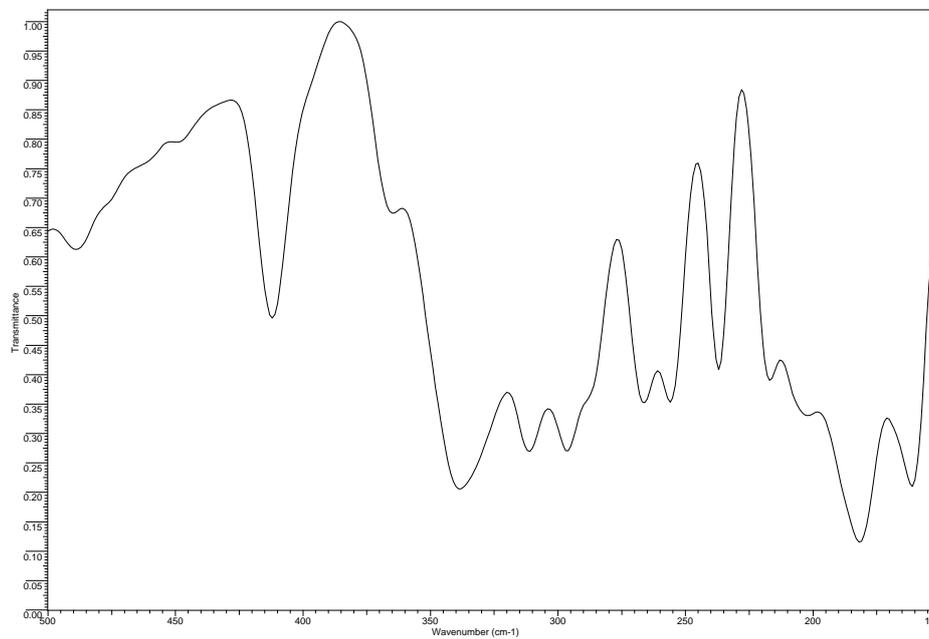


Figura 6.41. Espectro IR de **15** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

Dado que la simetría local de los iones Cu(II) en ambos compuestos es  $C_1$ , cabría esperar la presencia de cinco bandas en la zona menos energética del espectro correspondientes a otros tantos modos de vibración de tensión  $\nu(\text{Cu-ligando})$  activos en el infrarrojo, todos ellos de simetría A [51,52]. Sin embargo, en la región de  $400\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  se observan sólo cuatro bandas que han sufrido una intensificación.

Así, entre  $386\text{ cm}^{-1}$  y  $311\text{ cm}^{-1}$  se registran dos bandas que se pueden asignar al modo de vibración  $\nu(\text{Cu-ONO}_2)$  en coherencia con los datos bibliográficos, que indican que este tipo de uniones se registran normalmente entre  $350\text{ cm}^{-1}$  y  $250\text{ cm}^{-1}$  [76,77].

Basándonos en los datos recogidos sobre espectroscopia infrarroja de complejos de Cu(II) con uniones Cu-N<sub>pirazol</sub>, en los que estas vibraciones aparecen entre  $280\text{ cm}^{-1}$  y  $326\text{ cm}^{-1}$  [53,78], la banda que se detecta a  $280\text{ cm}^{-1}$  en **14** y a  $296\text{ cm}^{-1}$  en **15** se ha asignado a la vibración  $\nu(\text{Cu-N}_{\text{pirazol}})$ .

Por último, a  $211\text{ cm}^{-1}$  en **14** y  $237\text{ cm}^{-1}$  en **15** se detectan sendas bandas atribuibles a modos de vibración  $\nu(\text{Cu-N}_{\text{tiazolina}})$  [58].

**6.3. Bibliografía**

- [1] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschorr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349-1356.
- [2] E. L. Muetterties, J. Guggemberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1748-1756.
- [3] M. C. Favas, D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* **27** (1980) 325-463.
- [4] R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 119-235.
- [5] O. Carugo, C. Bisi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 2895-2902.
- [6] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) S1-S83.
- [7] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect B* **58** (2002) 389-397.
- [8] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 380-388.
- [9] R. H. P. Francisco, J. R. Lechat, A. C. Massabni, C. B. Melios, M. Molina, *J. Coord. Chem.* **10** (1980) 149-153.
- [10] A. J. Costa-Filho, C. E. Munte, C. Barberato, E. E. Castellano, M. P. D. Mattioli, R. Calvo, O. R. Nascimento, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 4413-4421.
- [11] S. Kingsley, V. Chandrasekhar, C. D. Incarvito, M. K. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5890-5896.
- [12] G. Valle, R. Ettore, V. Peruzzo, *Acta Crystallogr., Sect. C* **51** (1995) 1293-1295.
- [13] J. L. Shaw, T. B. Cardon, G. A. Lorigan, C. J. Ziegler, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1073-1080.
- [14] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354-1358.
- [15] C.K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complex". Pergamon Press, London (1962).
- [16] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry". 5<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Oxford (1984).
- [17] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, "Advanced Inorganic Chemistry". 6<sup>th</sup> ed., Wiley-Interscience, New York (1999).
- [18] W. E. Hatfield, R. Whyman, *Transition Met. Chem.* **47** (1969) 5-.

- [19] A. S. Brill, "Transition Metals in Biochemistry". Springer-Verlag, Berlín (1977).
- [20] B. J. Hathaway, *Essays Chem.* **2** (1971) 61-.
- [21] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **5** (1970) 143-207.
- [22] B. J. Hathaway en "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 5. (G. Wilkinson, ed.), Pergamon Press, New York (1987).
- [23] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **214** (1952) 451-465.
- [24] J. Ribas Gispert, "Química de Coordinación". Ediciones Omega, Barcelona (2000).
- [25] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79** (1950) 350-356.
- [26] M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, A. E. Martell, J. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 2328-2334.
- [27] G. R. Eaton, S. S. Eaton en "Comprehensive Coordination Chemistry II", Vol. 2. (J. A. McCleverty, T. J. Meyer, eds.) Elsevier, Oxford (2004).
- [28] T. Rojo, L. Lezama (eds.), "Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica". Servicio Editorial Universidad del País Vasco, Bilbao (1993).
- [29] A. E. Martell (ed.), "Coordination Chemistry", Vol. 1. Van Nostrand, New York, (1971).
- [30] B. R. McGarvey, *Transition Met. Chem.* **3** (1966) 89-201.
- [31] B. R. Bencini, D. Gatteschi, *Transition Met. Chem.* **8** (1982) 1-178.
- [32] G. E. Pake, T. M. Estle, "The Physical Principles of Paramagnetic Resonance". Benjamin, New York (1976).
- [33] W. Low, "Paramagnetic Resonance in Solids". Academic Press, New York (1960).
- [34] J. E. Wertz, J.R. Bolton, "Electron Spin Resonance, Elemental Theory and Practical Applications". McGraw-Hill, New York (1972).
- [35] A. Abragam, B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions". Clarendon Press, Oxford (1970).
- [36] T. H. Crawford, J. D. Dalton, *Arch. Biochem. Biophys* **131** (1969) 123-138.

- [37] F. E. Mabbs, D. J. Machin, "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman and Hall, London (1973).
- [38] A. Earnshaw, "An Introduction to Magnetochemistry". Academic Press, London (1968).
- [39] R. McGarvey, en "Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes", Vol. 3. (R.L. Carlin, ed.), Edward Arnold Pub., London (1966).
- [40] D. R. Eaton, K. Zaw, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 197-227.
- [41] R. S. Drago, "Physical Methods in Chemistry". Saunders, Eastbourne (1977).
- [42] S. Tyagi, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981) 2029-2033.
- [43] I. M. Procter, B. J. Hathaway, P. Nicholls, *J. Chem. Soc. A* (1968) 1678-1684.
- [44] M. J. Bew, R. J. Dudley, R. J. Fereday, B. J. Hathaway, R. C. Slade, *J. Chem. Soc. A* (1971) 1437-1441.
- [45] I. M. Procter, B. J. Hathaway, P. G. Hodgson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972) 3689-3697.
- [46] K. Madhukar, B. Madhu, B. A. Sastry, G. Ponticelli, M. Massaccesi, *Polyhedron* **8** (1989) 935-940.
- [47] B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 1196-1199.
- [48] D. Kivelson, R. R. Neiman, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 149-155.
- [49] M. Joseph, V. Suni, M. R. Prathapachandra Kurup, M. Nethaji, A. Kishore, S. G. Bhat, *Polyhedron* **23** (2004) 3069-3080.
- [50] A. H. Maki, B. R. McGarvey, *J. Chem Phys.* **29** (1958) 35-38.
- [51] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. R. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method". Wiley & Sons, New York (1972).
- [52] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons, 3ª edición, New York (1978).
- [53] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Polyhedron* **20** (2001) 2531-2536.
- [54] N. Saha, N. Mukherjee, *Polyhedron* **3** (1984) 135-1140.

- [55] B. De Castro, C. Freire, D. Domínguez, J. Gomes, *Polyhedron* **10** (1991) 2541-2549.
- [56] A. Bernalte-García, F.J. García-Barros, F.J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, R. Pedrero-Marín, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 15-23.
- [57] Y. J. Weaver, J. A. Weaver, *J. Nucl. Inorg. Chem.* **37** (1975) 1309-1310.
- [58] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahinos, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 3574-3582.
- [59] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39** (1983) 876-881.
- [60] H. Casellas, P. Gamez, J. Reedjik, I. Mutikainen, U. Turpeinen, W. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 7918-7924.
- [61] P. Gamez, P. de Hoog, O. Roubeau, M. Lutz, W. L. Driessen, A. L. Spek, J. Reedjik, *Chem. Commun.* (2002) 1488-1489.
- [62] G. Aromí, P. Gamez, H. Koigman, A. L. Spek, W. L. Driessen, J. Reedjik, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1394-1400.
- [63] D. A. McMorran, P. J. Steel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3321-3326.
- [64] A. Albert, F. Hernández Cano en "Cristalografía" (coord. F. Hernández Cano, C. Foces-Foces, M. Martínez Ripoll). Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, (1995).
- [65] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885-3896.
- [66] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1415-1421.
- [67] S. Shit, J. Chakraborty, S. Sen, G. Pilet, C. Desplanches, S. Mitra, *J. Mol. Struct.* **891** (2008) 19-24.
- [68] P. de Hoog, P. Gamez, M. Lüken, O. Roubeau, B. Krebs, J. Reedjik, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 213-218.
- [69] P. Bindu, M. R. Prathapachandra Kurup, T. S. Satyakeerty, *Polyhedron* **18** (1999) 321-331.
- [70] U. L. Kala, S. Suma, M. R. Prathapachandra Kurup, S. Krishnan, R. P. John, *Polyhedron* **26** (2007) 1427-1435.

- [71] R. P. John, A. Sreekanth, V. Rajakannan, T. A. Ajith, M. R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* **23** (2004) 2549-2559.
- [72] A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 1957-1964.
- [73] G. J. Kleywegt, W. G. R. Wiesmeijer, G. J. Van Driel, W. L. Driessen, J. Reedijk, J. H. Noordik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 2177-2184.
- [74] S. Youngme, N. Chaichit, K. Damnatara, *Polyhedron* **21** (2002) 943-950.
- [75] A. Potapov, A. I. Khlebnikov, *Polyhedron* **25** (2006) 2683-2690.
- [76] M. C. García-Cuesta, A. M. Lozano, J. J. Meléndez-Martínez, F. Luna-Giles, A. L. Ortiz, L. M. González-Meléndez, F. L. Cumbreira, *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 993-999.
- [77] K. Madhukar, B. Madhu, B.A. Sastry, G. Ponticelli, M. Massaccesi, *Polyhedron* **8** (1989) 935-940.
- [78] K. Mészáros, Szécsényi, V. M. Leovac, V. I. Češljević, A. Kovács, G. Pokol, Gy. Argay, A. Kálmán, G. A. Bogdanović, Ž. K. Jaćimović, A. Spasojević-de Biré, *Inorg. Chim. Acta* **353** (2003) 253-262.

## **Capítulo VII**

# **ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Zn(II)/LIGANDOS**

**CAPÍTULO VII. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR  
DE LOS SISTEMAS Zn(II)/PiTn y Zn(II)/DMPiTn**

**7.1. Sistemas ZnCl<sub>2</sub>/PiTn y ZnCl<sub>2</sub>/DMPiTn**

**7.1.1. Análisis elemental**

La reacción de ZnCl<sub>2</sub> en etanol del 96 % con PiTn y con DMPiTn ha conducido a sendas fases sólidas cristalinas incoloras. Los resultados del análisis elemental de estas fases, junto con las fórmulas empíricas propuestas, se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas ZnCl<sub>2</sub>/PiTn y ZnCl<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
ZnCl <sub>2</sub> /PiTn (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )	Calculado	24.89	2.44	14.52	11.08
	Encontrado	24.96	2.44	14.14	10.69
ZnCl <sub>2</sub> /DMPiTn (C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> OS <sub>2</sub> )	Calculado	29.43	3.70	12.87	9.82
	Encontrado	29.65	3.63	12.73	9.97

**7.1.2. Difracción de rayos X de monocristal**

Gracias al método de síntesis utilizado para la obtención de las fases sólidas de los sistemas ZnCl<sub>2</sub>/PiTn y ZnCl<sub>2</sub>/DMPiTn, se han podido aislar cristales de calidad y tamaño adecuados para llevar a cabo su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 7.2 se recogen las características principales de los cristales escogidos así como los parámetros de acuerdo obtenidos tras el último ciclo de refinamiento.

Las estructuras se han resuelto por el método de Patterson y subsecuentes síntesis de Fourier, siendo refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos distintos del hidrógeno se refinaron utilizando parámetros anisotrópicos de temperatura. Los átomos de hidrógeno heterocíclicos fueron introducidos en posiciones calculadas teóricamente con factores isotrópicos de temperatura, U<sub>iso</sub>, derivados de los valores U<sub>eq</sub> correspondientes. Los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua fueron localizados a partir de sucesivas síntesis de

diferencias de Fourier e incluidos en los cálculos con un factor isotrópico de temperatura común a todos ellos.

Tabla 7.2

*Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Zn}(\text{PiTn})_2]$  (16) y  $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2][\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$  (17)*

	<b>16</b>	<b>17</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.12 x 0.10 x 0.07	0.26 x 0.17 x 0.12
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	8.608(5)	14.616(1)
b (Å)	10.778(6)	9.108(1)
c (Å)	11.234(6)	19.119(1)
$\alpha$ (°)	97.82(1)	
$\beta$ (°)	92.73(1)	94.87(1)
$\gamma$ (°)	96.29(1)	
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	1024.3(9)	2536.1(1)
Z	2	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.877	1.710
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.077	2.499
F (000)	576	1320
Intervalo $\theta$	1.8-26.7	1.4-29.6
Intervalo de índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 26
Reflexiones independientes	4327	7078
Reflexiones observadas	2802 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]	5513 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	235	290
R	0.0472	0.0338
Rw	0.099	0.073
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0414P)^2 + 0.2296P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0329P)^2 + 0.0000P]$
GooF	1.081	1.116
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.667, -0.607	0.526, -0.679

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

Las representaciones de las estructuras de los complejos **16** y **17** se muestran en las Figuras 7.1 y 7.2, con elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50 %. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes vienen recogidos en las Tablas 7.3 y 7.4; en esta última, además, se indican los parámetros de enlace de hidrógeno en **17**. Un esquema de los enlaces de hidrógeno en **17** se muestra en la Figura 7.4.

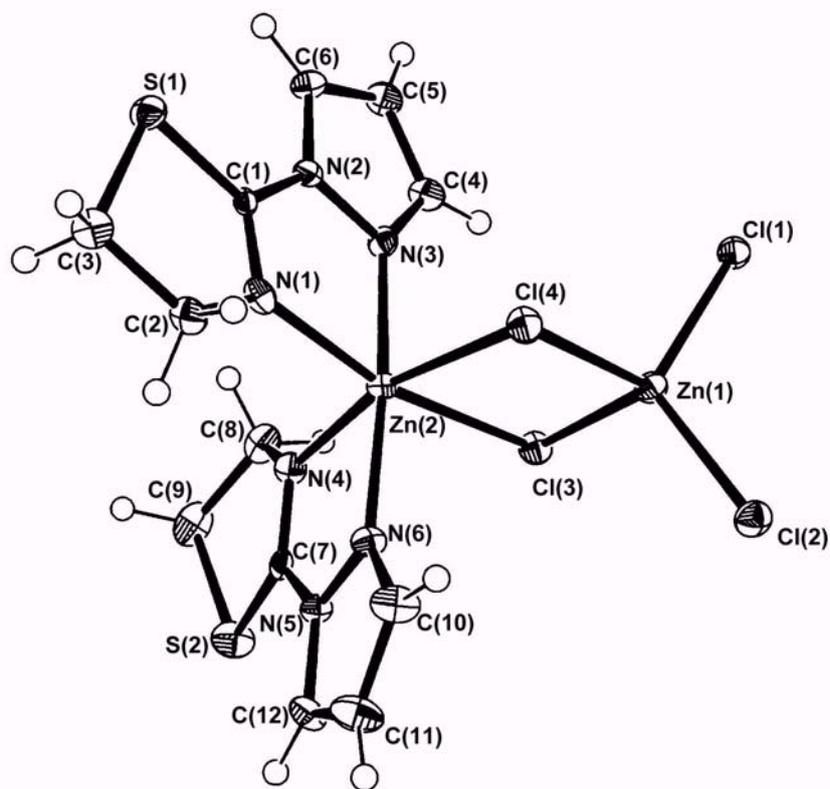


Figura 7.1. Estructura molecular de  $[ZnCl_2(\mu-Cl)_2Zn(PiTn)_2]$  (**16**)

Los cristales del complejo **16** están constituidos por celdas unidad triclinicas que contienen dos moléculas  $[ZnCl_2(\mu-Cl)_2Zn(PiTn)_2]$  en las que dos ligandos cloro actúan como puentes entre los dos átomos de zinc formando anillos de cuatro miembros. Uno de los centros de Zn(II) posee un entorno de coordinación octaédrico distorsionado con dos ligandos PiTn que actúan como didentados y dos ligandos cloro puente. Estos últimos están unidos a su vez al segundo centro de Zn(II), que completa una geometría

de coordinación tetraédrica con dos ligandos cloro terminales. Si se compara esta estructura con la del complejo  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{PiTn})_2]$  (**3**) y se examina el grupo espacial de simetría, los parámetros reticulares y las coordenadas fraccionarias atómicas se deduce que este complejo es isomorfo con aquél.

La formación de compuestos de coordinación isomorfos de Co(II) y Zn(II), especialmente con índices de coordinación cuatro y seis, es bastante frecuente debido principalmente a la similitud de los radios iónicos del ion Zn(II) y del ion Co(II) de alto espín en dichos entornos así como a la facilidad con que ambos iones forman complejos tetraédricos y octaédricos.

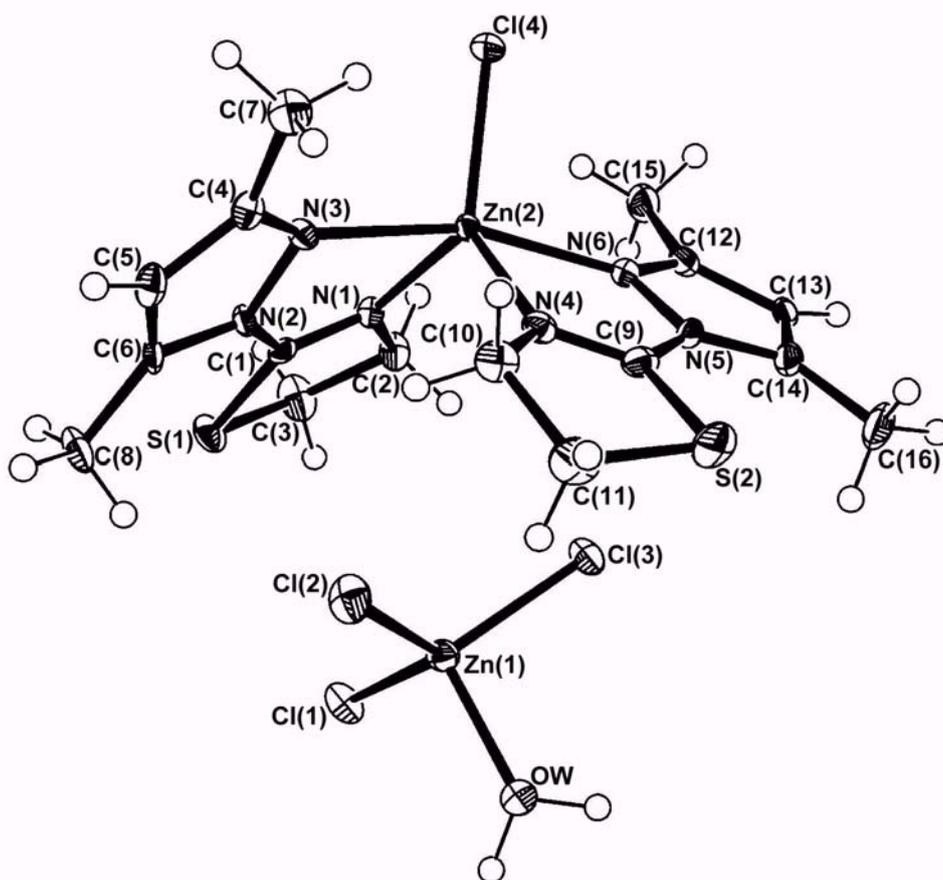


Figura 7.2. Estructura molecular de  $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2][\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$  (**17**)

Tabla 7.3

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 16*

Zn(1)-Cl(1)	2.228(2)	Zn(1)-Cl(2)	2.219(1)
Zn(1)-Cl(3)	2.303(1)	Zn(1)-Cl(4)	2.309(1)
Zn(2)-Cl(3)	2.524(1)	Zn(2)-Cl(4)	2.485(1)
Zn(2)-N(1)	2.092(2)	Zn(2)-N(3)	2.110(2)
Zn(2)-N(4)	2.094(2)	Zn(2)-N(6)	2.104(2)
N(1)-C(1)	1.277(4)	C(1)-N(2)	1.389(4)
N(2)-N(3)	1.354(3)	N(4)-C(7)	1.277(4)
C(7)-N(5)	1.382(4)	N(5)-N(6)	1.353(3)
Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)	117.1(1)	Cl(1)-Zn(1)-Cl(3)	106.8(1)
Cl(1)-Zn(1)-Cl(4)	110.8(1)	Cl(2)-Zn(1)-Cl(3)	112.6(1)
Cl(2)-Zn(1)-Cl(4)	108.9(1)	Cl(3)-Zn(1)-Cl(4)	99.2(1)
Cl(3)-Zn(2)-Cl(4)	89.1(1)	Zn(1)-Cl(3)-Zn(2)	85.5(3)
Zn(1)-Cl(4)-Zn(2)	86.2(1)	N(1)-Zn(2)-N(3)	76.9(1)
N(1)-Zn(2)-N(4)	98.2(1)	N(1)-Zn(2)-N(6)	100.1(1)
N(1)-Zn(2)-Cl(3)	168.3(1)	N(1)-Zn(2)-Cl(4)	88.9(1)
N(3)-Zn(2)-N(4)	96.9(1)	N(3)-Zn(2)-N(6)	172.8(1)
N(3)-Zn(2)-Cl(3)	91.7(1)	N(3)-Zn(2)-Cl(4)	93.8(1)
N(4)-Zn(2)-N(6)	76.9(1)	N(4)-Zn(2)-Cl(3)	85.8(1)
N(4)-Zn(2)-Cl(4)	168.1(1)	N(6)-Zn(2)-Cl(3)	91.5(1)
N(6)-Zn(2)-Cl(4)	92.6(1)		

Como se ha mencionado antes, el ion Zn(1) se halla en un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado, con los ángulos ligando-metal-ligando comprendidos entre 99.2(1)° [Cl(3)-Zn(1)-Cl(4)] y 117.1(1)° [Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)]. En lo que respecta a Zn(2), el poliedro de coordinación en torno a él es un octaedro distorsionado, variando los ángulos ligando-metal-ligando entre 76.9(1)° [N(1)-Zn(2)-N(3); N(4)-Zn(2)-N(6)] y 100.1(1)° [N(1)-Zn(2)-N(6)].

Tabla 7.4

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 17*

Zn(1)-Cl(1)	2.255(1)	Zn(1)-Cl(2)	2.212(1)
Zn(1)-Cl(3)	2.264(1)	Zn(1)-OW	2.027(2)
Zn(2)-Cl(4)	2.255(1)	Zn(2)-N(1)	2.052(2)
Zn(2)-N(3)	2.215(2)	Zn(2)-N(4)	2.056(2)
Zn(2)-N(6)	2.187(2)	N(1)-C(1)	1.276(3)
C(1)-N(2)	1.388(3)	N(2)-N(3)	1.380(2)
N(4)-C(9)	1.274(3)	C(9)-N(5)	1.380(3)
N(5)-N(6)	1.388(2)		
Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)	116.7(1)	Cl(1)-Zn(1)-Cl(3)	111.8(1)
Cl(2)-Zn(1)-Cl(3)	116.8(1)	OW-Zn(1)-Cl(1)	104.5(1)
OW-Zn(1)-Cl(2)	103.9(1)	OW-Zn(1)-Cl(3)	100.5(1)
N(1)-Zn(2)-N(3)	75.5(1)	N(1)-Zn(2)-N(4)	112.3(1)
N(1)-Zn(2)-N(6)	99.3(1)	N(1)-Zn(2)-Cl(4)	123.0(1)
N(3)-Zn(2)-N(4)	89.9(1)	N(3)-Zn(2)-N(6)	162.1(1)
N(3)-Zn(2)-Cl(4)	99.3(1)	N(4)-Zn(2)-N(6)	76.1(1)
N(4)-Zn(2)-Cl(4)	124.5(1)	N(6)-Zn(2)-Cl(4)	97.8(1)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
OW-H(1W)...Cl(1a)	-x,y+1/2, -z+1/2	3.047(2)	161.1(1.5)
OW-H(2W)...Cl(3a)	-x,y+1/2, -z+1/2	3.106(2)	153.9(1.5)

Una búsqueda en la base de datos de Cambridge (CSD) [1], con el programa CONQUEST [2], de complejos dinucleares asimétricos de Zn(II) unidos por ligandos cloro puente y con la secuencia  $ZnN_4(\mu-Cl)_2ZnCl_2$ , en los que los centros metálicos tuvieran entornos octaédrico y tetraédrico respectivamente, permite constatar que **16** es el único compuesto que cumple tales requisitos. En una búsqueda más general, donde los ligandos puente fuesen cualquier halógeno, tampoco se encontró ningún compuesto dinuclear asimétrico de zinc. No obstante, para poder establecer una comparativa de las distancias de enlace encontradas se halló el promedio [2.396(12) Å] de las longitudes de

enlace Zn-Cl<sub>puente</sub> para los 64 compuestos obtenidos en una búsqueda en CSD de complejos dímeros de Zn(II) unidos por puente de cloro, que resulta ser comparable con las distancias encontradas en **16** [Zn(1)-Cl(3) = 2.303(1) Å; Zn(1)-Cl(4) = 2.309(1) Å; Zn(2)-Cl(3) = 2.524(1) Å; Zn(2)-Cl(4) = 2.485(1) Å].

Asimismo, y a la vista de los resultados obtenidos en una nueva búsqueda en la citada base de datos de compuestos dinucleares de zinc unidos por cualquier grupo puente en los que los centros metálicos tuviesen índices de coordinación cuatro y seis y en los que el átomo de cinc tetraédrico completase su entorno de coordinación con dos ligandos cloro terminales, se concluyó que las distancias Zn-Cl<sub>terminal</sub> que presenta el complejo **16** [Zn(1)-Cl(1) = 2.255(1) Å; Zn(1)-Cl(2) = 2.212(1) Å] son similares a las que presentan los tres únicos compuestos encontrados en la citada búsqueda con ese tipo de uniones [2.217 Å-2.248 Å] [3,4].

En cuanto a la distancia Zn-N<sub>tiazolina</sub> en [ZnCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Zn(PiTn)<sub>2</sub>] [Zn(2)-N(1) = 2.092(2) Å] es similar a las distancias de los dos únicos complejos hexacoordinados de Zn(II) con esta clase de uniones encontrados en CSD: nitrato de diaqua-bis[2-(indazol-1-il)-2-tiazolina-*N,N'*]-zinc(II) [2.085 Å] [5] y micacocidina A [2.066 Å; 2.068 Å] [6]. Por otro lado, la distancia correspondiente a la unión Zn-N<sub>pirazol</sub> [Zn(2)-N(3) = 2.110(2) Å] es comparable al valor promedio calculado para 27 complejos hexacoordinados de Zn(II) con este tipo de uniones [2.147(5) Å].

En el complejo **16** los ligandos PiTn forman dos anillos quelato de cinco miembros en torno a Zn(2), mientras que los ligandos cloro puente definen un anillo quelato de cuatro miembros con los dos centros metálicos. Los anillos quelato Zn(2)-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) y Zn(2)-N(4)-C(7)-N(5)-N(6) son esencialmente planos con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de -0.017 Å para N(2), y de 0.048 Å para N(6). Así sucede con el anillo quelato de cuatro miembros Zn(1)-Cl(3)-Zn(2)-Cl(4), cuya desviación máxima del plano de mínimos cuadrados es de 0.014 Å para Cl(3) y Cl(4).

Ambos heterociclos de 2-tiazolina en el complejo **16** presentan conformaciones próximas a sobre, de acuerdo con sus parámetros de pliegue [7]. En el caso de S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) el ápice está en C(3), desviado 0.402 Å por debajo del plano formado por S(1), C(1), N(1) y C(2) [máxima desviación del plano medio para C(1) = 0.011 Å] [ $q = 0.252$  Å,  $\phi = 321.6^\circ$ ], mientras que para S(2)-C(7)-N(4)-C(8)-C(9) el ápice se encuentra en C(9), que se desvía 0.520 Å por encima del plano formado por S(2), C(7), N(4) y C(8) [máxima desviación del plano medio para C(7) = 0.021 Å] [ $q = 0.333$  Å,  $\phi = 320.4^\circ$ ]. Asimismo, los anillos de pirazol son prácticamente planos, con una desviación máxima con respecto a los planos de mínimos cuadrados de -0.002 Å para C(6) y de 0.008 Å para C(11).

Ambos ligandos PiTn se encuentran girados alrededor de los enlaces C(1)-N(2) y C(7)-N(5) con respecto a su forma libre, lo que permite a N(3) y N(6) actuar como dadores de electrones, como puede deducirse de los distintos valores del ángulo de torsión con respecto al ligando en su forma libre [N(1)-C(1)-N(2)-N(3) =  $-3.6(7)^\circ$ ; N(4)-C(7)-N(5)-N(6) =  $-5.0(7)^\circ$  en el complejo y  $176.4(2)^\circ$  en el ligando].

En el cristal, las moléculas se encuentran unidas a través de fuerzas de van der Waals siendo la distancia más corta entre moléculas adyacentes a través de átomos distintos al hidrógeno de 3.326(3) Å [C(1)( $x, y, z$ )-Cl(1)( $x-1, y, z$ )].

Además, tienen lugar interacciones aromáticas de apilamiento entre los dos anillos de pirazol de cada molécula compleja con los correspondientes de moléculas vecinas, las cuales condicionan el empaquetamiento cristalino. Un esquema de dichas interacciones se muestra en la Figura 7.3. La Tabla 7.5 recoge los principales parámetros geométricos que caracterizan este tipo de ordenamiento. Como puede observarse, las distancias entre centroides de los heterociclos implicados D( $c_i$ - $c_j$ ) pertenecen al rango de actuación de las interacciones aromáticas de apilamiento así como las distancias entre los planos de mínimos cuadrados de los anillos de pirazol (DZ) y el ángulo que éstos forman (ANG) [8,9].

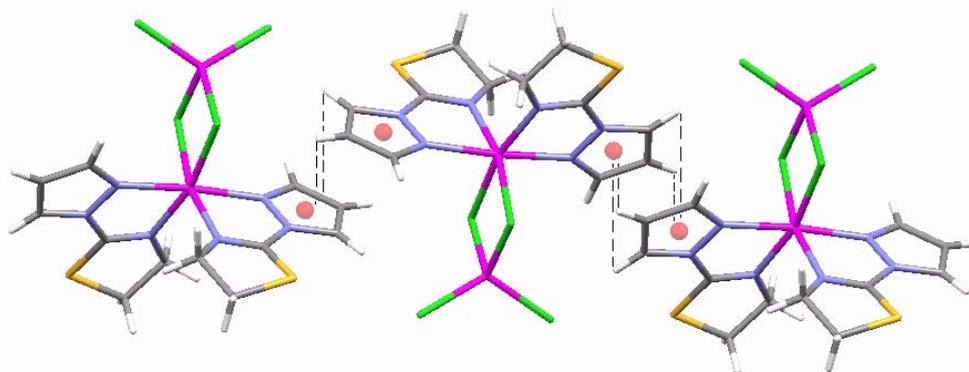
Figura 7.3. Interacciones aromáticas en **16**

Tabla 7.5

*Interacciones de apilamiento en 16*

C-H $\cdots\pi$	D(c <sub>i</sub> -c <sub>j</sub> ) (Å)	ANG (°)	DZ (Å)	DXY (Å)	H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (Å)	C-H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (°)
C(5)-H $\cdots\pi$	3.540	0.0	3.363	1.105	3.753	67.43
C(6)-H $\cdots\pi$	3.540	0.0	3.363	1.105	3.563	71.8
C(11)-H $\cdots\pi$	3.888	0.0	3.591	1.490	4.150	67.3
C(12)-H $\cdots\pi$	3.888	0.0	3.591	1.490	3.639	80.2

D(c<sub>i</sub>-c<sub>j</sub>): distancia entre centroides; ANG : ángulo formado por los planos de mínimos cuadrados de los anillos de pirazol interaccionantes; DZ: distancia entre dichos planos; DXY: distancia entre las proyecciones de los centroides sobre uno de los planos; H<sub>i</sub> $\cdots$ c<sub>j</sub>: distancia entre el hidrógeno interactuante del pirazol dador C-H y el centroide del pirazol aceptor  $\pi$ ; C-H $\cdots$ c<sub>j</sub>: ángulo definido por el grupo C-H del pirazol dador y el centroide del aceptor.

Tras un análisis de los parámetros anteriormente citados, así como de la distancia entre el hidrógeno interactuante del pirazol dador C-H y el centroide del pirazol aceptor  $\pi$ , H<sub>i</sub> $\cdots$ c<sub>j</sub>, y el ángulo definido por el grupo C-H del pirazol dador y el centroide del aceptor, C-H<sub>i</sub> $\cdots$ c<sub>j</sub>, puede concluirse que existe apilamiento ligeramente desplazado entre anillos de pirazol cuyos planos medios son paralelos y están separados 3.363 Å (DZ) para N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-C(6) y 3.591 Å para N(5)-N(6)-C(10)-C(11)-C(12), siendo la distancia entre los centroides proyectados sobre uno de dichos planos (DXY) de 1.105 Å y 1.490 Å, respectivamente, valores que

se encuentran dentro de los rangos establecidos para este tipo de interacción [8]. Como puede apreciarse en la Figura 7.3, los anillos de pirazol actúan a la vez como dadores C-H y aceptores  $\pi$ , siendo los átomos de hidrógeno implicados H-C(5), H-C(6) y H-C(11), H-C(12).

Como en el caso del complejo análogo **3**, el ligero desplazamiento entre los anillos interaccionantes disminuye la repulsión electrónica entre las nubes  $\pi$ , confiriendo mayor estabilidad a la estructura supramolecular.

Con respecto al complejo **17**, sus cristales están formados por celdas unidad monoclinicas que contienen cuatro cationes complejos  $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2]^+$  y cuatro aniones complejos  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ . En el catión, el zinc presenta un índice de coordinación cinco, estando unido a un ligando cloro y a dos ligandos orgánicos DMPiTn que coordinan a través de sus átomos dadores de nitrógeno tiazolínico y pirazólico.

Siguiendo el método propuesto por Addison *y col.* [10] para cuantificar la geometría alrededor de un átomo o ion central pentacoordinado (ya expuesto en el Apartado 6.1.2), se obtiene un valor para  $\tau$  de 0.83 del que se deduce que la geometría alrededor del átomo de zinc es próxima a bipirámide trigonal.

Al aplicar el método propuesto por Muetterties y Guggenberger [11] el valor obtenido para  $\Delta$  es de 0.084, lo que corrobora una geometría de bipirámide trigonal en la que el plano ecuatorial está constituido por los átomos Cl(4), N(1) y N(4), mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los átomos N(3) y N(6). El ion Zn(II) se encuentra desviado 0.049 Å respecto del plano definido por las posiciones ecuatoriales.

En cuanto a los anillos quelato, cabe resaltar que uno de ellos, Zn(2)-N(1)-C(1)-N(2)-N(3), muestra una conformación de semisilla [ $q = 0.269$  Å,  $\phi = 345.5^\circ$ ] [7] con N(1) y N(2) desviados -0.248 Å y 0.261 Å, respectivamente, del plano formado por los restantes átomos. Sin embargo, el quelato Zn(2)-N(4)-C(9)-N(5)-N(6) se aproxima a la planaridad, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.042 Å para N(6).

Con respecto a los heterociclos de 2-tiazolina, ambos presentan conformaciones de sobre, según indican sus parámetros de Cremer y Pople [7]. En el caso de S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) [ $q = 0.223 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 319.5^\circ$ ], el ápice está en C(3), desviado  $0.348 \text{ \AA}$  del plano S(1)-C(1)-N(1)-C(2) [máxima desviación del plano medio para C(1) =  $0.016 \text{ \AA}$ ], mientras que para S(2)-C(9)-N(4)-C(10)-C(11) [ $q = 0.243 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 142.5^\circ$ ] el ápice se encuentra en C(11),  $0.388 \text{ \AA}$  del plano S(2)-C(9)-N(4)-C(10) [máxima desviación del plano medio para C(9) =  $-0.010 \text{ \AA}$ ]. Por otra parte, los anillos de 3,5-dimetilpirazol son esencialmente planos con desviaciones máximas de los planos de mínimos cuadrados de  $-0.007 \text{ \AA}$  para C(6) y de  $0.008 \text{ \AA}$  para C(14).

La distancia Zn-Cl en el catión complejo [Zn(2)-Cl(4) =  $2.255(1) \text{ \AA}$ ] está de acuerdo con el valor promedio calculado [ $2.275(4) \text{ \AA}$ ] para 76 complejos de Zn(II) pentacoordinados con un grupo cromóforo  $\text{ZnClN}_4$ , recogidos en la base de datos cristalográficos de Cambridge [1]. Asimismo, las longitudes de enlace entre el átomo de cinc y los nitrógenos tiazolínicos [Zn(2)-N(1) =  $2.097(2) \text{ \AA}$ ; Zn(2)-N(1) =  $2.097(2) \text{ \AA}$ ] son similares al valor [ $2.046(6) \text{ \AA}$ ] encontrado en la base de datos CSD del único compuesto de cinc con este tipo de uniones e índice de coordinación cinco: cloruro de clorobis[(2-tiazolín-2-il)hidracina]cinc(II) [12].

En cuanto a las distancias de enlace entre el cinc y los átomos de nitrógeno dadores de los anillos de 3,5-dimetilpirazol [Zn(2)-N(3) =  $2.215(2) \text{ \AA}$ ; Zn(2)-N(6) =  $2.187(2) \text{ \AA}$ ], éstas son superiores al valor promedio [ $2.147(5) \text{ \AA}$ ] obtenido en CSD para 27 complejos pentacoordinados de cinc con este tipo de enlaces.

Por otra parte, el anión complejo presenta un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado en el que el zinc está enlazado a tres ligandos cloro y a una molécula de agua. Los ángulos en torno al ion central se desvían del valor ideal de  $109.5^\circ$  y varían entre  $100.5(1)^\circ$  [OW-Zn(1)-Cl(3)] y  $116.8(1)^\circ$  [Cl(2)-Zn(2)-Cl(3)].

La distancia Zn-OH<sub>2</sub> [Zn(2)-OW =  $2.027(2) \text{ \AA}$ ] está de acuerdo con el valor promedio calculado [ $2.027(9) \text{ \AA}$ ] para este tipo de enlace en 13 complejos de Zn(II) tetracoordinados con un entorno  $\text{ZnCl}_3\text{O}$  recogidos en la base de datos cristalográficos de Cambridge. En la misma búsqueda se obtuvo un valor promediado de  $2.239(10) \text{ \AA}$

para la unión Zn-Cl, que es del mismo orden que las distancias presentes en la especie  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ , como puede comprobarse en la Tabla 7.4.

Es precisamente la especie compleja aniónica la responsable de la estabilización de la estructura cristalina por un red de enlaces de hidrógeno en la que la molécula de agua actúa como dador de hidrógenos y los ligandos cloro Cl(1) y Cl(3) pertenecientes a otra unidad lo hacen como aceptores (Tabla 7.4). Esquemas de dicha red aparecen representados en las Figuras 7.4 y 7.5. Como puede apreciarse en esta última, los aniones complejos  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  forman cadenas en zig-zag entre las cuales se disponen los cationes complejos  $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2]^+$ .

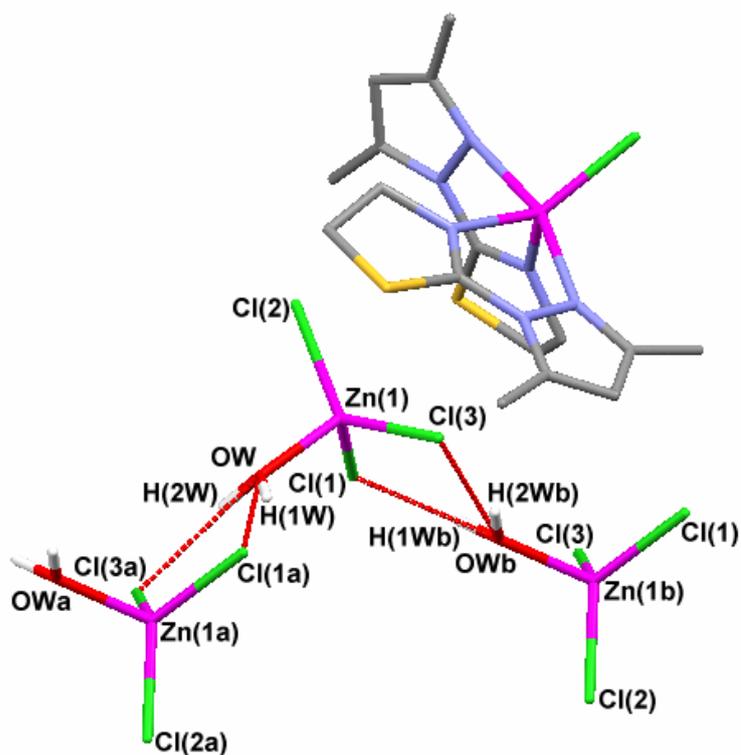


Figura 7.4. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de 17

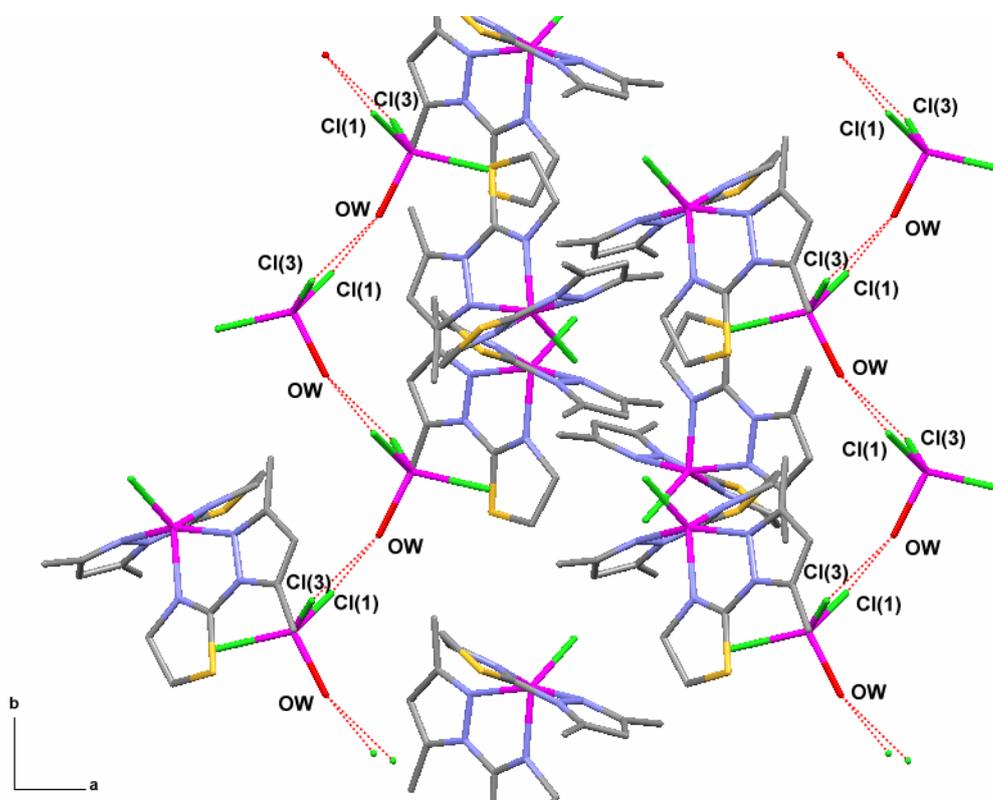


Figura 7.5. Vista del ordenamiento supramolecular de **17** perpendicular al eje c.

### 7.1.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro IR de los complejos **16** y **17** en el intervalo  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  se muestran en las Figuras 7.6 y 7.8, respectivamente, mientras que el intervalo  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  aparece recogido en las Figuras 7.7 y 7.9, respectivamente. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 5.7.

La presencia de una banda ancha a  $3436\text{ cm}^{-1}$  y otra banda a  $3237\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de **16** puede atribuirse a la presencia de moléculas de agua de humedad, mientras que en el espectro de **17**, las bandas registradas a  $3336$  y  $3217\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de tensión  $\nu(\text{OH})$  de la molécula de agua de coordinación del anión complejo  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

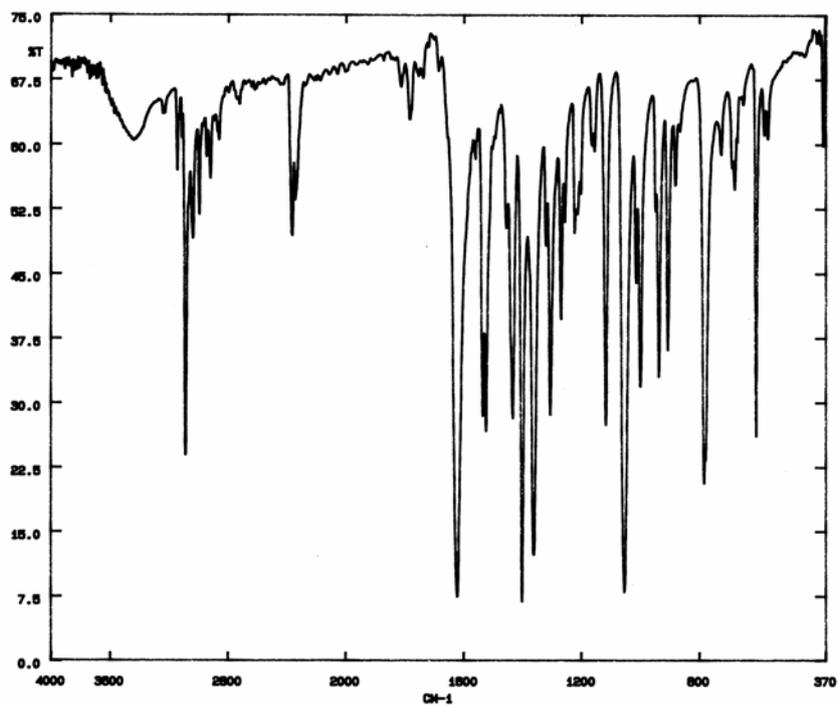


Figura 7.6. Espectro IR de **16** en la zona 4000-370  $\text{cm}^{-1}$

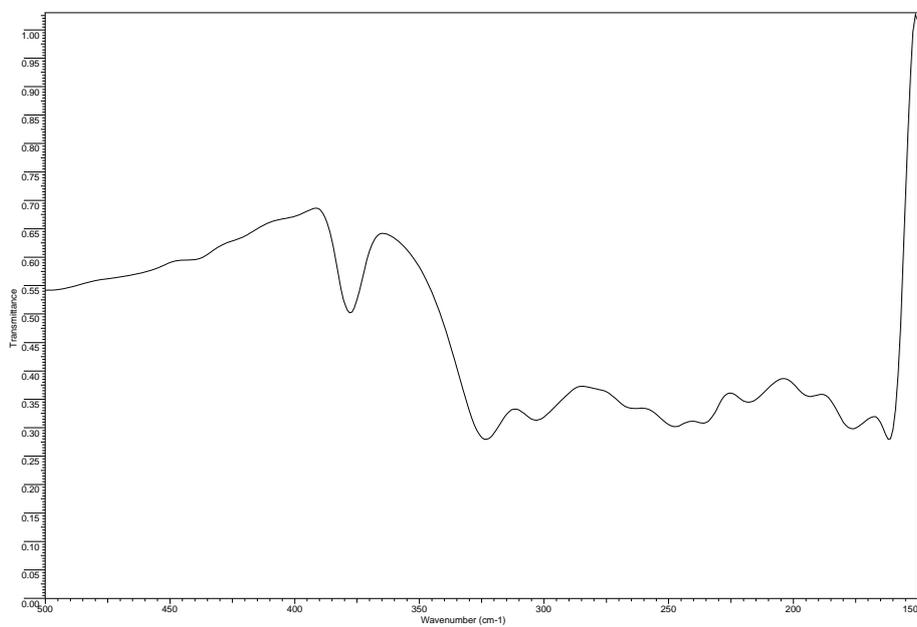


Figura 7.7. Espectro IR de **16** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

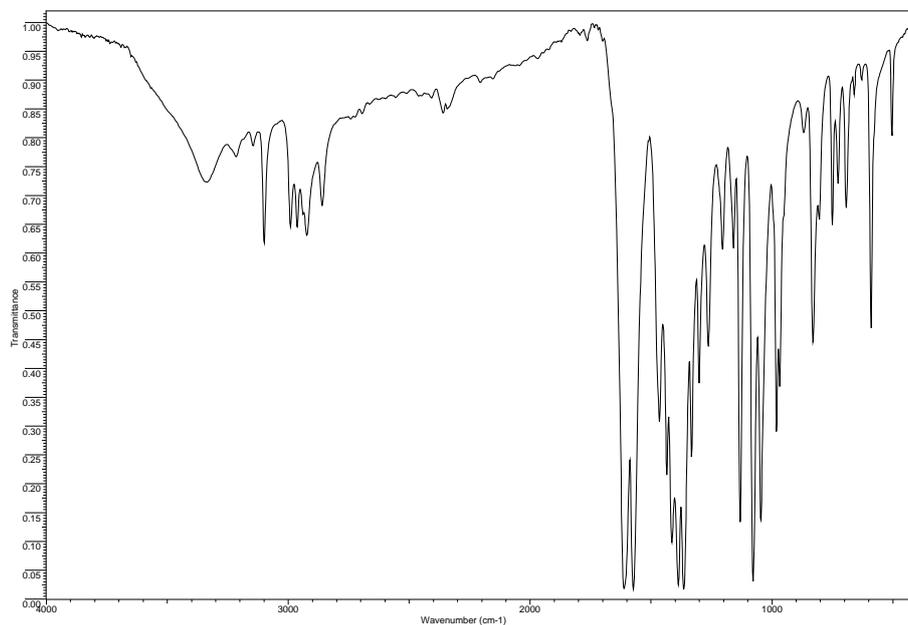


Figura 7.8. Espectro IR de **17** en la zona  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

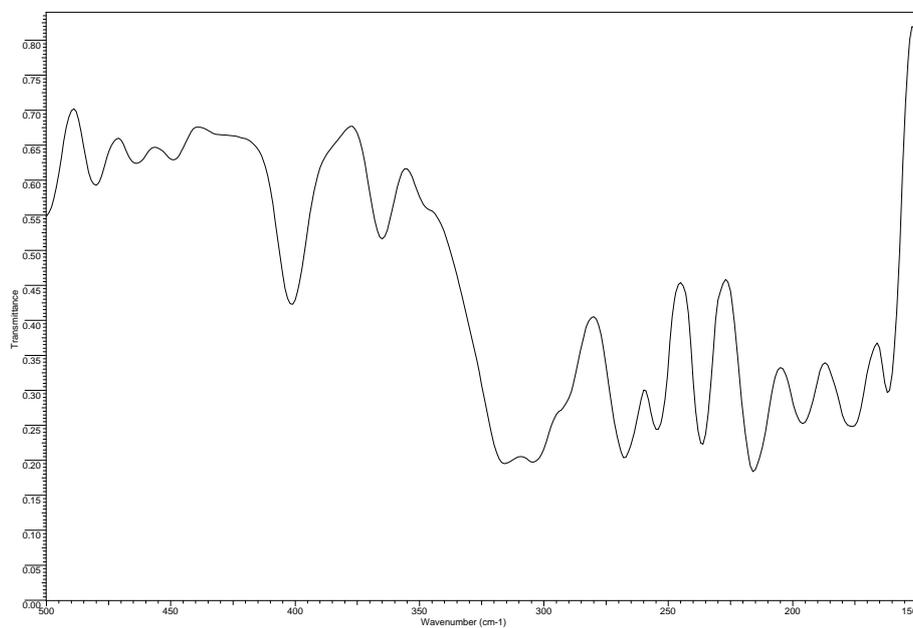


Figura 7.9. Espectro IR de **17** en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

Al igual que en los anteriores complejos, las bandas detectadas a  $1621\text{ cm}^{-1}$  en **16** y a  $1612\text{ cm}^{-1}$  en **17** así como las registradas a  $1534$  y  $1523\text{ cm}^{-1}$  en **16** y a  $1574\text{ cm}^{-1}$  en **17**, asignables a las vibraciones  $W_1[v(\text{C}=\text{N})]$  y  $\nu_n[v(\text{C}=\text{N})]$ , se desplazan a mayor y menor número de onda, respectivamente, como consecuencia de la coordinación a través de los átomos de nitrógeno tiazolínico y pirazólico [13].

En la zona menos energética del espectro de **16**, si se tiene en cuenta que la simetría de los centros metálicos es  $C_1$ , la aplicación del análisis de grupo local de simetría predice la aparición de cuatro modos activos en el infrarrojo debidos a vibraciones de tensión metal-ligando para el Zn(II) tetraédrico y de seis para el octaédrico de los que tres proceden del desdoblamiento de dos modos de vibración de tensión de una simetría  $O_h$  inactivos en el IR, por lo que es de esperar que la correspondientes bandas sean de baja intensidad [14,15].

En el espectro del complejo **16** se observan en la región  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  seis bandas que han sufrido una intensificación respecto del espectro del ligando en la misma zona. Las dos primeras se detectan a  $323\text{ cm}^{-1}$  y  $303\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las restantes se encuentran centradas a  $264$ ,  $247$ ,  $236$  y  $218\text{ cm}^{-1}$ .

Las dos primeras bandas son asignables a las vibraciones  $\nu(\text{Zn-Cl}_{\text{terminal}})$ , de acuerdo con los datos bibliográficos [16-19].

Las bandas detectadas a  $264$  y a  $247\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{pirazol}})$ , en buen acuerdo con la bibliografía consultada que los sitúa entre  $200$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  [20,21].

En cuanto a las bandas registradas a  $236$  y  $218\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles a los modos  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{tiazolina}})$ , que suelen aparecer a frecuencias comprendidas entre  $210\text{ cm}^{-1}$  y  $250\text{ cm}^{-1}$  según los datos bibliográficos sobre espectroscopia infrarroja de complejos de Zn(II) con uniones Zn-N<sub>tiazolina</sub> [16-19,22]. Estas bandas pueden asignarse además a las vibraciones  $\nu(\text{Zn-Cl}_{\text{puente}})$ , que suelen aparecer a frecuencias inferiores a las correspondientes a  $\nu(\text{Zn-Cl}_{\text{terminal}})$  y que, de acuerdo con la bibliografía, guardan una relación con éstas de  $\sim 0.7$  [23].

Respecto al compuesto **17**, analizaremos por separado las bandas debidas al catión y al anión complejos. El catión posee un grupo puntual de simetría  $C_{2v}$

procedente de una simetría  $D_{3h}$  propia de bipirámide trigonal. La aplicación del análisis de grupo local de simetría predice la aparición de cinco modos activos en el infrarrojo debidos a vibraciones de tensión metal-ligando, de los que tres proceden de dos modos activos en Raman de la simetría  $D_{3h}$  original, por lo que su intensidad debe ser menor o incluso pueden no detectarse. En cuanto a la especie aniónica, tiene un grupo puntual de simetría  $C_{3v}$ , derivado de una simetría  $T_d$ , al que corresponden tres modos de vibración activos en el IR [14,15].

De este modo, en el espectro de **17** en el rango  $500-150\text{ cm}^{-1}$  se observa la aparición o la intensificación de un total de ocho bandas, de las que cinco son asignables al catión complejo y tres a la especie aniónica.

Así, la banda registrada a  $401\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a la vibración  $\nu(\text{Zn-OH}_2)$  de acuerdo con la bibliografía consultada [23], mientras que las bandas que aparecen a  $305$  y  $292\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de vibración de tensión correspondientes a los enlaces Zn-Cl de la especie  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  [16-19].

Por otra parte, la banda registrada a  $316\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a la vibración  $\nu(\text{Zn-Cl})$  en el catión complejo, de acuerdo con la zona a la que aparece este modo de vibración en complejos pentacoordinados de Zn(II) [24].

En lo que respecta a las vibraciones de tensión Zn-N<sub>dimetilpirazol</sub>, los datos bibliográficos encontrados [20,21] sugieren que las bandas detectadas a  $268$  y a  $254\text{ cm}^{-1}$  son responsables de las mismas.

Asimismo, las bandas que se detectan a  $236$  y  $216\text{ cm}^{-1}$  pueden asignarse a  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{tiazolina}})$  [16-19,22,25].

#### 7.1.4. Propuesta de mecanismo de reacción

##### a) Sistema $\text{ZnCl}_2/\text{PiTn}$

La similitud entre las estructuras de  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{PiTn})_2]$  (**3**) y  $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Zn}(\text{PiTn})_2]$  (**16**) nos induce a proponer para la formación de **16** un mecanismo de desproporción similar al expuesto en el Apartado 4.1.6 para **3**, tratándose del primer caso en el que se da este proceso para complejos de Zn(II), ya que no hay ninguno descrito en la bibliografía a la que se ha tenido acceso.

No obstante, no ha sido posible aislar el correspondiente compuesto de cinc con estructura análoga a la de  $[\text{CoCl}_2(\text{PiTn})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ni se ha podido apreciar cambio de color alguno dado que el ion  $\text{Zn(II)}$  posee el subnivel  $d$  lleno. Sin embargo, si tenemos en cuenta que en todos los complejos octaédricos obtenidos en los sistemas  $\text{M(II)/PiTn}$  con una relación estequiométrica 1:2, los ligandos inorgánicos (cloro o aqua) se encuentran en disposición *trans*, se puede considerar para este compuesto no aislado una estructura *trans*- $[\text{ZnCl}_2(\text{PiTn})_2]$ .

Por consiguiente, el mecanismo propuesto para la formación de  $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Zn}(\text{PiTn})_2]$  debe ser equivalente al mostrado en las Figuras 4.36 y 4.38 del Apartado 4.1.6.

#### b) Sistema $\text{ZnCl}_2/\text{DMPiTn}$

Como se ha indicado en el Apartado 2.3, por reacción de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{DMPiTn}$  se obtiene un sólido cristalino cuya estructura, aunque no corresponde a una especie dinuclear asimétrica como en  $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}(\text{DMPiTn})_2]$  (**4**), contiene dos iones complejos:  $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2]^+$  y  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

No obstante, a partir de la acepción del término desproporción expuesta en la sección 4.1.6,  $[\text{A} + \text{A} \rightarrow \text{A}' + \text{A}'', \text{A} \neq \text{A}' \neq \text{A}'']$ , se puede considerar que esta sal compleja es el resultado de un proceso de este tipo sobre un complejo de cinc de partida que, al igual que en el apartado anterior, no se ha podido aislar ni detectar por cambio de color. Además, si tenemos en cuenta la estructura octaédrica que presentan las fases sólidas de los sistemas  $\text{CoCl}_2/\text{DMPiTn}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$ , en las cuales los dos ligandos inorgánicos (cloro-aqua o nitrato-aqua) se encuentran en disposición *cis*, podríamos asignar al complejo de cinc de partida la fórmula *cis*- $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2]\text{Cl}$ .

Por tanto, se puede proponer para la formación de **17** un proceso equivalente a indicado en la Figura 4.42, con la evidente salvedad de que en este caso no se obtiene una especie dinuclear como en **16**, sino un producto similar al estado intermedio, en el cual el catión complejo *cis*- $[\text{ZnCl}(\text{DMPiTn})_2]^+$  ha perdido el ligando aqua sin llegar a adicionar la especie  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ , reduciendo así su índice de coordinación de seis a

cinco. El hecho de aislar una especie pentacoordinada podría ser una prueba de que el proceso de sustitución de ligandos que se da en el hipotético catión complejo octaédrico del estado intermedio sigue un mecanismo de tipo disociativo.

## 7.2. Sistemas Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn

La reacción de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con cada uno de los ligandos objeto de estudio ha conducido a la obtención de sendas fases cristalinas incoloras cuya caracterización se expone a continuación.

### 7.2.1. Análisis elemental

El análisis elemental de las fases sólidas antes indicadas conduce a los resultados que se muestran en la Tabla 7.6, en la que también se indican los valores calculados para las fórmulas propuestas.

Tabla 7.6

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /PiTn (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ZnN <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> )	Calculado	17.38	3.65	16.89	7.73
	Encontrado	17.64	3.78	16.86	7.93
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /DMPiTn (C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ZnN <sub>8</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> )	Calculado	32.20	4.05	18.77	10.74
	Encontrado	33.59	4.19	19.39	11.44

### 7.2.2. Difracción de rayos X de monocristal

Los métodos de síntesis empleado para la obtención de las fases sólidas han permitido aislar cristales de tamaño y calidad suficientes para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 7.7 se indican los datos principales de los cristales examinados, las condiciones de barrido y los parámetros de acuerdo.

Tabla 7.7

Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[Zn(H_2O)_2(PiTn)_2](NO_3)_2$  (**18**) y  $[Zn(NO_3)(H_2O)(DMPiTn)_2](NO_3)_2$  (**19**)

	<b>18</b>	<b>19</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.34 x 0.27 x 0.22	0.38 x 0.36 x 0.27
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
a (Å)	8.161(1)	7.813(1)
b (Å)	10.486(1)	11.887(1)
c (Å)	11.525(1)	12.838(1)
α (°)		85.38(1)
β (°)	90.13(1)	75.61(1)
γ (°)		82.32(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	986.2(1)	1143.1(1)
Z	2	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.791	1.656
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.519	1.314
F (000)	544	588
Intervalo θ	2.6-28.2	1.6-28.3
Intervalo de índices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -5 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 17
Reflexiones independientes	2221	5685
Reflexiones observadas	2053 [F > 4.0 σ(F)]	5209 [F > 4.0 σ(F)]
Parámetros refinados	150	319
R	0.0414	0.0308
Rw	0.109	0.074
w	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0553P) <sup>2</sup> + 1.633P]	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0315P) <sup>2</sup> + 1.3421P]
GooF	1.135	1.043
ρ <sub>max</sub> , ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>3</sup> )	0.927, -0.524	1.100, -0.498

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

Las estructuras se han resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno heterocíclicos se fijó geoméricamente con valores de  $U_{\text{iso}}$  derivados de los valores de  $U_{\text{eq}}$  del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos. Asimismo, los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua se detectaron por síntesis de diferencias de Fourier y fueron incluidos en los cálculos con un factor isotrópico de temperatura común a todos ellos, aplicando restricciones para las distancias O-H y H...H con el fin de asegurar una geometría químicamente razonable.

Las coordenadas fraccionarias de los átomos que componen las subunidades asimétricas de cada uno de los compuestos y los coeficientes de desplazamiento térmico se recogen en el Apéndice I del CD que acompaña esta Tesis.

En las Figuras 7.10 y 7.11 se muestran las representaciones de las estructuras de los cationes complejos, en la que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%, y en las Figuras 7.12 y 7.13 se representan los esquemas de los enlaces de hidrógeno en los complejos **18** y **19**, respectivamente. En las Tablas 7.8 y 7.9 se indican las distancias y los ángulos de enlace más relevantes así como los parámetros geoméricos de los enlaces de hidrógeno.

La geometría de coordinación alrededor del átomo de Zn(II) en **18** puede describirse como octaédrica distorsionada, con el átomo de cinc unido a dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua y a dos moléculas de PiTn que se comporta como ligando didentado a través de los átomos de nitrógeno tiazolínico y pirazólico formando un anillo quelato de cinco miembros. Los ángulos ligando-metal-ligando difieren de los valores ideales para un octaedro, variando éstos entre  $77.5(1)^\circ$  [N(1)-Zn-N(3)] y  $102.5(1)^\circ$  [N(1)-Zn-N(3a)].

La distancia entre el átomo de cinc y el átomo de oxígeno del agua [Zn-OW =  $2.123(2)$  Å] es ligeramente inferior a la obtenida mediante la base de datos CSD [1] como promedio de 92 aquacomplejos hexacoordinados de Zn(II) con el grupo cromóforo  $\text{ZnN}_4\text{O}_2$  [ $2.154(1)$  Å]. En cuanto a la distancia de enlace entre el átomo de

cinc y el nitrógeno tiazolínico [ $\text{Zn-N}(1) = 2.108(2) \text{ \AA}$ ], ésta es ligeramente superior a la encontrada en la bibliografía [5,6] para uniones  $\text{Zn(II)-N}_{\text{tiazolina}}$ , mientras que la longitud de enlace entre el átomo de cinc y el nitrógeno pirazólico [ $\text{Zn-N}(3) = 2.162(2) \text{ \AA}$ ] es similar al valor promedio encontrado para 27 complejos hexacoordinados de  $\text{Zn(II)}$  con este tipo de uniones (Apartado 7.1.2).

Los anillos quelato son esencialmente planos, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de  $0.024 \text{ \AA}$  para C(1).

En cuanto a los heterociclos de 2-tiazolina, éstos presentan una conformación próxima a bote con el ápice en C(3), que se desvía  $0.402 \text{ \AA}$  del plano formado por S, C(1), N(1) y C(2) [máxima desviación del plano medio para C(1) =  $-0.009 \text{ \AA}$ ], de acuerdo con sus parámetros de pliegue [ $q = 0.254 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 142.5^\circ$ ] [4].

Asimismo, puede afirmarse que los anillos de pirazol son esencialmente planos, con una desviación máxima con respecto a los planos de mínimos cuadrados de  $0.002 \text{ \AA}$  para C(4).

La estructura cristalina se encuentra estabilizada por una red de enlaces de hidrógeno bifurcados en la que las moléculas de agua de coordinación actúan como dadores de hidrógeno mientras que los átomos de oxígeno O(1) y O(3) de unos grupos nitrato y los átomos O(2) y O(3) de otros actúan como aceptores de hidrógeno, tal y como muestra la Figura 7.12. Los parámetros de estos enlaces aparecen en la Tabla 7.8.

En cuanto al ion complejo  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPiTn})_2]^+$ , presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado como se puede comprobar a partir de los ángulos alrededor del átomo central, comprendidos entre  $75.9(1)^\circ$  [N(1)-Zn-N(3)] y  $105.7(1)^\circ$  [N(1)-Zn-N(4)]. El ion central está enlazado a dos átomos de nitrógeno de 2-tiazolina y a dos de 3,5-dimetilpirazol provenientes de dos ligandos DMPiTn que se comportan como didentados, completando el poliedro de coordinación el átomo de oxígeno de una molécula de agua y un átomo de oxígeno de un grupo nitrato monodentado. Las posiciones axiales están ocupadas por este último y por el átomo de nitrógeno N(4) de un ligando orgánico, mientras que el plano ecuatorial contiene tres átomos de nitrógeno de los ligandos orgánicos y el átomo de oxígeno de una molécula de agua.

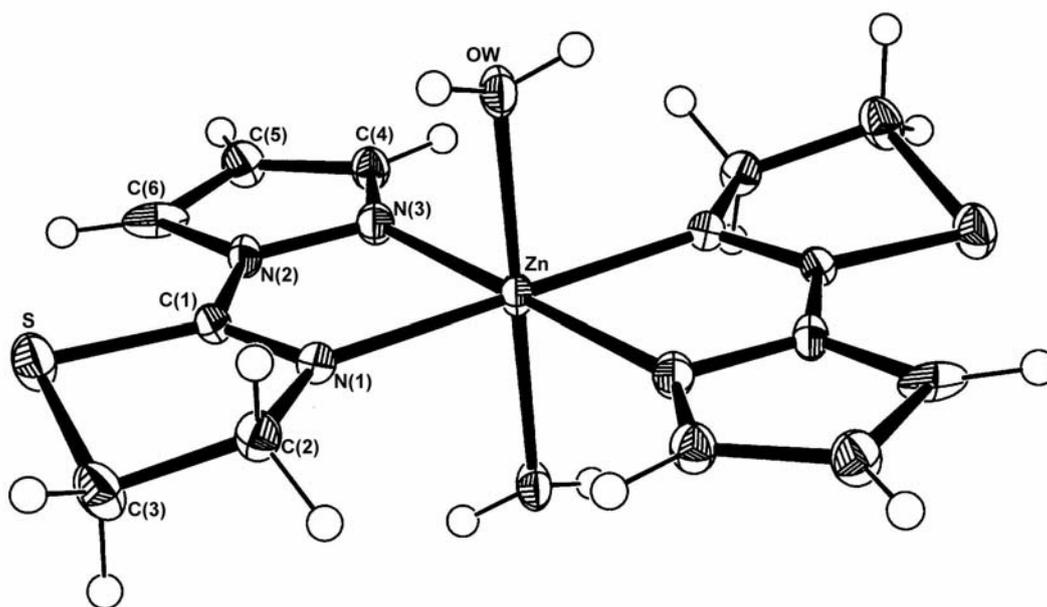


Figura 7.10. Estructura molecular del catión complejo  $[Zn(H_2O)_2(PiTn)_2]^{2+}$

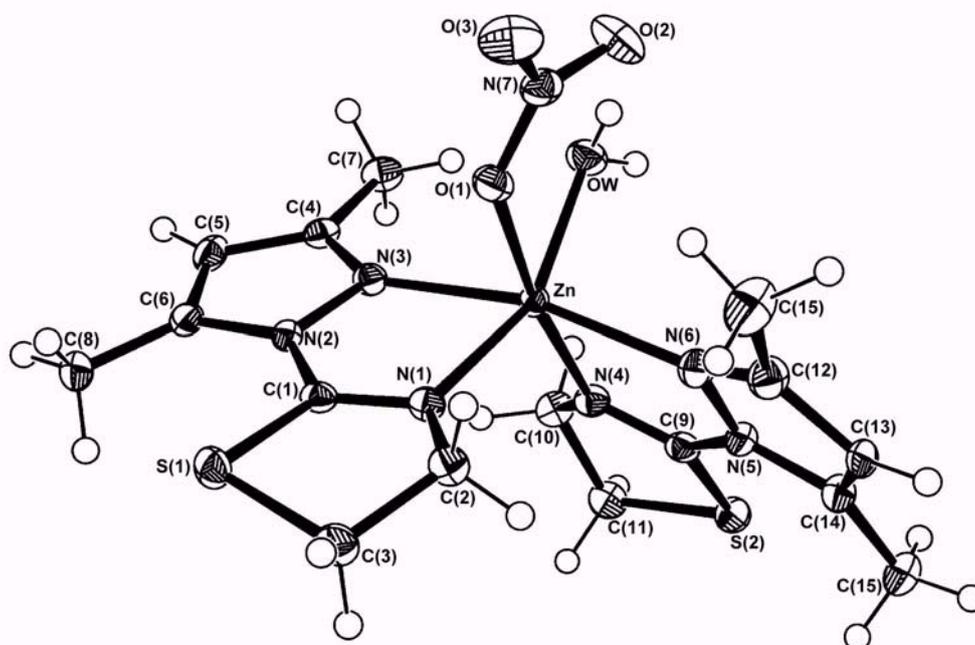


Figura 7.11. Estructura molecular del catión complejo  $[Zn(NO_3)(H_2O)(DMPiTn)_2]^{2+}$

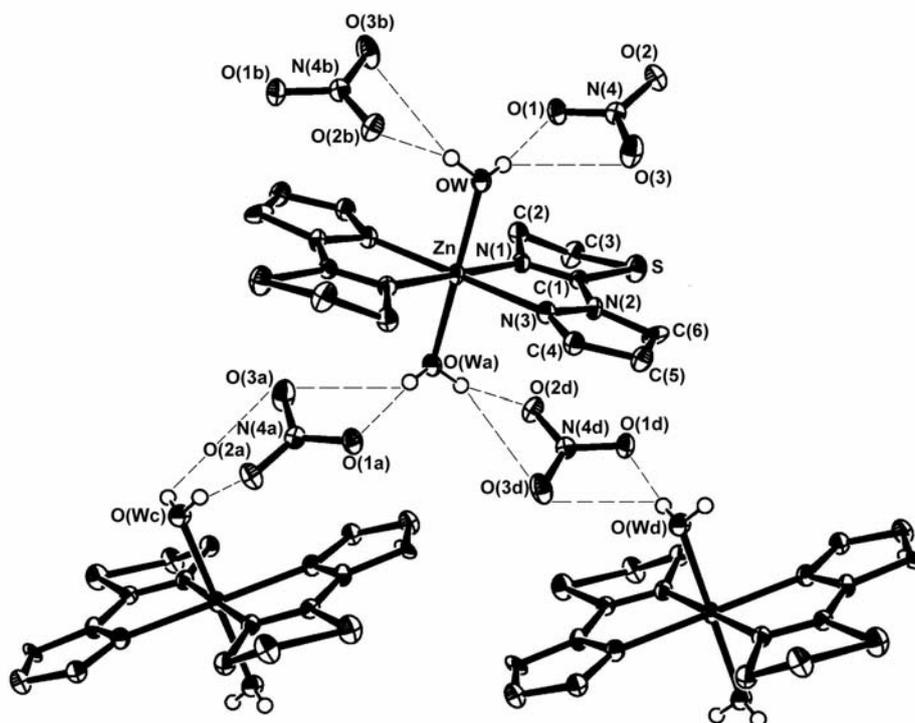


Figura 7.12. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de 18

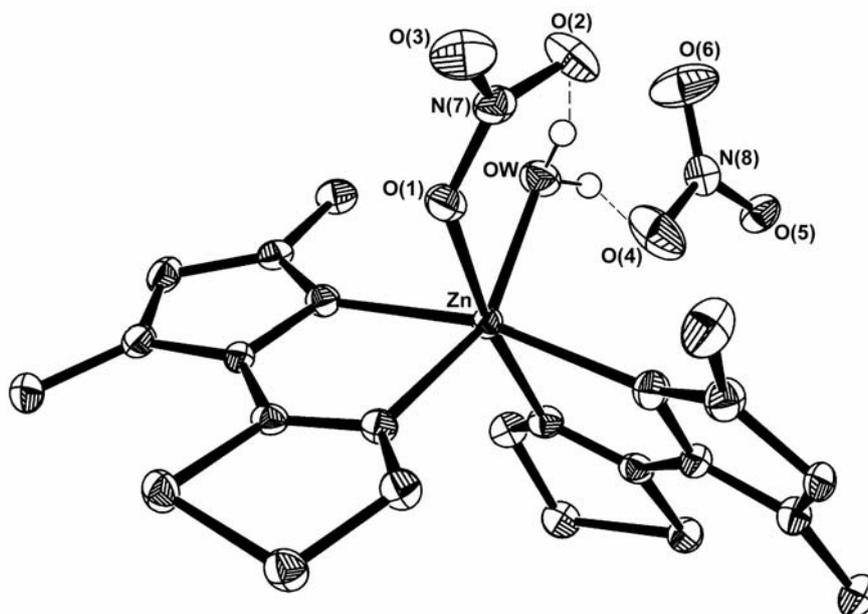


Figura 7.13. Diagrama de la red de enlaces de hidrógeno de 19

Tabla 7.8  
Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de **18**

Zn-OW	2.123(2)	Zn-N(1)	2.108(2)
Zn-N(3)	2.162(2)	N(1)-C(1)	1.281(4)
C(1)-N(2)	1.396(3)	N(2)-N(3)	1.360(3)
N(1)-Zn-N(3)	77.5(1)	N(2)-N(3)-Zn	110.3(2)
N(3)-N(2)-C(1)	118.2(2)	N(1)-C(1)-N(2)	119.5(2)
C(1)-N(1)-Zn	114.3(2)	N(1)-Zn-OW	91.2(1)
N(1)-Zn-N(3a)	102.5(1)	N(3)-Zn-OW	88.3(2)
N(1)-Zn-O(Wa)	88.8(1)	N(3)-Zn-O(Wa)	91.7(1)
D-H...A	Posición de A	D...A (Å)	D-H...A (°)
OW-(H1W)...O(1)	$x, y, z$	2.802(3)	174.1(4.0)
OW-(H1W)...O(3)	$x, y, z$	3.160(3)	132.0(3.6)
OW-H(2W)...O(3b)	$-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$	3.457(3)	142.0(3.2)
OW-H(2W)...O(2b)	$-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$	2.768(2)	164.1(3.7)

La distancia de enlace Zn-OW [2.022(1) Å] es inferior a la longitud promedio encontrada para este enlace en 126 complejos hexacoordinados de Zn(II) con el grupo cromóforo  $ZnN_4O_2$  [2.143(7) Å] en CSD [1]. Respecto al enlace Zn-ONO<sub>2</sub> [Zn-O(1) = 2.334(1) Å], resulta más largo que el valor promedio encontrado para este tipo de enlace en 12 complejos hexacoordinados de cinc y grupo cromóforo  $ZnN_4O_2$  en CSD [1]. Asimismo, las longitudes de enlace entre el átomo de cinc y los átomos de nitrógeno tiazolínico [Zn-N(1) = 2.067(1) Å; Zn-N(4) = 2.092(1) Å] son similares a los valores encontrados en la base de datos CSD para los complejos octaédricos de Zn(II) con este tipo de uniones citados en el Apartado 7.1.2.

Respecto a las distancias de los enlaces entre el cinc y los átomos dadores de los heterociclos de 3,5-dimetilpirazol [Zn-N(3) = 2.216(2) Å; Zn-N(6) = 2.192(2) Å], resultan comparables con el valor promedio calculado [2.147(5) Å] para 27 complejos

hexacoordinados de Zn(II) en los que éste está unido a uno o más átomos de nitrógeno procedentes de anillos de pirazol o de 3,5-dimetilpirazol.

Los dos anillos quelato de cinco miembros presentes en el catión complejo, Zn-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) y Zn-N(4)-C(9)-N(5)-N(6), poseen conformaciones próximas a la planaridad, siendo la desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.060 Å para C(1) y de 0.023 Å para C(9), respectivamente. El ángulo dihedral entre ellos es de 79.5(3)° ya que, de nuevo, los ligandos orgánicos DMPiTn prefieren la disposición *cis* frente a la *trans* adoptada por los ligandos PiTn en  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PiTn})_2]^{2+}$ , tal y como sucedía con las fases de los sistemas  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{PiTn}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{DMPiTn}$ .

Los heterociclos de 2-tiazolina muestran conformaciones intermedias entre semisilla y sobre. En el caso del ciclo S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) [ $q = 0.274$  Å;  $\phi = 315.4^\circ$ ], los átomos C(2) y C(3) se encuentran desviados -0.189 Å y 0.222 Å, respectivamente, del plano formado por los restantes átomos. En el caso de S(2)-C(9)-N(4)-C(10)-C(11) son C(10) y C(11) los átomos que se desvían -0.124 Å y 0.351 Å, respectivamente, del plano formado por S(2), C(9) y N(4).

Respecto a los anillos de 3,5-dimetilpirazol, éstos son esencialmente planos con desviaciones máximas de los planos de mínimos cuadrados de 0.007 Å para C(4) [N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-C(6)] y de -0.003 Å para C(14) [N(5)-N(6)-C(12)-C(13)-C(14)].

La red cristalina se encuentra estabilizada por enlaces de hidrógeno en los que la molécula de agua de coordinación actúa como dador de hidrógenos y los átomos O(2) del ligando nitrato monodentado y O(4) del nitrato iónico lo hacen como aceptores de hidrógenos, como puede observarse en la Figura 7.13. En la Tabla 7.9 se indican los principales parámetros geométricos correspondientes a estas uniones.

Asimismo, esta red de enlaces de hidrógeno coexiste con un sistema de interacciones aromáticas de apilamiento entre los anillos de 3,5-dimetilpirazol de cada molécula y los correspondientes de moléculas vecinas. Debido a los requerimientos del empaquetamiento molecular, tienen lugar contactos intermoleculares menores que la suma de los radios de van der Waals menos 0.2 Å entre el átomo de oxígeno O(5) del nitrato iónico y el átomo de azufre tiazolínico S(1)

[S(1)( $x,y,z$ ) $\cdots$ O(5)( $x,y,z+1$ ) = 2.813(2) Å] [27]. En la Figura 7.14 se representa un esquema de dichas interacciones conjuntamente con los enlaces de hidrógeno. Los parámetros que las describen se recogen en la Tabla 7.10.

Tabla 7.9  
Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de **19**

Zn-OW	2.022(1)	Zn-O(1)	2.334(1)
Zn-N(1)	2.067(1)	Zn-N(3)	2.216(2)
Zn-N(4)	2.092(1)	Zn-N(6)	2.192(2)
N(1)-C(1)	1.277(2)	C(1)-N(2)	1.393(2)
N(2)-N(3)	1.378(2)	N(4)-C(9)	1.273(2)
C(9)-N(5)	1.383(2)	N(5)-N(6)	1.392(2)
N(1)-Zn-N(3)	75.9(1)	N(2)-N(3)-Zn	110.2(1)
N(3)-N(2)-C(1)	116.6(1)	N(1)-C(1)-N(2)	119.1(2)
C(1)-N(1)-Zn	117.6(1)	N(1)-Zn-OW	154.0(1)
N(1)-Zn-O(1)	76.4(1)	N(1)-Zn-N(4)	105.7(1)
N(1)-Zn-N(6)	95.9(1)	N(3)-Zn-OW	91.8(1)
N(3)-Zn-O(1)	94.5(1)	N(3)-Zn-N(4)	94.9(1)
N(3)-Zn-N(6)	166.0(1)	N(4)-Zn-N(6)	76.2(1)
N(5)-N(6)-Zn	110.1(1)	N(6)-N(5)-C(9)	117.2(1)
N(4)-C(9)-N(5)	119.1(2)	C(9)-N(4)-Zn	117.1(1)
N(4)-Zn-OW	98.0(1)	N(4)-Zn-O(1)	170.6(1)
N(6)-Zn-OW	100.0(1)	N(6)-Zn-O(1)	94.5(1)
OW-Zn-O(1)	82.0(1)		
D-H $\cdots$ A	Posición de A	D $\cdots$ A (Å)	D-H $\cdots$ A (°)
OW-H(1W) $\cdots$ O(2)	$x, y, z$	2.694(2)	161.6(2.9)
OW-H(2W) $\cdots$ O(4)	$x, y, z$	2.638(2)	162.8(3.1)

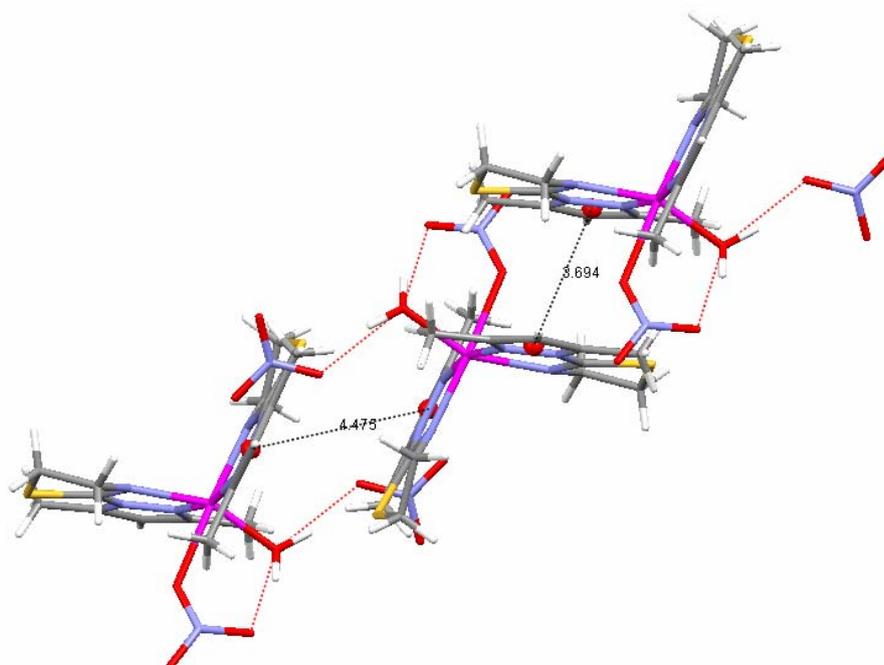
Tabla 7.10

*Interacciones  $\pi$ - $\pi$  stacking en 19*

C-H $\cdots$ $\pi$	D(c <sub>i</sub> -c <sub>j</sub> ) (Å)	ANG (°)	DZ (Å)	DXY (Å)	H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (Å)	C-H $\cdots$ c <sub>j</sub> (°)
C(5)-H $\cdots$ $\pi$	3.694	0.0	3.506	1.163	4.017	65.7
C(13)-H $\cdots$ $\pi$	4.475	0.0	3.509	2.777	4.695	70.1

D(c<sub>i</sub>-c<sub>j</sub>): distancia entre centroides; ANG : ángulo formado por los planos de mínimos cuadrados de los anillos de pirazol interaccionantes; DZ: distancia entre dichos planos; DXY: distancia entre las proyecciones de los centroides sobre uno de los planos; H<sub>i</sub> $\cdots$ c<sub>j</sub>: distancia entre el hidrógeno interactuante del pirazol dador C-H y el centroide del pirazol aceptor  $\pi$ ; C-H $\cdots$ c<sub>j</sub>: ángulo definido por el grupo C-H del pirazol dador y el centroide del aceptor.

Como indica la Tabla 7.10, las distancias entre centroides para el anillo N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-C(6) pertenecen al rango en el que se considera como factibles las interacciones aromáticas de apilamiento [3.3-3.8 Å], mientras que en el caso del anillo N(5)-N(6)-C(12)-C(13)-C(14) esta distancia es algo superior, aunque sigue en el rango de alcance de las interacciones aromáticas [3.0-7.0 Å] [8,9]. Para este último, el apilamiento se considera desplazado, tal y como se infiere del valor del parámetro DXY, que se desvía ligeramente del intervalo aceptable para el  $\pi$ - $\pi$  stacking [8].

Figura 7.14. *Interacciones intermoleculares en 19*

### 7.2.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

En las Figuras 7.15 y 7.16 se muestran los espectros IR de **18** en los intervalos  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que para el compuesto **19** dichos intervalos aparecen recogidos en las Figuras 7.17 y 7.18. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 5.7.

En los espectros IR de estos complejos aparecen bandas atribuibles a las vibraciones características de las moléculas de agua coordinadas entre  $3210$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de **19** se detecta además, a  $1633\text{ cm}^{-1}$ , la banda correspondiente al modo  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  [15].

La región de  $1800\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  del espectro se ha estudiado utilizando pastillas de alta concentración de las muestras, lo que ha permitido revelar la presencia de dos bandas a  $1764$  y  $1754\text{ cm}^{-1}$  asignables a las bandas de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) de los dos grupos nitrato iónicos presentes en **18**, mientras que en el caso de **19** se observa una única banda a  $1763\text{ cm}^{-1}$  atribuible a las bandas de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) tanto del grupo nitrato coordinado como al iónico.

En lo que se refiere a la zona menos energética del espectro, si se tiene en cuenta que la simetría local de los cationes complejos, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, es  $C_i$  para **18** y  $C_1$  para **19**, cabe esperar la aparición de tres y seis modos de tensión  $\nu(\text{Zn-ligando})$  activos en IR, respectivamente, todos ellos de simetría A. En el segundo caso, tres de los modos de vibración esperados proceden del desdoblamiento de dos modos de vibración de tensión de una simetría  $O_h$  inactivos en el infrarrojo, por lo que es esperable que la intensidad de las bandas correspondientes sea baja o bien no se observen [14,15].

En el espectro de **18** se observan tres bandas intensificadas respecto al espectro del ligando a  $301$ ,  $245$  y  $234\text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas se puede asignar al modo de vibración de tensión del enlace  $\text{Zn-OH}_2$ , de acuerdo con la bibliografía consultada para acuocomplejos de cinc [23,26]. La segunda es atribuible a  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{pirazol}})$ , tomando como referencia los datos bibliográficos sobre espectroscopia infrarroja de complejos de Zn(II) que contienen estas uniones [20,21], mientras que la banda registrada a  $234\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{tiazolina}})$  [16-19,22].

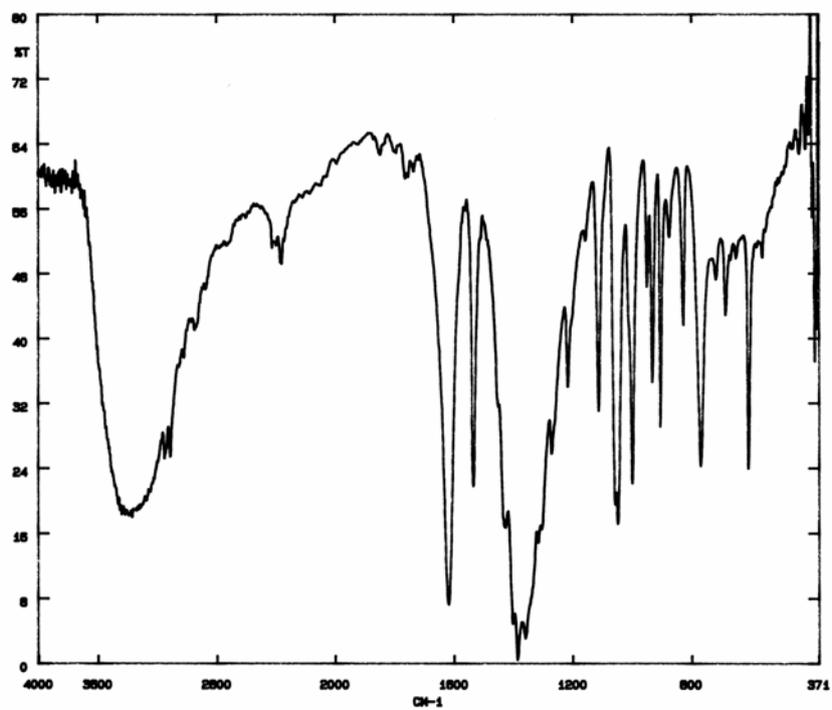


Figura 7.15. Espectro IR de 18 en la zona  $4000-370\text{ cm}^{-1}$

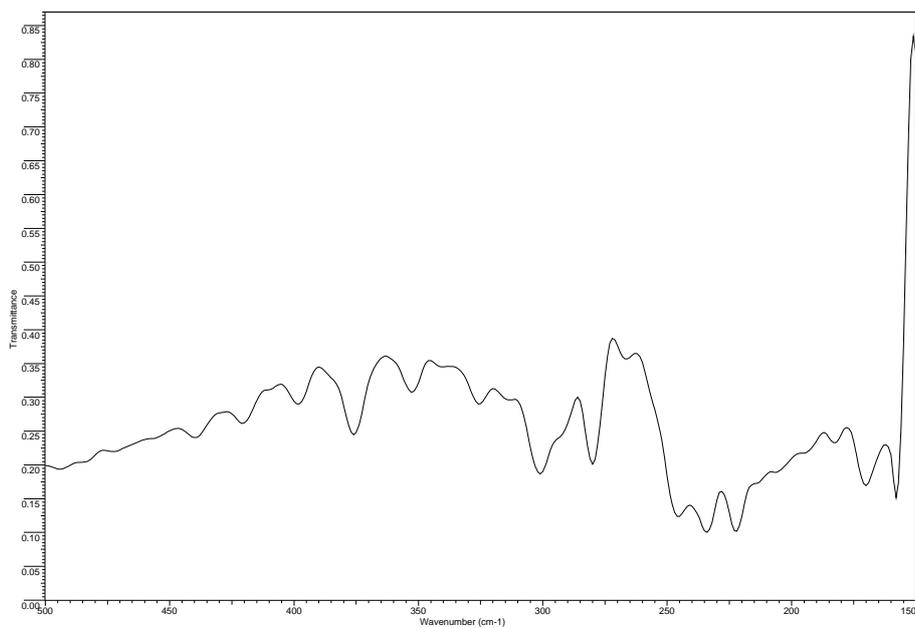


Figura 7.16. Espectro IR de 18 en la zona  $500-150\text{ cm}^{-1}$

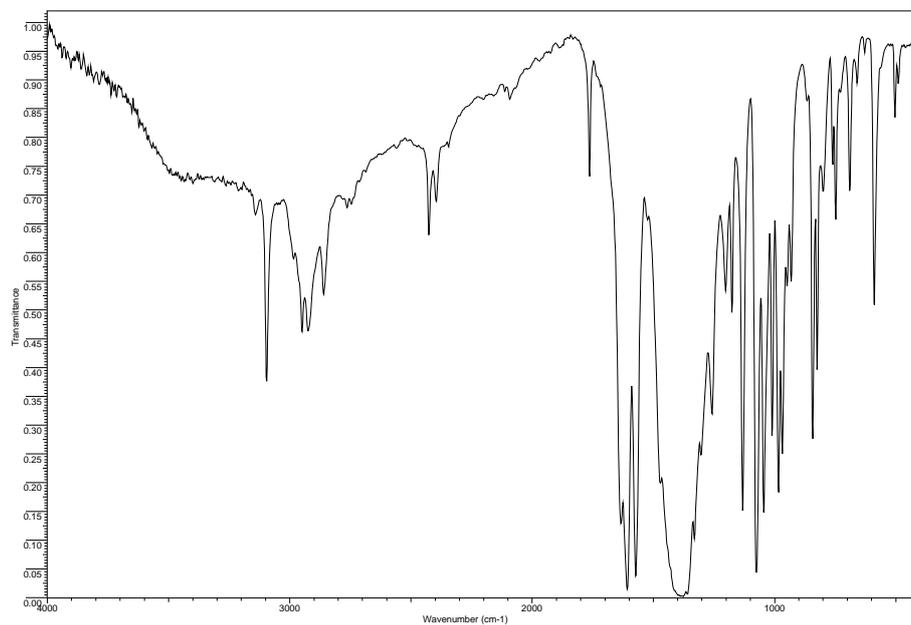


Figura 7.17. Espectro IR de **19** en la zona  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

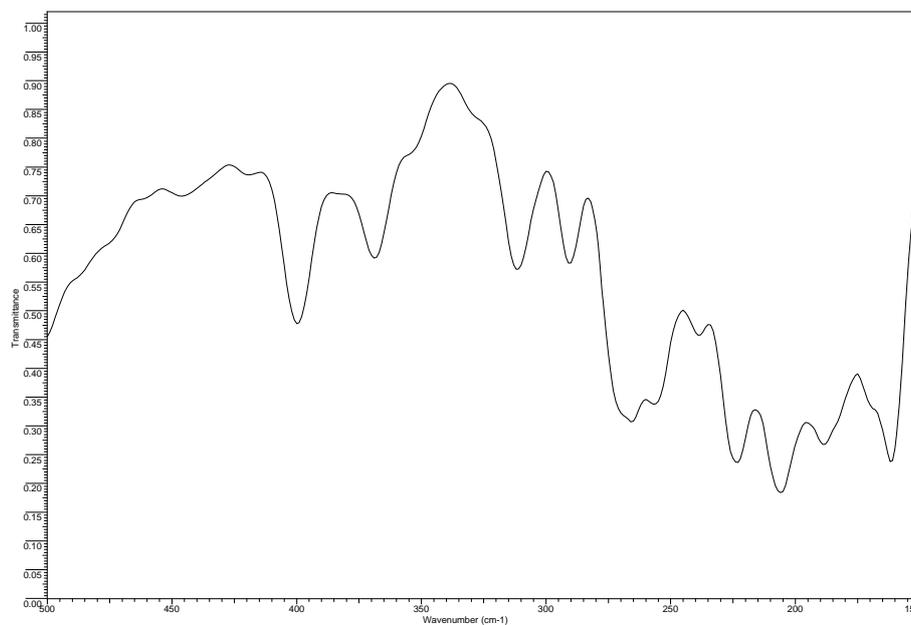


Figura 7.18. Espectro IR de **19** en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

En lo referente a la sal compleja **19**, su espectro en la región del IR lejano muestra seis bandas respecto al ligando libre de las que la registrada a  $400\text{ cm}^{-1}$  es asignable al modo de vibración  $\nu(\text{Zn-OH}_2)$  [23,26]. Asimismo, la banda a  $291\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a  $\nu(\text{Zn-ONO}_2)$ , de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía para este tipo de enlace [28,29]. Por otro lado, las bandas que se observan a  $266\text{ cm}^{-1}$  y  $257\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{pirazol}})$  [20,21], mientras que las registradas a  $223\text{ cm}^{-1}$  y  $206\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a  $\nu(\text{Zn-N}_{\text{tiazolina}})$ , según los datos bibliográficos [16-19,22,26].

**7.3. Bibliografía**

- [1] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 389-397.
- [2] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 380-388.
- [3] H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 859-864.
- [4] R. -H. Hui, P. Zhou, Z. -L. You, *Indian J. Chem., Sect A* **48** (2009) 668-671.
- [5] M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahinos, F. Luna-Giles, F. Barros-García, *Polyhedron* **26** (2007) 5210-5218.
- [6] H. Nakai, S. Kobayashi, M. Ozaki, Y. Hayasi, R. Takeda, *Acta Crystallogr., Sect. C* **55** (1999) 54-56.
- [7] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354-1358.
- [8] A. Albert, F. Hernández Cano en “Cristalografía” (coord. F. Hernández Cano, C. Foces-Foces, M. Martínez Ripoll) Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, (1995).
- [9] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885-3896.
- [10] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschorr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349-1356.
- [11] E. L. Muetterties, J. Guggemberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 1748-1756.
- [12] A. Bernalte-García, M. A. Díaz-Díez, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. M. Pizarro-Galán, J. D. Martín-Ramos, C. Valenzuela-Calahorro, *Polyhedron* **16** (1997) 297-305.
- [13] K. Burger, “Coordination Chemistry: Experimental Methods”. London Butterworths, London (1973).
- [14] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. R. Bentley, “Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method”, Wiley & Sons, New York (1972).
- [15] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”. John Wiley & Sons, 3ª edición, New York (1978).

- [16] F.J. Barros-García, A. Bernalte-García, A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, J. A. Pariente, R. Pedrero-Marín, A. B. Rodríguez, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 1861-1870.
- [17] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, *Polyhedron* **20** (2001) 3315-3319.
- [18] Y. J. Weaver, J. A. Weaver, *J. Nucl. Inorg. Chem.* **37** (1975) 1309-1310.
- [19] J. A. Weaver, P. Hambright, P. T. Talbert, E. Kang, A. N. Thorpe, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 268-273.
- [20] J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **3** (1969) 517-522.
- [21] A. Cingolani, D. Martini, F. Marchetti, C. Pettinari, M. Ricciutelli, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta* **350** (2003) 641-650.
- [22] C. Preti, G. Tosi, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 1558-1562.
- [23] J.R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York (1971).
- [24] B. Holló, Z. D. Tanić, P. Pogány, A. Kovács, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, *Polyhedron* **28** (2009) 3881-3889.
- [25] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. M. Pizarro-Galán, C. Valenzuela-Calahorro, *Thermochim. Acta* **339** (1999) 95-101.
- [26] M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahinos, F. Luna-Giles, F. J. Barros-García, *Polyhedron* **26** (2007) 5210-5218.
- [27] M. Kubicki, *J. Mol. Struct.* **698** (2004) 67-73.
- [28] E. López-Torres, M.A. Mendiola, J. Rodríguez-Procopio, M.T. Sevilla, E. Colacio, J.M. Moreno, I. Sobrados, *Inorg. Chim. Acta* **323** (2001) 130-138.
- [29] H.A. Tajmir-Riahi, *Polyhedron* **2** (1983) 723-726.

## **Capítulo VIII**

# **ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Cd(II)/LIGANDOS**

**CAPÍTULO VIII. ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS Cd(II)/PiTn y Cd(II)/DMPiTn**

**8.1. Sistemas CdCl<sub>2</sub>/PiTn y CdCl<sub>2</sub>/DMPiTn**

La reacción de CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O con PiTn y con DMPiTn, en las condiciones descritas en el apartado 2.3, ha conducido a sendas fases sólidas cristalinas incoloras.

**8.1.1. Análisis elemental**

El análisis elemental de las fases sólidas antes indicadas conduce a los resultados que se muestran en la Tabla 8.1, en la que también se indican los valores calculados para las fórmulas propuestas. Para el sistema CdCl<sub>2</sub>/PiTn, la molécula de agua explicitada es de humedad, como se deduce de los datos de difracción de rayos X.

Tabla 8.1

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas CdCl<sub>2</sub>/PiTn y CdCl<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
CdCl <sub>2</sub> /PiTn C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> CdCl <sub>4</sub> N <sub>3</sub> S·H <sub>2</sub> O	Calculado	20.33	2.56	11.85	9.04
	Encontrado	20.62	2.17	11.54	8.68
CdCl <sub>2</sub> /DMPiTn C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> CdCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	Calculado	26.30	3.03	11.50	8.78
	Encontrado	26.25	2.86	11.40	8.44

**8.1.2. Difracción de rayos X de monocristal**

Los cristales obtenidos a partir de las reacciones antes mencionadas presentaban una gran tendencia a formar maclas. Sin embargo, el método de cristalización empleado ha permitido conseguir cristales de tamaño y calidad adecuados para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los datos principales de los cristales examinados, las condiciones de barrido y los parámetros de acuerdo obtenidos para el último ciclo de refinamiento se muestran en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2

Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[Cd(\mu-Cl)_2(PiTn)]_n$  (**20**) y  $[{CdCl(DMPiTn)[Cd(\mu-Cl)_2(DMPiTn)]_3}_2(\mu-Cl)_2]$  (**21**)

	<b>20</b>	<b>21</b>
Forma del cristal	Lámina	Aguja
Tamaño (mm)	0.26 x 0.12 x 0.05	0.11 x 0.07 x 0.04
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	Pca2 <sub>1</sub>	P-1
a (Å)	7.315(1)	10.068(1)
b (Å)	9.083(1)	10.385(1)
c (Å)	29.698(1)	27.621(1)
$\alpha$ (°)		89.92(1)
$\beta$ (°)		87.19(1)
$\gamma$ (°)		57.60(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	1973.3(1)	2434.4(1)
Z	8	1
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.265	1.989
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.919	2.375
F (000)	1296	1424
Intervalo $\theta$	1.4-28.3	0.74-27.2
Intervalo de índices de Miller	-6 $\leq$ h $\leq$ 9, -10 $\leq$ k $\leq$ 12, -36 $\leq$ l $\leq$ 39	-12 $\leq$ h $\leq$ 12, -13 $\leq$ k $\leq$ 13, 0 $\leq$ l $\leq$ 35
Reflexiones independientes	4764	10827
Reflexiones observadas	4383 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]	7344 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	133	290369
Parámetro de Flack	0.34(5)	
R	0.0485	0.0987
Rw	0.1207	0.2585
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0499P)^2 + 25.7548P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1460P)^2 + 54.8370P]$
GooF	1.038	1.03
$\rho_{max}, \rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	5.769, -1.910	6.185, -2.736

La estructura de **20** se ha resuelto por métodos directos, mientras que para **21** se ha empleado el método de Patterson. El refinamiento de las mismas se ha realizado por el método de mínimos cuadrados de matriz completa.

Los átomos heterocíclicos no hidrogenoides del compuesto **20** se refinaron con parámetros isotrópicos de temperatura ya que carece de sentido físico aplicar parámetros de desplazamiento anisotrópicos, debido a la naturaleza del desorden que presentan, en el que los átomos de los heterociclos 2-tiazolina y pirazol intercambian sus posiciones resultando un promedio espacial en el que ambos anillos aparentemente se superponen. Dicho desorden no se ha podido modelar, por lo que se han usado las restricciones adecuadas para asegurar una estructura químicamente razonable. Asimismo, el cristal se refinó como una mezcla racémica en el grupo espacial  $Pca2_1$ , obteniéndose un valor para el parámetro de Flack de 0.34(5) indicativo de la existencia de un racemato.

En el caso de **21**, los átomos no hidrogenoides se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópicos salvo los implicados en desorden, que mantuvieron factores isotrópicos de temperatura. El mencionado desorden, de tipo estático, no pudo modelarse, por lo que fue necesario fijar las posiciones y los parámetros isotrópicos de temperatura en algunos átomos. Asimismo, se fijaron algunas distancias de enlace.

En ambos casos, los átomos de hidrógeno se añadieron de forma teórica con factores isotrópicos de temperatura.

El compuesto **20** cristaliza como un polímero de coordinación en los que los iones cadmio se hallan en un entorno hexacoordinado, unidos a dos átomos de nitrógeno de un ligando PiTn y a cuatro ligandos cloro puente que enlazan con otros dos iones cadmio. Sin embargo, en el caso del complejo **21**, se trata de moléculas octaméricas con un centro de inversión, por lo que la subunidad asimétrica está formada por la mitad de la molécula. De los ocho centros de cadmio, los de los extremos poseen un entorno de coordinación pentacoordinado, enlazados a dos átomos de nitrógeno de un ligando DMPiTn, a dos ligandos cloro puente y a un ligando cloro terminal, mientras que el resto presenta un entorno octaédrico distorsionado del tipo  $CdN_2(\mu-Cl_4)$ .

El estudio mediante difracción de rayos X de monocristal de los complejos **20** y **21** muestra, para el primero, que los cristales están constituidos por celdillas unidad ortorrómbicas, cada una de las cuales contiene dos unidades monoméricas cristalográficamente independientes  $[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(\text{PiTn})]$ , mientras que el segundo cristaliza en el sistema triclinico y cada celda unidad contiene una unidad estructural  $[\{\text{CdCl}(\text{DMPiTn})[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(\text{DMPiTn})]_3\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ .

Las Figuras 8.1 y 8.2 muestran la subunidades asimétricas de **20** y **21**, respectivamente, mientras que los diagramas de los correspondientes ordenamientos supramoleculares aparecen representados en las Figuras 8.3 y 8.4. Debido al desorden que presenta el compuesto **20**, solamente se indican las longitudes y ángulos de enlace más relevantes de **21**, que se recogen en la Tabla 8.3.

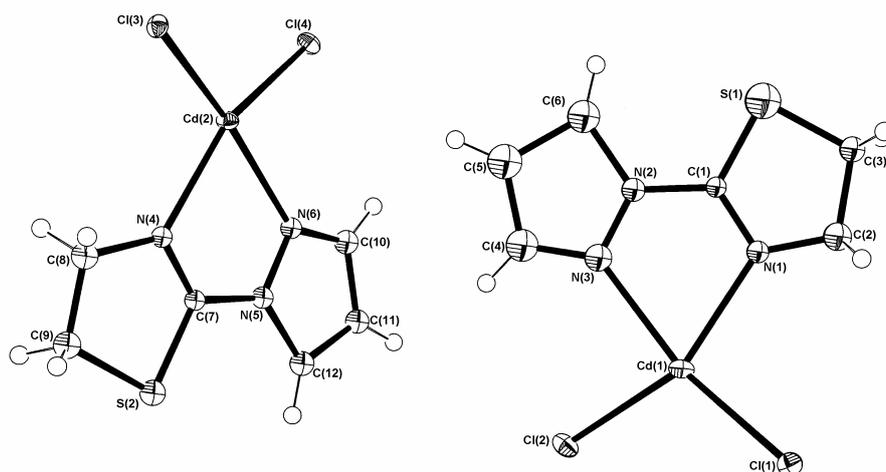


Figura 8.1. Estructura molecular de la subunidad asimétrica de  $[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(\text{PiTn})]_n$

Tras realizar una búsqueda en la base de datos de Cambridge [1] con el programa CONQUEST [2] de complejos polinucleares de Cd(II) unidos por ligandos cloro puente en los que los centros de cadmio tienen un entorno hexacoordinado  $\text{CdN}_2\text{Cl}_4$ , se constata que únicamente existe un compuesto que cumple tales requisitos: catena-[tetrakis( $\mu_2$ -3,5-dimetil-1,2,4-triazol- $N,N'$ )-bis( $\mu_3$ -cloro)-tetrakis( $\mu_2$ -cloro)-dicloro-tetracadmio] (II) hexahidrato [3], con una distancia  $\text{Cd-Cl}_{\text{puente}}$  promedio de 2.697(16) Å. Dicha distancia es del mismo orden que las que presentan **20** y **21**.

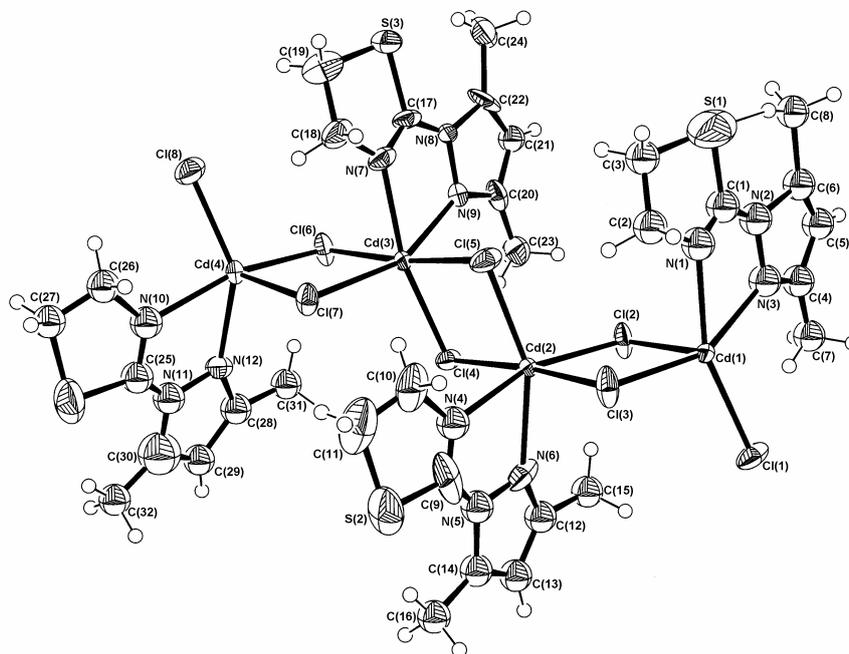


Figura 8.2. Estructura molecular de la subunidad asimétrica de  $[\{CdCl(DMPiTn)(\mu-Cl)_2\}_2[Cd(DMPiTn)]_3(\mu-Cl)_4\}_2(\mu-Cl)_2]$

Tabla 8.3

Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de **21**

Cd(1)-Cl(1)	2.531(3)	Cd(1)-Cl(2)	2.708(3)
Cd(1)-Cl(3)	2.559(4)	Cd(1)-Cl(1a)	2.687(3)
Cd(1)-N(1)	2.384(15)	Cd(1)-N(3)	2.439(13)
Cd(2)-Cl(2)	2.531(3)	Cd(2)-Cl(3)	2.682(3)
Cd(2)-Cl(4)	2.722(3)	Cd(2)-Cl(5)	2.550(3)
Cd(2)-N(4)	2.364(16)	Cd(2)-N(6)	2.388(13)
Cd(3)-Cl(4)	2.523(3)	Cd(3)-Cl(5)	2.653(3)
Cd(3)-Cl(6)	2.703(3)	Cd(3)-Cl(7)	2.614(3)
Cd(3)-N(7)	2.330(11)	Cd(3)-N(9)	2.372(12)
Cd(4)-Cl(6)	2.531(3)	Cd(4)-Cl(7)	2.551(3)
Cd(4)-Cl(8)	2.448(4)	Cd(4)-N(10)	2.368(15)
Cd(4)-N(12)	2.400(11)		

Tabla 8.3 (continuación)

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 2I*

Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)	97.6(1)	Cl(1)-Cd(1)-Cl(3)	103.4(2)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(1a)	85.2(1)	Cl(1)-Cd(1)-N(1)	160.2(4)
Cl(1)-Cd(1)-N(3)	101.1(3)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(3)	85.3(1)
Cl(2)-Cd(1)-Cl(1a)	174.8(1)	Cl(2)-Cd(1)-N(1)	93.7(4)
Cl(2)-Cd(1)-N(3)	82.4(3)	Cl(3)-Cd(1)-Cl(1a)	98.3(1)
Cl(3)-Cd(1)-N(1)	93.6(4)	Cl(3)-Cd(1)-N(3)	153.8(3)
Cl(1a)-Cd(1)-N(1)	82.4(3)	Cl(1a)-Cd(1)-N(3)	92.8(3)
N(1)-Cd(1)-N(3)	64.3(4)	Cl(2)-Cd(2)-Cl(3)	86.3(1)
Cl(2)-Cd(2)-Cl(4)	97.3(1)	Cl(2)-Cd(2)-Cl(5)	102.2(1)
Cl(2)-Cd(2)-N(4)	162.7(4)	Cl(2)-Cd(2)-N(6)	99.4(4)
Cl(3)-Cd(2)-Cl(4)	174.6(1)	Cl(3)-Cd(2)-Cl(5)	98.3(1)
Cl(3)-Cd(2)-N(4)	84.1(4)	Cl(3)-Cd(2)-N(6)	92.9(3)
Cl(4)-Cd(2)-Cl(5)	84.8(1)	Cl(4)-Cd(2)-N(4)	91.4(4)
Cl(4)-Cd(2)-N(6)	82.7(3)	Cl(5)-Cd(2)-N(4)	93.5(4)
Cl(5)-Cd(2)-N(6)	156.2(6)	N(4)-Cd(2)-N(6)	66.7(5)
Cl(4)-Cd(3)-Cl(5)	86.8(1)	Cl(4)-Cd(3)-Cl(6)	98.1(1)
Cl(4)-Cd(3)-Cl(7)	100.6(1)	Cl(4)-Cd(3)-N(7)	167.2(3)
Cl(4)-Cd(3)-N(9)	100.4(3)	Cl(5)-Cd(3)-Cl(6)	174.2(1)
Cl(5)-Cd(3)-Cl(7)	96.4(1)	Cl(5)-Cd(3)-N(7)	86.8(3)
Cl(5)-Cd(3)-N(9)	94.9(3)	Cl(6)-Cd(3)-Cl(7)	85.7(1)
Cl(6)-Cd(3)-N(7)	87.8(3)	Cl(6)-Cd(3)-N(9)	81.4(3)
Cl(7)-Cd(3)-N(7)	91.2(3)	Cl(7)-Cd(3)-N(9)	156.7(3)
N(7)-Cd(3)-N(9)	69.1(4)	Cl(6)-Cd(4)-Cl(7)	90.7(1)
Cl(6)-Cd(4)-Cl(8)	101.3(1)	Cl(6)-Cd(4)-N(10)	161.0(4)
Cl(6)-Cd(4)-N(12)	93.2(3)	Cl(7)-Cd(4)-Cl(8)	111.1(1)
Cl(7)-Cd(4)-N(10)	95.5(3)	Cl(7)-Cd(4)-N(12)	102.2(3)
Cl(8)-Cd(4)-N(10)	93.3(4)	Cl(8)-Cd(4)-N(12)	143.2(3)
N(10)-Cd(4)-N(12)	67.9(5)		

En una búsqueda más general de compuestos polinucleares de cadmio unidos por ligandos cloro puente, se hallaron 175 compuestos. La distancia promedio Cd-Cl<sub>puente</sub> [2.646(15) Å] resulta comparable a las encontradas en **20** [Cd(1)-Cl(1) = 2.529(2) Å; Cd(1)-Cl(2) = 2.552(2); Cd(1)-Cl(1a) = 2.702(2) Å; Cd(1)-Cl(2a) = 2.775 Å; Cd(2)-Cl(3) = 2.538(2) Å; Cd(2)-Cl(4) = 2.553(2) Å; Cd(2)-Cl(3a) = 2.719(2) Å; Cd(2)-Cl(4a) = 2.728 Å] y en **21** [Cd(1)-Cl(1) = 2.531(3) Å; Cd(1)-Cl(2) = 2.708(3) Å; Cd(1)-Cl(3) = 2.559(4) Å; Cd(1)-Cl(1a) = 2.687(3) Å; Cd(2)-Cl(2) = 2.531(3) Å; Cd(2)-Cl(3) = 2.682(3) Å; Cd(2)-Cl(4) = 2.722(3) Å; Cd(2)-Cl(5) = 2.550(3) Å; Cd(3)-Cl(4) = 2.523(3) Å; Cd(3)-Cl(5) = 2.653(3) Å; Cd(3)-Cl(6) = 2.703(3) Å; Cd(3)-Cl(7) = 2.614(3) Å; Cd(4)-Cl(6) = 2.531(3) Å; Cd(4)-Cl(7) = 2.551(3) Å].

Por otra parte, se efectuó una nueva búsqueda en la citada base de datos de compuestos polinucleares de cadmio unidos por ligandos cloro puente en los que al menos uno de los centros metálicos tuviese índice de coordinación cinco y estuviese enlazado a un ligando cloro terminal. Se puede concluir por tanto que la distancia Cd-Cl<sub>terminal</sub> en el complejo **21** [Cd(4)-Cl(8) = 2.448(4) Å] es del mismo orden que el valor promedio [2.465(10) Å] calculado para los 28 compuestos encontrados en dicha búsqueda.

Respecto a las distancias Cd-N<sub>tiazolina</sub> y Cd-N<sub>pirazol</sub>, no se ha estimado conveniente establecer ninguna comparativa, ya que el desorden que presentan ambos compuestos afecta precisamente a estos heterociclos.

Asimismo, debido a dicho desorden y a las restricciones que ha sido necesario aplicar, no se ha considerado adecuado estudiar las conformaciones de los anillos quelatos ni de los heterociclos.

El ordenamiento supramolecular del polímero **20** consiste en capas paralelas unidas entre sí por fuerzas de van der Waals, compuestas por cadenas poliméricas de unidades estructurales [Cd( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>(PiTn)], cada una unida a otras dos unidades a través de ligandos cloro puente. Cabe destacar que se alternan las capas constituidas por una de las unidades cristalográficamente independiente, es decir, por uno de los

componentes del racemato, con las que están compuestas por la otra, estando relacionadas por una operación de traslación entre ambas.

En las Figuras 8.3 y 8.4 se muestran las disposiciones en el empaquetamiento cristalino de dos cadenas correspondiente al mismo enantiómero, y de cadenas pertenecientes a distintos enantiómeros, respectivamente. En ambos casos pueden tener lugar interacciones aromáticas, que son de apilamiento desplazado entre cadenas con la misma configuración absoluta, y de tipo T entre cadenas pertenecientes a distintos enantiómeros.

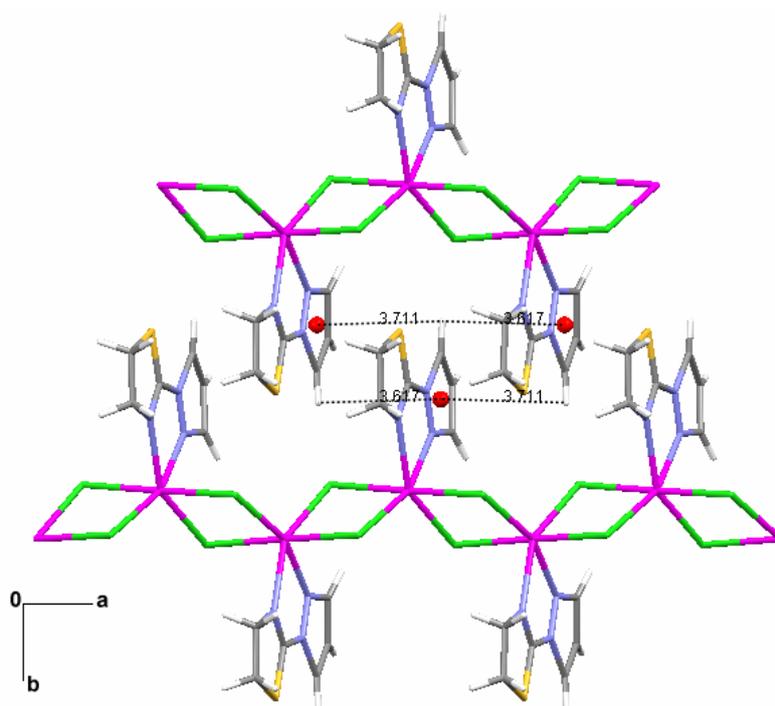
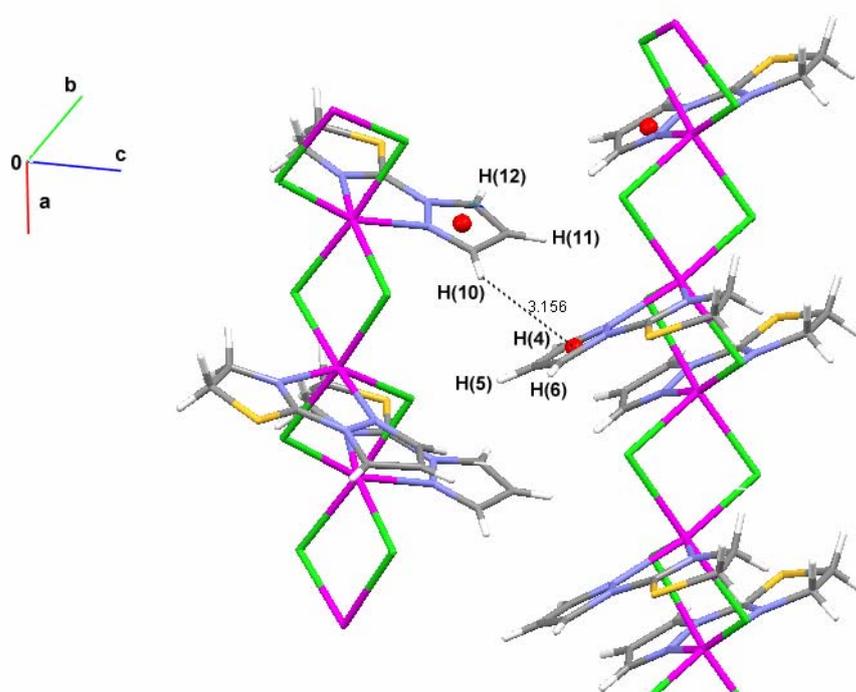
En el caso de **21**, las moléculas octámeras se disponen paralelas a lo largo del eje c de modo que los anillos de 3,5-dimetilpirazol de cadenas adyacentes pueden establecer entre sí interacciones aromáticas de apilamiento desplazadas, tal y como puede apreciarse en la Figura 8.5.

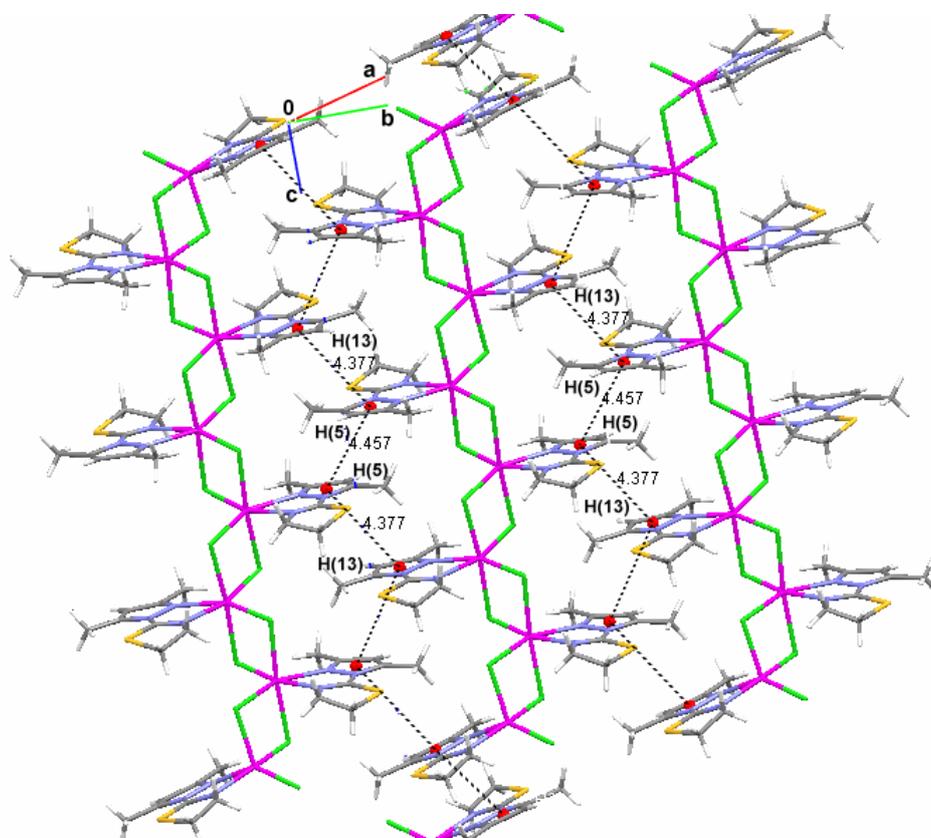
Los parámetros que caracterizan las interacciones intermoleculares de tipo aromático en ambos compuestos se recogen en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4: *Interacciones aromáticas en 20 y 21*

	C-H $\cdots$ $\pi$	D(c <sub>i</sub> -c <sub>j</sub> ) (Å)	ANG (°)	DZ (Å)	DXY (Å)	H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (Å)	C-H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (°)
<b>20</b>	C(12)-H $\cdots$ $\pi$	4.271	2.5	3.359	2.638	3.617	90.7
	C(12)-H $\cdots$ $\pi$	4.271	2.5	3.456	2.509	3.711	85.3
	C(10)-H $\cdots$ $\pi$	4.921	49.9	3.912	2.985	3.156	136.9
<b>21</b>	C(5)-H $\cdots$ $\pi$	4.377	4.3	3.534	2.582	4.653	69.3
	C(13)-H $\cdots$ $\pi$	4.377	4.3	3.385	2.775	3.602	96.3

Como se indicó antes, cabe la posibilidad de que ocurran interacciones de apilamiento desplazado entre anillos de pirazol de cadenas adyacentes de la misma orientación, pero tras estudiar los parámetros geométricos, se encuentra que sólo los correspondientes a un componente de la mezcla racémica se encuentran dentro de los rangos en los que son posibles este tipo de interacciones. No obstante, los planos de mínimos cuadrados de los anillos interaccionantes no son paralelos, sino que forman un pequeño ángulo de 2.5°, aunque ello no impide que pueda darse el apilamiento.

Figura 8.3. Empaquetamiento de dos hebras de la misma orientación en **20**Figura 8.4. Empaquetamiento de dos hebras de distinta orientación en **20**

Figura 8.5. Vista del ordenamiento supramolecular de **21**

Probablemente, esta circunstancia se debe a que los anillos de pirazol no son planos debidos al desorden que presentan. Respecto a la interacción entre cadenas de distinta naturaleza enantiomérica, éstas son de tipo T donde el átomo dador C-H es C(5), y el plano de mínimos cuadrado del anillo de pirazol que lo contiene forma un ángulo de  $49.9^\circ$  con el del anillo de pirazol que actúa como aceptor  $\pi$  en la cadena del otro enantiómero.

Con respecto al complejo **21**, también operan las interacciones de apilamiento desplazado entre un anillo de 3,5-dimetilpirazol de un octámero y los anillos pertenecientes al octámero contiguo situados por encima y por debajo de su plano de mínimos cuadrados. Como en el caso anterior, los parámetros de stacking indicados en la Tabla 8.4 son orientativos a causa del desorden existente en los anillos aromáticos.

### 8.1.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

Los espectros IR de los complejos **20** y **21** en el intervalo 4000-370  $\text{cm}^{-1}$  se recogen en las Figuras 8.6 y 8.8, mientras que la región 500-150  $\text{cm}^{-1}$  se muestra en las Figuras 8.7 y 8.9. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 5.7.

Los espectros en la región del infrarrojo lejano de estos complejos muestran bandas debidas a los modos de vibración de tensión metal-ligando que a continuación se detallan.

En el espectro del complejo **20**, recogido en la Figura 8.7, se observan cinco bandas, asignables a estos modos de vibración. De ellas, la que aparece a 280  $\text{cm}^{-1}$  es atribuible a la vibración de tensión  $\text{Cd-N}_{\text{pirazol}}$ , de acuerdo con los datos bibliográficos encontrados [4]. Las dos siguientes, que se detectan a 245  $\text{cm}^{-1}$  y 234  $\text{cm}^{-1}$ , pueden asignarse a las dos vibraciones  $\nu(\text{Cd-N}_{\text{tiazolina}})$ , que suelen aparecer a frecuencias comprendidas entre 210  $\text{cm}^{-1}$  y 250  $\text{cm}^{-1}$  en los complejo de Cd(II) [5-7].

Las bandas registradas a 221 y 204  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a las vibraciones de tensión  $\text{Cd-Cl}_{\text{puente}}$ . Aunque algunos autores han indicado que deben aparecer por debajo de 200  $\text{cm}^{-1}$ , Goel y Ogini [8] y Moggi y col. [9] han asignado este tipo de vibraciones a bandas en la región de 220 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

En lo referente al espectro de **21**, éste muestra la aparición de cinco bandas de las cuales, las detectadas a 275 y 250  $\text{cm}^{-1}$  se han asignado a las vibraciones  $\nu(\text{Cd-Cl}_{\text{terminal}})$ , que según la bibliografía encontrada, suelen aparecer entre 200 y 250  $\text{cm}^{-1}$  [10]. La primera de ellas tiene también una contribución de la vibración de tensión entre el ion cadmio y el átomo de nitrógeno dador del anillo de 3,5-dimetilpirazol [4].

La banda que se registra a 224  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado al modo de vibración  $\text{Cd-N}_{\text{tiazolina}}$  [5-7], mientras que el doblete detectado a 206 y 189  $\text{cm}^{-1}$  es atribuible a las vibraciones de tensión  $\text{Cd-Cl}_{\text{puente}}$  [8,9].

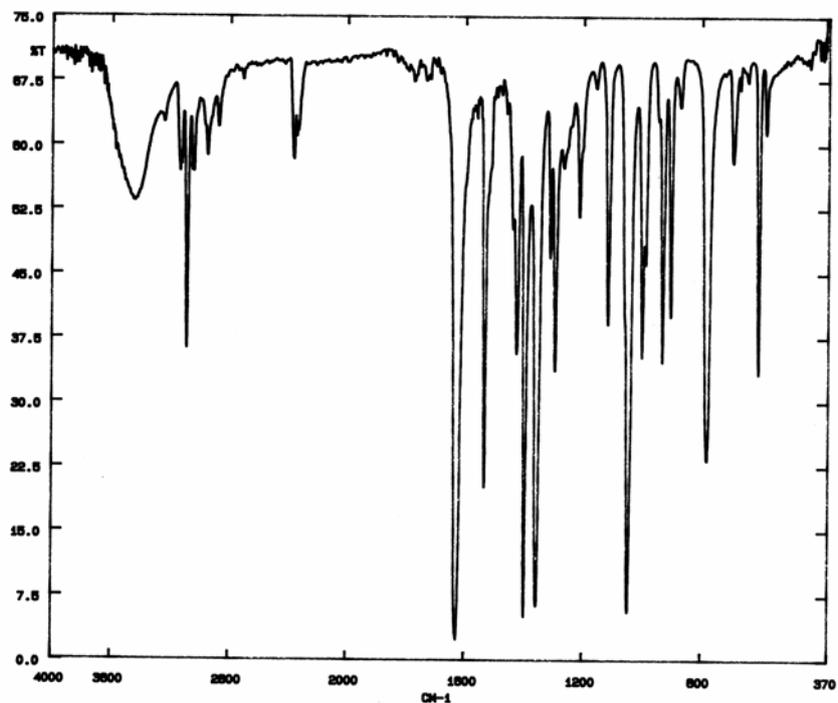


Figura 8.6. Espectro IR de **20** en la zona  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$

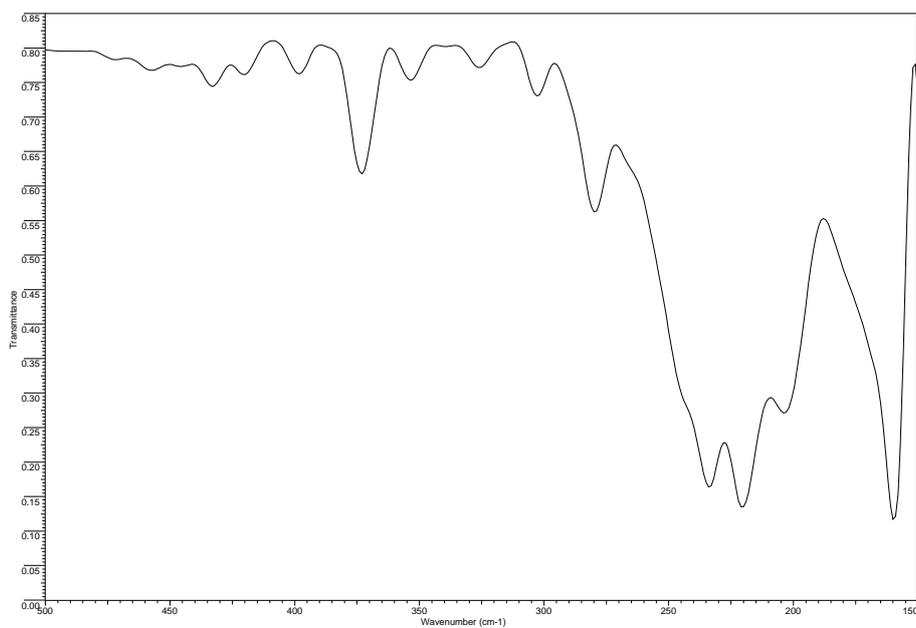


Figura 8.7. Espectro IR de **20** en la zona  $500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$

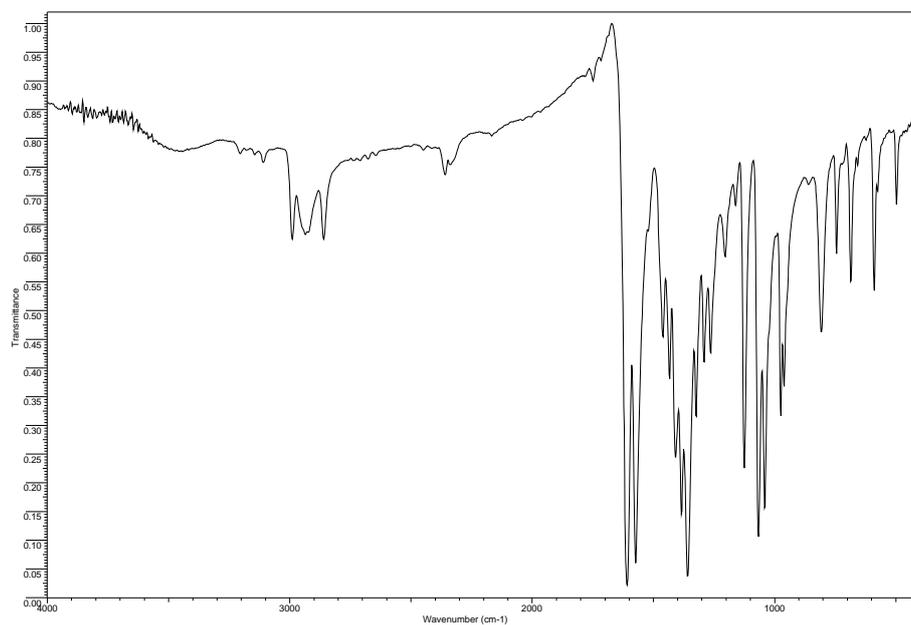


Figura 8.8. Espectro IR de **21** en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

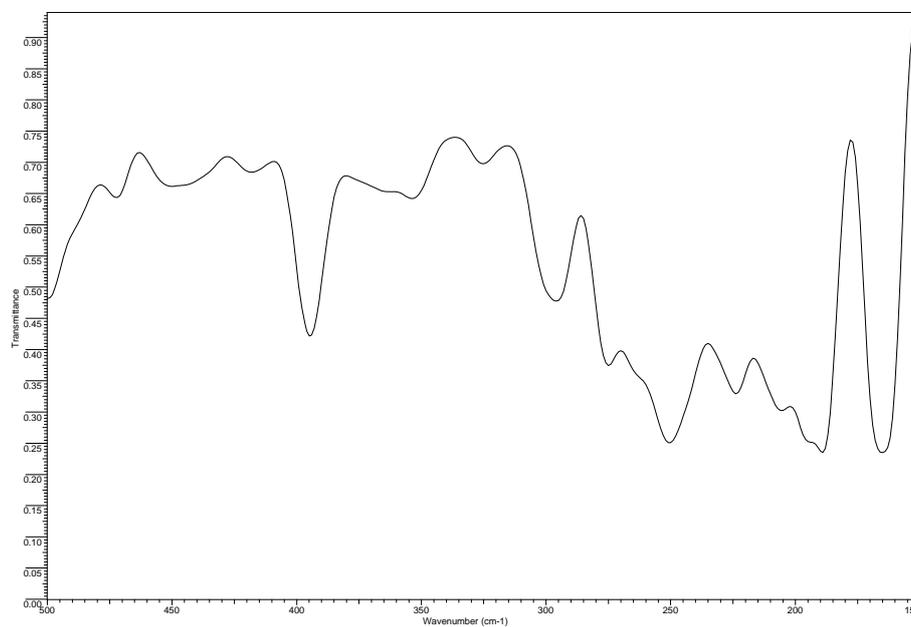


Figura 8.9. Espectro IR de **21** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

## 8.2. Sistemas Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn

### 8.2.1. Análisis elemental

Mediante las reacciones de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O con PiTn y con DMPiTn, según se indicó en el apartado 2.3, se han obtenido sendas fases sólidas, cristalinas e incoloras, cuyo análisis elemental se recoge en la Tabla 8.5. En dicha Tabla se muestra, asimismo, las fórmulas empíricas propuestas y el análisis elemental calculado para las mismas.

Tabla 8.5

*Análisis elemental de las fases sólidas de los sistemas Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PiTn y Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMPiTn*

		%C	%H	%N	%S
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /PiTn (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CdN <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )	Calculado	26.55	2.60	20.64	11.81
	Encontrado	26.34	2.67	20.35	11.40
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /DMPiTn (C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> CdN <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )	Calculado	32.02	3.69	18.67	10.69
	Encontrado	32.14	3.39	18.40	11.13

### 8.2.2. Difracción de rayos X de monocristal

Los métodos de síntesis empleados para la obtención de las fases sólidas han permitido aislar cristales de tamaño y calidad suficientes para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 8.6 se indican los datos principales de los cristales examinados, las condiciones de barrido y los parámetros de acuerdo.

Las estructuras se han resuelto por el método de Patterson y subsiguientes síntesis de Fourier. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos no hidrogenoides fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno heterocíclicos se fijó geométricamente con valores de U<sub>iso</sub> derivados de los valores de U<sub>eq</sub> del correspondiente átomo de carbono al que se encontraban unidos.

En las Figuras 8.10 y 8.11 se muestran representaciones de las estructuras moleculares de ambos complejos, en la que se han dibujado los elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50 %. En las Tablas 8.7 y 8.8 se indican las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Tabla 8.6

Datos de los cristales, condiciones de barrido y parámetros de acuerdo para el estudio de difracción de rayos X de monocristal de  $[Cd(NO_3)_2(PiTn)_2]$  (**22**) y  $[Cd(NO_3)_2(DMPiTn)_2]$  (**23**)

	<b>22</b>	<b>23</b>
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Tamaño (mm)	0.27 x 0.16 x 0.14	0.21 x 0.16 x 0.10
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a (Å)	8.219(1)	8.025(1)
b (Å)	9.559(1)	11.919(1)
c (Å)	12.402(1)	12.379(1)
$\alpha$ (°)	91.07(1)	94.79(1)
$\beta$ (°)	105.95(1)	97.37(1)
$\gamma$ (°)	100.57(1)	104.39(1)
Volumen de celdilla (Å <sup>3</sup> )	918.5(1)	1129.2(1)
Z	2	2
Dcalc (g cm <sup>-3</sup> )	1.963	1.761
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.468	1.203
F (000)	540	604
Intervalo $\theta$	1.7-27.9	1.7-28.4
Intervalo de índices de Miller	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 16$
Reflexiones independientes	4372	5496
Reflexiones observadas	4003 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]	5117 [F > 4.0 $\sigma$ (F)]
Parámetros refinados	257	302
R	0.0279	0.0258
Rw	0.0688	0.059
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0345P)^2 + 1.6960P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0136P)^2 + 1.9413P]$
GooF	1.047	1.094
$\rho_{max}, \rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	1.633, -0.915	0.99, -0.44

$$P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$$

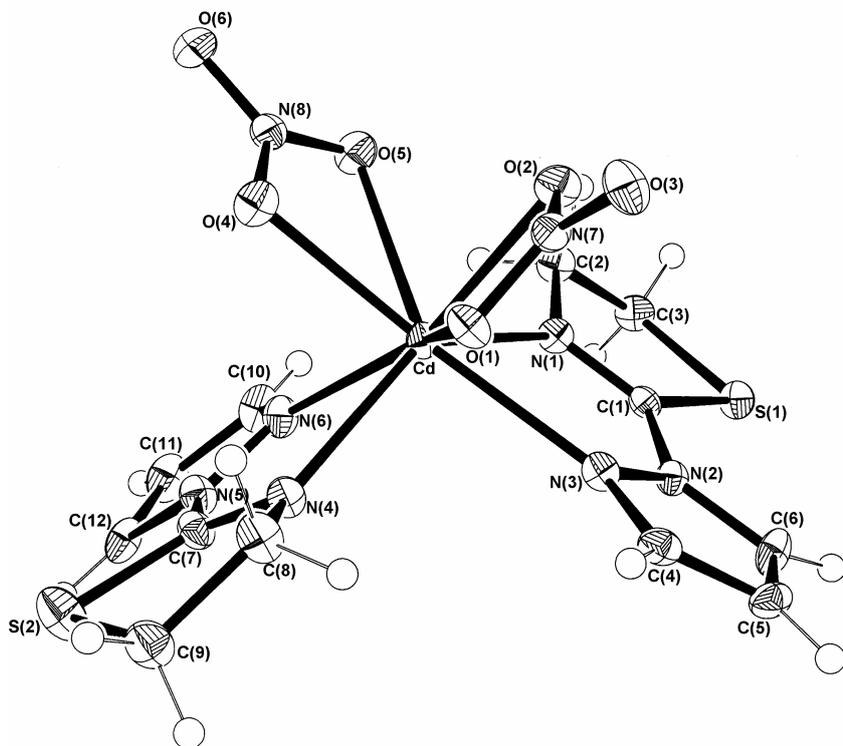
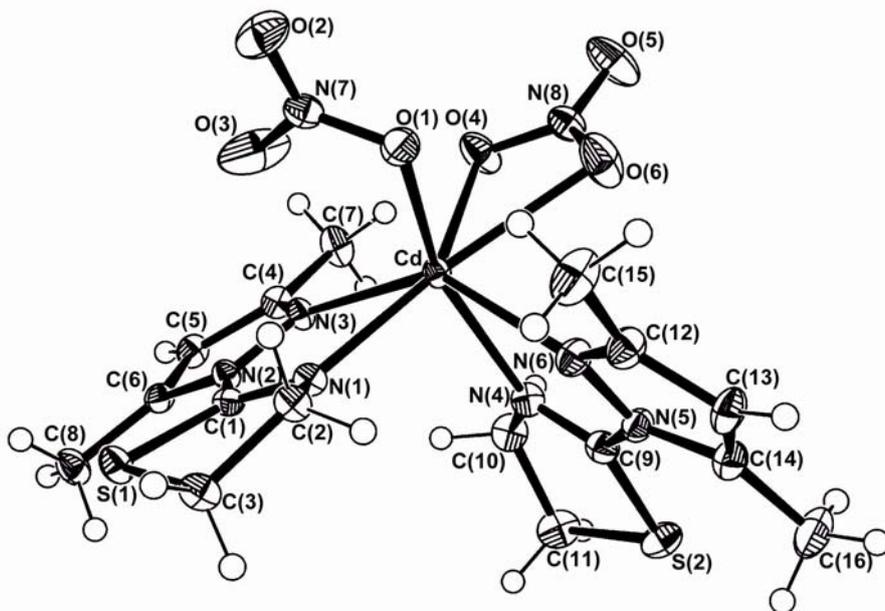
Figura 8.10. Estructura molecular del complejo  $[Cd(NO_3)_2(PiTn)_2]$  (22)Figura 8.11. Estructura molecular del complejo  $[Cd(NO_3)_2(DMPiTn)_2]$  (23)

Tabla 8.7

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 22*

Cd-N(1)	2.370(2)	Cd-N(3)	2.389(2)
Cd-N(4)	2.379(2)	Cd-N(6)	2.461(2)
Cd-O(1)	2.544(2)	Cd-O(2)	2.444(2)
Cd-O(4)	2.375(2)	Cd-O(5)	2.505(2)
N(1)-C(1)	1.270(3)	C(1)-N(2)	1.398(3)
N(2)-N(3)	1.366(3)	N(4)-C(7)	1.272(3)
C(7)-N(5)	1.397(3)	N(5)-N(6)	1.354(3)
N(1)-Cd-O(1)	130.0(1)	N(1)-Cd-O(2)	90.3(1)
N(1)-Cd-O(4)	132.3(1)	N(1)-Cd-O(5)	79.7(1)
N(1)-Cd-N(3)	69.2(1)	N(1)-Cd-N(4)	134.7(1)
N(1)-Cd-N(6)	84.7(1)	N(3)-Cd-O(1)	73.8(1)
N(3)-Cd-O(2)	81.5(1)	N(3)-Cd-O(4)	153.5(1)
N(3)-Cd-O(5)	143.9(1)	N(3)-Cd-N(4)	89.8(1)
N(3)-Cd-N(6)	115.1(1)	N(4)-Cd-O(1)	123,3(1)
N(4)-Cd-O(2)	73,0(1)	N(4)-Cd-O(4)	82.6(1)
N(4)-Cd-O(5)	125.8(1)	N(4)-Cd-N(6)	68.1(1)
N(6)-Cd-O(1)	142.4(1)	N(6)-Cd-O(2)	159.2(1)
N(6)-Cd-O(4)	85.6(1)	N(6)-Cd-O(5)	78.6(1)
O(1)-Cd-O(2)	51.5(1)	O(1)-Cd-O(4)	79.7(1)
O(1)-Cd-O(5)	116.8(1)	O(2)-Cd-O(4)	82.9(1)
O(2)-Cd-O(5)	80.7(1)	O(4)-Cd-O(5)	52.5(1)

El estudio de rayos X de los cristales del complejo **22** revela que la celda unidad contiene dos moléculas de  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{PiTn})_2]$ . La geometría de coordinación alrededor del átomo de Cd(II) puede describirse como un dodecaedro distorsionado, con el átomo O(2) en la capa superior y con los átomos N(4) y N(6) en la capa inferior, como puede observarse en la Figura 8.12, con el átomo de cadmio unido a dos átomos de oxígeno de

dos grupos nitrato, que actúan como didentados, y a dos moléculas de PiTn que se comporta como ligando didentado, coordinando al cadmio a través de los átomos de nitrógeno tiazolínico y pirazólico formando un anillo quelato de cinco miembros.

Tabla 8.8

*Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de 23*

Cd-N(1)	2.287(2)	Cd-N(3)	2.502(2)
Cd-N(4)	2.319(2)	Cd-N(6)	2.505(2)
Cd-O(1)	2.335(2)	Cd-O(4)	2.350(2)
Cd-O(6)	2.568(2)	N(1)-C(1)	1.274(3)
C(1)-N(2)	1.393(3)	N(2)-N(3)	1.380(2)
N(4)-C(9)	1.269(3)	C(9)-N(5)	1.391(3)
N(5)-N(6)	1.383(3)		
N(1)-Cd-O(1)	87.0(1)	N(1)-Cd-O(4)	149.8(1)
N(1)-Cd-O(6)	156.8(1)	N(1)-Cd-N(3)	68.5(1)
N(1)-Cd-N(4)	96.6(1)	N(1)-Cd-N(6)	87.5(1)
N(3)-Cd-O(1)	118.4(1)	N(3)-Cd-O(4)	84.3(1)
N(3)-Cd-O(6)	134.7(1)	N(3)-Cd-N(4)	86.2(1)
N(3)-Cd-N(6)	142.4(1)	N(4)-Cd-O(1)	154.4(1)
N(4)-Cd-O(4)	94.0(1)	N(4)-Cd-O(6)	88.1(1)
N(4)-Cd-N(6)	67.8(1)	N(6)-Cd-O(1)	87.2(1)
N(6)-Cd-O(4)	122.6(1)	N(6)-Cd-O(6)	73.2(1)
O(1)-Cd-O(4)	95.3(1)	O(1)-Cd-O(6)	79.3(1)
O(4)-Cd-O(6)	51.4(1)		

Los dos trapezoides interpenetrados que caracterizan al dodecaedro [11] se definen por la posición de los átomos N(3), N(1), O(5), O(4) y N(4), N(6), O(2), O(1), siendo el ángulo entre los planos medios de estos trapezoides de 86.6°, observándose una desviación de la geometría ideal para un dodecaedro donde el ángulo entre los dos

trapezoides es de  $90^\circ$ . Como indica Drew [12], los valores de los ángulos  $\delta$  ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  y  $\delta_4$ ), son también un buen test para la determinación del poliedro de coordinación. Los ángulos  $\delta$  característicos para un dodecaedro y un antiprisma cuadrado ideal, calculados usando el modelo de esferas rígidas (HSM), se indican en la Tabla 8.9 junto con los obtenidos para el complejo. A la vista de dichos valores puede considerarse que el poliedro de coordinación en el complejo queda bien definido como un dodecaedro distorsionado.

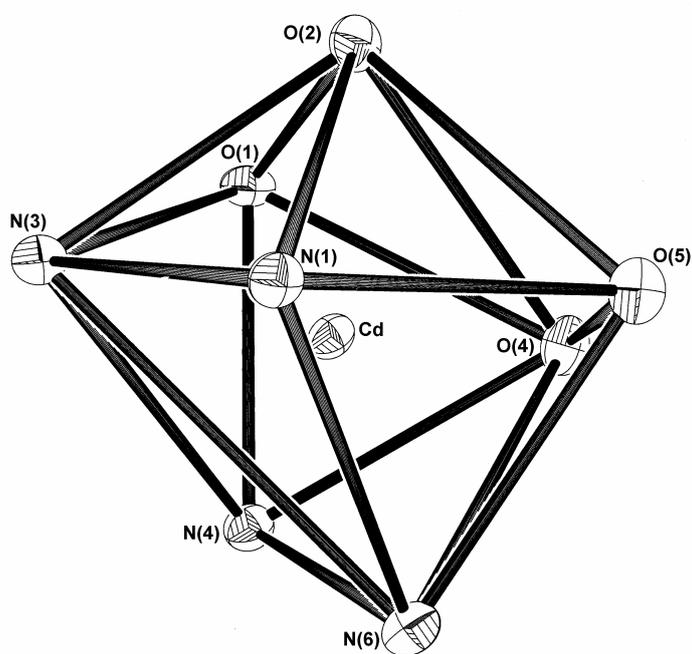


Figura 8.12. Poliedro de coordinación del complejo 22

Los dos ligandos nitrato presentes en la esfera de coordinación pueden considerarse simétricos, ya que la diferencias entre los pares de distancias Cd-O(1)/Cd-O(2) y Cd-O(4)/Cd-O(5) son de  $0.10 \text{ \AA}$  y  $0.13 \text{ \AA}$ , respectivamente.

Las distancias Cd-O en los ligandos nitrato didentados [Cd-O(1) =  $2.544(2) \text{ \AA}$ ; Cd-O(2) =  $2.444(2) \text{ \AA}$ ] y [Cd-O(4) =  $2.375(2) \text{ \AA}$ ; Cd-O(5) =  $2.505(2) \text{ \AA}$ ] son similares al valor  $2.542(43) \text{ \AA}$  obtenido en una búsqueda en la base de datos CSD [1] como promedio de 17 complejos de Cd(II) con índice de coordinación ocho y entorno de

coordinación  $\text{CdN}_2\text{O}_4$ , en los que el átomo de cadmio está unido a dos ligandos nitrato didentados. Asimismo, las longitudes de enlace entre el átomo de cadmio y los átomos de nitrógeno tiazolínico [ $\text{Cd-N}(1) = 2.370(2) \text{ \AA}$ ;  $\text{Cd-N}(4) = 2.379(2) \text{ \AA}$ ] son similares al valor promedio [ $2.313(16) \text{ \AA}$ ] calculado para nueve complejos de Cd(II) con este tipo de uniones encontrados en CSD, mientras que la longitud de enlace entre el átomo de cadmio y los nitrógenos pirazólicos [ $\text{Cd-N}(3) = 2.389(2) \text{ \AA}$ ;  $\text{Cd-N}(6) = 2.461(2) \text{ \AA}$ ] es similar al valor promedio encontrado para 57 complejos de Cd(II) con este tipo de uniones [ $2.307(4) \text{ \AA}$ ].

Tabla 8.9

*Cuantificación de la geometría del poliedro de coordinación en 22*

	Dodecaedro	Antiprisma cuadrado	$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{PiTn})_2]$
$\delta_1$	29.5	0.0	20.6
$\delta_2$	29.5	0.0	27.4
$\delta_3$	29.5	52.4	34.9
$\delta_4$	29.5	52.4	39.5

Los anillos quelato de cuatro miembros  $\text{Cd-O}(1)\text{-N}(7)\text{-O}(2)$  y  $\text{Cd-O}(4)\text{-N}(8)\text{-O}(5)$  son esencialmente planos. La máxima desviación respecto al correspondiente plano medio se produce para N(7) ( $0.057 \text{ \AA}$ ) y N(8) ( $0.024 \text{ \AA}$ ). De los anillos quelato de cinco miembros, el formado por los átomos Cd, N(1), C(1), N(2) y N(3) puede considerarse próximo a la planaridad, con una desviación máxima del plano medio de  $0.058 \text{ \AA}$  para N(3). Sin embargo, los parámetros de pliegue calculados para el quelato  $\text{Cd-N}(4)\text{-C}(7)\text{-N}(5)\text{-N}(6)$  [ $q = 0.121 \text{ \AA}$ ;  $\phi = 28.6^\circ$ ] indican una conformación cercana a sobre con el ápice en N(4), desviado  $0.177 \text{ \AA}$  del plano formado por el resto.

Los anillos de 2-tiazolina presentan una conformación cercana a sobre para  $\text{S}(1)\text{-C}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)$  [ $q = 0.228 \text{ \AA}$ ;  $\phi = 139.0^\circ$ ] con C(3) desviado  $-0.360 \text{ \AA}$  del plano formado por los restantes átomos [máxima desviación del plano medio para C(1) =  $0.018 \text{ \AA}$ ], y de sobre casi perfecto para  $\text{S}(2)\text{-C}(7)\text{-N}(4)\text{-C}(8)\text{-C}(9)$  [ $q = 0.255 \text{ \AA}$ ;  $\phi = 143.8^\circ$ ] con el ápice en C(9) desviado  $0.041 \text{ \AA}$  del plano  $\text{S}(2)\text{-C}(7)\text{-N}(4)\text{-C}(8)$  [máxima desviación para C(7) =  $-0.005 \text{ \AA}$ ].

En cuanto a los heterociclos aromáticos, éstos son esencialmente planos, con desviaciones de 0.005 Å para C(6) y de 0.010 Å para C(12).

Con respecto al compuesto de coordinación **23**, el átomo de cadmio está heptacoordinado pudiendo describirse el correspondiente poliedro de coordinación como una bipirámide pentagonal distorsionada, tal y como muestra la Figura 8.13.

Según Muetterties y Guggenberger [11], los poliedros generados a partir de siete átomos pueden dar lugar a tres tipos de geometrías: octaedro apicado, bipirámide pentagonal y prisma trigonal monoapicado. Dichos autores se basaron en el modelo de esferas rígidas para parametrizar cada una de las tres situaciones mediante el cálculo de los correspondientes ángulos dihedros  $\delta$ . En la Tabla 8.10 se indican los ángulos  $\delta$  característicos para un octaedro apicado, una bipirámide pentagonal y un prisma trigonal monoapicado junto con los valores calculados para el complejo **23**, concluyéndose que la geometría que mejor describe el poliedro de coordinación es la bipirámide pentagonal.

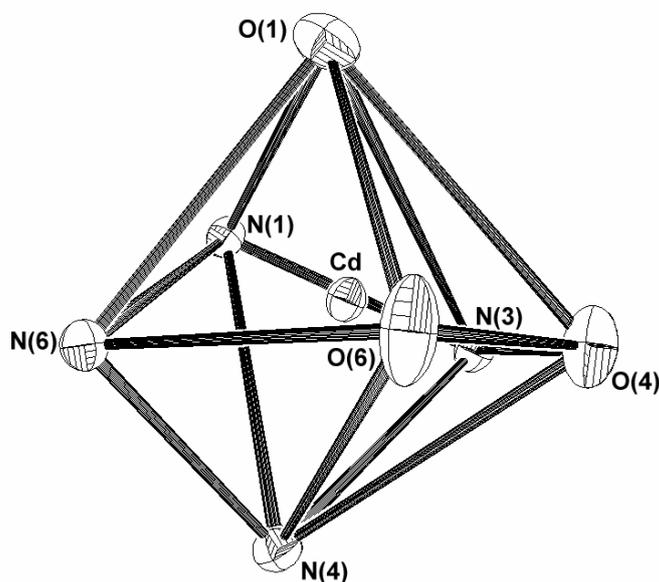


Figura 8.13. *Poliedro de coordinación del complejo 23*

Las posiciones axiales se encuentran ocupadas por un átomo de oxígeno de una de las moléculas de nitrato que actúa como ligando monodentado

[Cd-O(1) = 2.335(2) Å] y por un átomo de nitrógeno de un ligando orgánico [Cd-N(4) = 2.319(2) Å], mientras que el plano ecuatorial contiene tres átomos de nitrógeno del ligando orgánico [Cd-N(1) = 2.287(2) Å, Cd-N(3) = 2.502(2) Å, Cd-N(6) = 2.505(2) Å] y dos átomos de oxígeno del otro grupo nitrato que actúa como ligando didentado [Cd-O(4) = 2.350(2) Å, Cd-O(6) = 2.568(2) Å]. Este último grupo presenta cierta asimetría [ $\{Cd-O(6)\} - \{Cd-O(4)\} = \delta = 0.22$  Å]. Las distancias Cd-O(4) y Cd-O(6) del nitrato didentado son menor y similar, respectivamente, al valor promedio 2.517(24) Å calculado para 8 compuestos heptacoordinados de Cd(II) con un entorno CdN<sub>4</sub>O<sub>3</sub> y unido a un grupo nitrato didentado y a otro monodentado. Asimismo, la distancia Cd-O(1) del grupo nitrato monodentado es comparable al valor 2.463(60) Å calculado como promedio en la citada búsqueda.

Tabla 8.10

*Cuantificación de la geometría del poliedro de coordinación en 23*

	Octaedro apicado	Bipirámide pentagonal	Prisma trigonal monoapicado	[Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DMPiTn) <sub>2</sub> ]
δ <sub>1</sub>	24.2	54.4	0.0	55.8
δ <sub>2</sub>	24.2	54.4	0.0	47.2
δ <sub>3</sub>	24.2	—	41.5	—

Dado que el catión Cd(II) no tiene una geometría preferente por estabilización de campo cristalino, cabe esperar que los ángulos internos del pentágono ecuatorial estén condicionados por cuestiones estéricas y de deformación de ángulos de los ligandos. Por ello, es lógico que los ángulos mayores se produzcan para N(1)-Cd-N(6) [87.5(1)°] y O(6)-Cd-N(6) [73.2(1)°], que no están limitados por la formación de anillos quelato, mientras que los ángulos menores se produzcan para O(4)-Cd-O(6) [51.4(1)°] y N(1)-Cd-N(3) [68.5(1)°] por restricciones geométricas del grupo nitrato y de uno de los quelato de cinco miembros. El ángulo axial O(1)-Cd-N(4) [154.4(1)°] se encuentra también distorsionado, desviándose del valor ideal de 180°. Por último cabe mencionar que los ángulos formados entre las uniones axiales y ecuatoriales muestran cierta dispersión, estando comprendidos entre 118.4(1)° y 67.8(1)°.

El anillo quelato de cuatro miembros Cd-O(4)-N(8)-O(6) es esencialmente plano [máxima desviación para N(8) = 0.005 Å], mientras que el quelato de cinco miembros Cd-N(1)-C(1)-N(2)-N(3) puede considerarse próximo a la planaridad, con una desviación máxima del plano de mínimos cuadrados de 0.059 Å para C(1). En cuanto al otro anillo quelato de cinco miembros, Cd-N(4)-C(9)-N(5)-N(6), posee una conformación próxima a sobre [q = 0.118 Å,  $\phi = 145.7^\circ$ ] [13] con N(6) desviado 0.185 Å del plano formado por los otros átomos [máxima desviación del plano medio para C(9) = 0.007 Å].

El anillo de 2-tiazolina S(1)-C(1)-N(1)-C(2)-C(3) presenta una conformación intermedia entre semisilla y sobre como indican los valores de los parámetros de pliegue [q = 0.302 Å y  $\phi = 138.0^\circ$ ] con los átomos C(3) y C(2) desviados -0.122 Å y 0.367 Å, respectivamente, del plano formados por S(1), C(1) y N(1). Por otro lado, el anillo de tiazolina S(2)-C(9)-N(4)-C(10)-C(11) muestra una conformación próxima a sobre como indican sus parámetros de pliegue [q = 0.248 Å y  $\phi = 143.1^\circ$ ] con C(11) desviado 0.398 Å del plano S(2)-C(9)-N(4)-C(10) [máxima desviación para C(9) = 0.008 Å]. En lo referente a los anillos de 3,5-dimetilpirazol, puede afirmarse que son prácticamente planos, con desviaciones máximas de los planos de mínimos cuadrados de -0.004 Å para C(6) y de -0.011 Å para C(13).

En el cristal, las moléculas se encuentran unidas a través de fuerzas de Van der Waals siendo la distancia más corta entre moléculas adyacentes a través de átomos distintos al hidrógeno de 3.093(3) Å [C(12)(x, y, z)-O(6)(-x + 2, -y + 1, -z + 2)] para **22** y, en el caso de **23**, de de 3.127(3) Å [C(2)(x, y, z)-O(2)(-x, -y + 1, -z + 1)].

Asimismo, tienen lugar interacciones aromáticas de apilamiento en ambos complejos, que contribuyen de manera decisiva al empaquetamiento cristalino. Las Figuras 8.14 y 8.15 muestran un esquema de las mismas. La Tabla 8.11 recoge los principales parámetros geométricos que caracterizan este tipo de ordenamiento en **22** y en **23**. En ambos casos, la distancias entre centroides de los heterociclos implicados  $D(c_i-c_j)$  pertenecen al rango de actuación de las interacciones aromáticas [14,15].

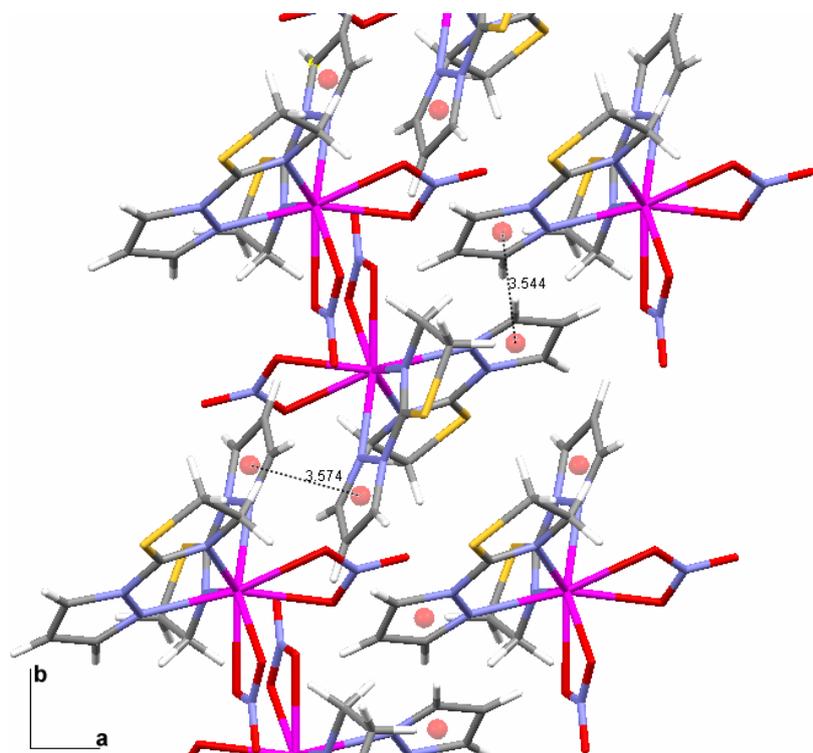
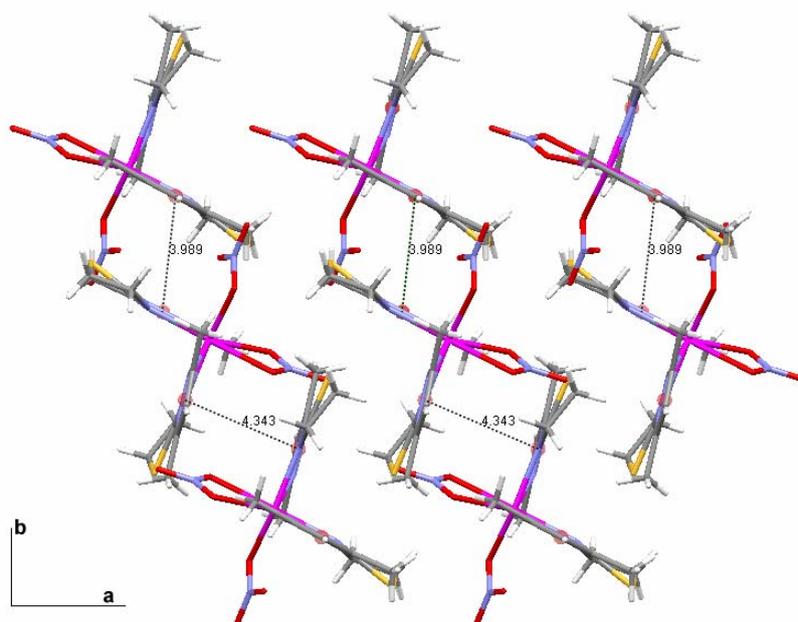
Figura 8.14. Vista del ordenamiento supramolecular de **22**Figura 8.15. Vista del ordenamiento supramolecular de **23**

Tabla 8.11

*Interacciones de apilamiento en 22 y 23*

	C-H $\cdots\pi$	D(c <sub>i</sub> -c <sub>j</sub> ) (Å)	ANG (°)	DZ (Å)	DXY (Å)	H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (Å)	C-H <sub>i</sub> $\cdots$ c <sub>j</sub> (°)
<b>22</b>	C(5)-H $\cdots\pi$	3.574	0.0	3.411	1.067	3.983	62.9
	C(6)-H $\cdots\pi$	3.574	0.0	3.411	1.067	3.565	72.9
	C(11)-H $\cdots\pi$	3.544	0.0	3.418	0.937	3.853	65.3
	C(12)-H $\cdots\pi$	3.544	0.0	3.418	0.937	3.694	68.1
<b>23</b>	C(5)-H $\cdots\pi$	3.989	0.0	3.645	1.620	4.087	72.0
	C(13)-H $\cdots\pi$	4.343	0.0	3.950	1.805	3.962	85.5

8.2.3. Espectroscopia de absorción en la zona del infrarrojo

En las Figuras 8.16 y 8.17 se muestran los espectros IR de **22** en los intervalos 4000-370 cm<sup>-1</sup> y 500-150 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, mientras que para el compuesto **23** dichos intervalos aparecen recogidos en las Figuras 8.18 y 8.19. Las principales bandas detectadas y las asignaciones realizadas se indican en la Tabla 4.30.

Como ya se ha indicado anteriormente, existen varios métodos para discriminar entre grupos nitrato didentados y monodentados, basados en la separación de las bandas ( $\nu_1 + \nu_4$ ) en la región entre 1800 cm<sup>-1</sup> y 1700 cm<sup>-1</sup> [16].

La región de 1800 cm<sup>-1</sup> a 1700 cm<sup>-1</sup> del espectro infrarrojo del complejo **22** se ha estudiado utilizando pastillas de alta concentración, lo que ha permitido revelar la presencia de dos bandas, registradas a 1784 cm<sup>-1</sup> y 1764 cm<sup>-1</sup>, asignables a dos bandas de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ). La diferencia entre ambas bandas ( $\Delta = 20$  cm<sup>-1</sup>) es concordante con la presencia de grupos nitrato didentado. Otras bandas asignables a este grupo nitrato aparecen a 1386 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ), 1358 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ), 1045 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1$ ), 834 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ), 821 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ), 732 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ) y 690 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ).

En lo que se refiere a la zona menos energética del espectro, si se tiene en cuenta que la simetría del ion en **22** es C<sub>1</sub>, la aplicación del análisis del grupo local predice la aparición de seis modos activos en el infrarrojo debidos a vibraciones de tensión metal-ligando, todos ellos de simetría A [17,18]. No obstante, tres de esos modos provienen del desdoblamiento de tres modos de vibración de tensión de una simetría D<sub>2d</sub> que son inactivos en el infrarrojo. Por ello, cabría esperar que las bandas correspondientes fueran menos intensas.

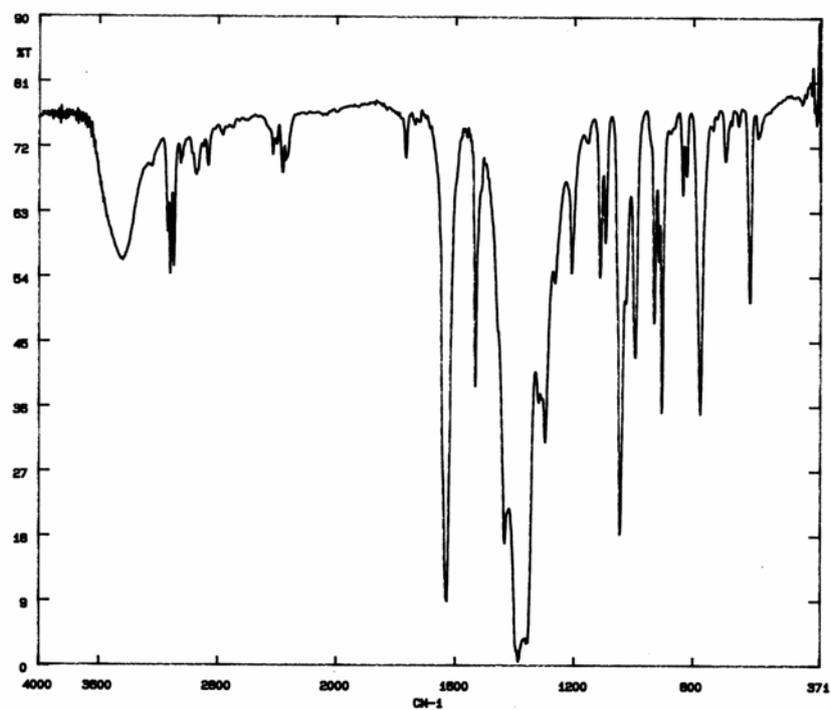


Figura 8.16. Espectro IR de 22 en la zona 4000-370  $\text{cm}^{-1}$

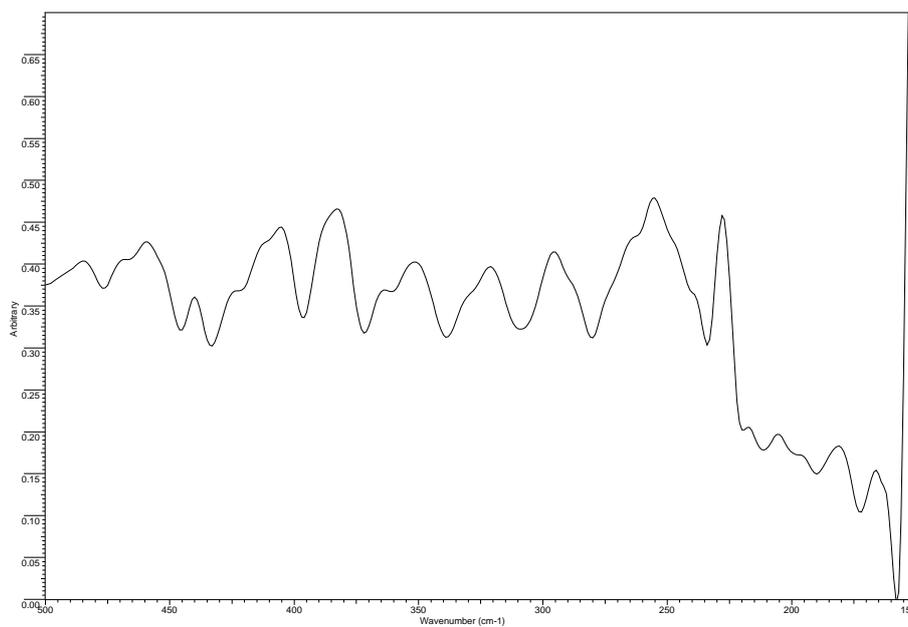


Figura 8.17. Espectro IR de 22 en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

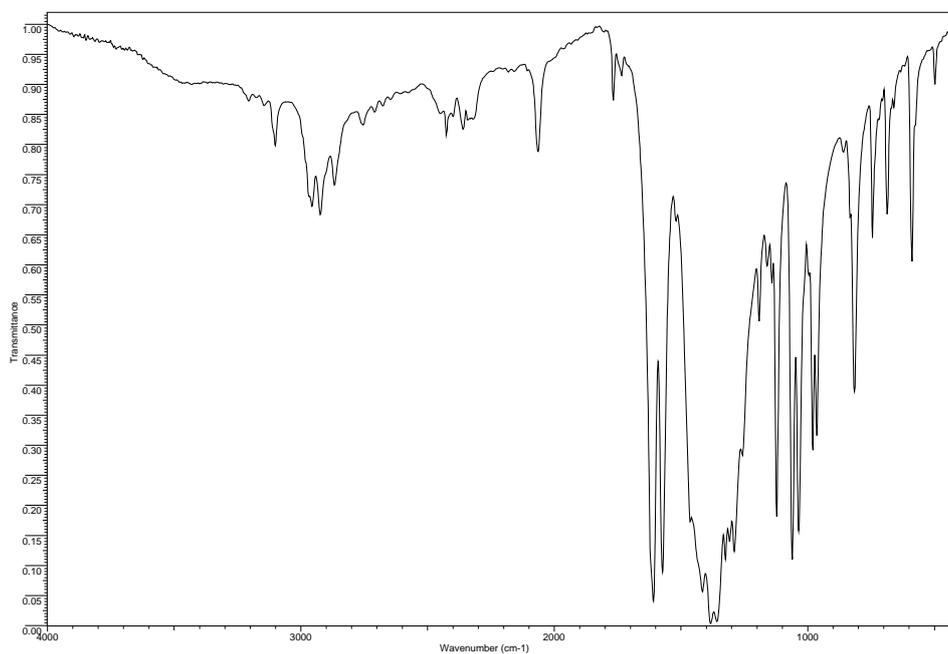


Figura 8.18. Espectro IR de **23** en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

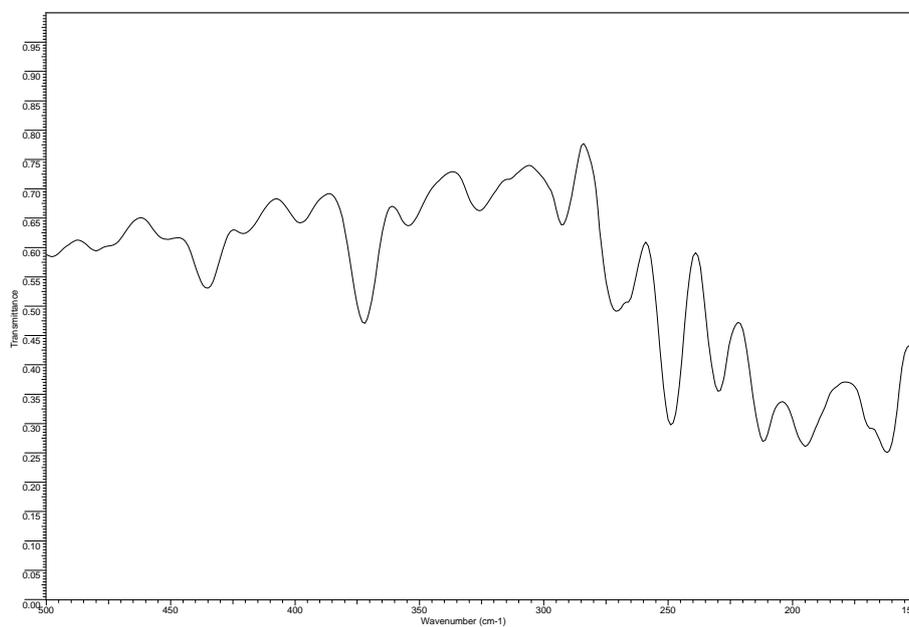


Figura 8.19. Espectro IR de **23** en la zona 500-150  $\text{cm}^{-1}$

Sin embargo, en la región 500-150  $\text{cm}^{-1}$  se observan solamente cuatro bandas asignables a estas vibraciones. Así, la banda a 280  $\text{cm}^{-1}$  puede atribuirse a la vibración  $\nu(\text{Cd-N}_{\text{pirazol}})$  en buen acuerdo con los datos bibliográficos sobre espectroscopia infrarroja de complejos de Cd(II) que contienen ligandos derivados del pirazol [4]. Por otro lado, la banda a 234  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración  $\nu(\text{Cd-N}_{\text{tiazolina}})$ , según los valores para complejos que contienen ligandos derivados de tiazolina [5-7].

Finalmente, las bandas que aparecen a 219 y 211  $\text{cm}^{-1}$  han sido atribuidas a las vibraciones  $\nu(\text{Cd-ONO}_2)$  [6,19].

En cuanto al complejo **23**, en la zona de 1800 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , se han encontrado cuatro bandas a 1793, 1766, 1734 y 1716  $\text{cm}^{-1}$ , de las que las dos primeras corresponden a los modos de combinación ( $\nu_4 + \nu_1$ ) del nitrato didentado, mientras que las dos últimas son asignables a los del nitrato monodentado [5,20].

En la región del infrarrojo lejano, teniendo en cuenta que la simetría local de la molécula, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, es  $C_1$ , cabría esperar la aparición de siete modos de tensión  $\nu(\text{Cd-ligando})$  activos en infrarrojo, todos ellos de simetría A [17,18]. Sin embargo, sólo se observan cuatro nuevas bandas con respecto al espectro del ligando.

De ellas, la banda que aparece a 271  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado a la vibración  $\nu(\text{Cd-N}_{\text{dimetilpirazol}})$  [4], mientras que la banda registrada a 230  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado a la vibración  $\nu(\text{Cd-N}_{\text{tiazolina}})$  por comparación con los datos bibliográficos [5-7].

Por último, las bandas situadas a 212  $\text{cm}^{-1}$  y 195  $\text{cm}^{-1}$  son asignables a las vibraciones Cd-ONO<sub>2</sub> debidas a los ligandos nitrato monodentado y didentado presentes en el complejo [6,19].

**8.3. Bibliografía**

- [1] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 389-397.
- [2] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **58** (2002) 380-388.
- [3] L- Yi, B. Ding, B. Zhao, P. Cheng, D. -Z. Liao, S. -P. Yan, Z. -H. Jiang, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 33-43.
- [4] B. Holló, Z. D. Tanić, P. Pogány, A. Kovács, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, *Polyhedron* **28** (2009) 3881-3889.
- [5] A. Bernalte-García, F.J. García-Barros, F.J. Higes-Rolando, A.M. Pizarro-Galán, C. Valenzuela-Calahorro, *Thermochim. Acta* **339** (1999) 95-101.
- [6] F.J. Barros-García, A. Bernalte-García, F.J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, R. Pedrero-Marín, E. Viñuelas-Zahinos, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 1457-1464.
- [7] F.J. Barros-García, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahinos, *Polyhedron* **25** (2006) 43-51.
- [8] R. G. Goel, W. O. Ogini, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1968-1972.
- [9] G. Moggi, J. C. J. Bart, F. Cariati, R. Psaro, *Inorg. Chim. Acta* **60** (1982) 135-139.
- [10] R. Baggio, A. Frigerio, B. Halace, D. Vega, M. Pereg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 549-554.
- [11] E. L. Muetterties, J. Guggemberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 1748-1756.
- [12] M.G.B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* **24** (1977) 179-275.
- [13] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354-1358.
- [14] A. Albert, F. Hernández Cano en "Cristalografía" (coord. F. Hernández Cano, C. Foces-Foces, M. Martínez Ripoll) Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, (1995).
- [15] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885-3896.
- [16] A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 1957-1964.

- [17] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. R. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", Wiley & Sons, New York (1972).
- [18] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons, 3ª edición, New York (1978).
- [19] J.R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York (1971).
- [20] I. S. Ahuja, R. Singh, C. L. Yadava, *J. Mol. Struct.* **68** (1980) 333-339.

**Capítulo IX**  
**PRUEBAS BIOLÓGICAS**

**CAPÍTULO IX. PRUEBAS BIOLÓGICAS**

Como se expuso en el Capítulo I, los heterociclos de pirazol y tiazolina se encuentran presentes en numerosos compuestos con probada actividad antimicrobiana.

Por este motivo, y puesto que dichos heterociclos forman parte de la estructura de los ligandos objeto de la presente memoria, podría suponerse que tales compuestos presentasen cierta actividad bactericida.

Por otra parte, es conocido que la presencia de iones metálicos puede aumentar la actividad antimicrobiana de muchos compuestos. Tal es el caso de los complejos de los antibióticos derivados de tiazolina Bacitracina A y Micocacidina con Zn(II) [1,2].

Por todo lo mencionado, se ha abordado el estudio de la posible actividad antimicrobiana de los ligandos PiTn y DMPiTn en DMSO y de sus complejos solubles y estables en agua. Asimismo, se ha evaluado la actividad biológica de las sales metálicas a partir de las cuales se forman los complejos con objeto de discernir si la posible actividad antimicrobiana es debida al complejo o al ion metálico.

**9.1. Actividad antimicrobiana**

En la Tabla 9.1 se indican los valores de concentración mínima inhibitoria (CMI) de los compuestos ensayados y de las sales metálicas frente a los diferentes microorganismos. En el caso de estas últimas, únicamente se indican las que dan lugar a complejos con una concentración mínima inhibitoria inferior a 100 µg/mL.

El análisis de los resultados obtenidos indica que sólo los complejos de cadmio (20-23) presentan cierta actividad inhibitoria frente el crecimiento de algunas cepas.

En concreto, la actividad antimicrobiana de dichos complejos de cadmio resulta ser más evidente frente a la cepa *Bacillus subtilis*. Pero si se comparan los valores de CMI para estos compuestos con los correspondientes a las sales de cadmio, se observa que estas últimas presentan una CMI inferior. No obstante, los resultados obtenidos no carecen de relevancia, ya que la cantidad de átomos gramo de cadmio presente en los complejos a su CMI es claramente inferior a la de las sales metálicas a su correspondiente CMI.

Tabla 9.1

*Actividad de los ligandos y los complejos frente a distintos microorganismos*

Compuesto	CMI ( $\mu\text{g/mL}$ )				
	<i>B. subtilis</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>E. coli</i>
<b>PiTn</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	200
<b>DMPiTn</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	200
<b>8</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>9</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>10</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>11</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>12</b>	200	200	100	> 200	> 200
<b>13</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>14</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>15</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>16</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>17</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>18</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>19</b>	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
<b>20</b>	6	100	100	> 200	> 200
<b>21</b>	6	100	100	> 200	> 200
<b>22</b>	6	100	200	> 200	> 200
<b>23</b>	6	100	200	> 200	> 200
<b>CdCl<sub>2</sub></b>	1.562	50	100	> 100	100
<b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	3.125	50	100	> 100	> 100

El microorganismo frente al cual muestran una actividad bactericida significativa los compuestos **20** a **23**, *Bacillus subtilis*, es una bacteria Gram-positiva perteneciente al género *Bacillus*, presente en el suelo y que es capaz de tolerar condiciones ambientales extremas. Se utiliza con frecuencia en laboratorio como el equivalente Gram-positivo de *Escherichia coli*.

En la Figura 9.1 se presentan tinciones de Gram de *Bacillus subtilis* utilizando un microscopio de campo claro con objetivo de inmersión en aceite a un aumento de 100x para el cultivo de control y en presencia del compuesto **20**.

La Figura 9.1(a) muestra bacilos procedentes de un cultivo de control. Se trata de bacilos de tamaño y coloración normales, en estado vegetativo, que aún no han sufrido esporulación. En el caso de 9.1(b) las bacterias han sido incubadas durante 24 horas con la sustancia **20**, a una concentración subinhibitoria de 1.5 µg/mL (1/4 CMI), y se puede apreciar la formación de filamentos. *Bacillus subtilis* se duplica por fisión binaria transversal, pero la aparición de estas formaciones filamentosas pudiera indicar que no se ha producido la división o tabicamiento de las nuevas células, aunque también podría significar que el compuesto en cuestión destruya la membrana celular.

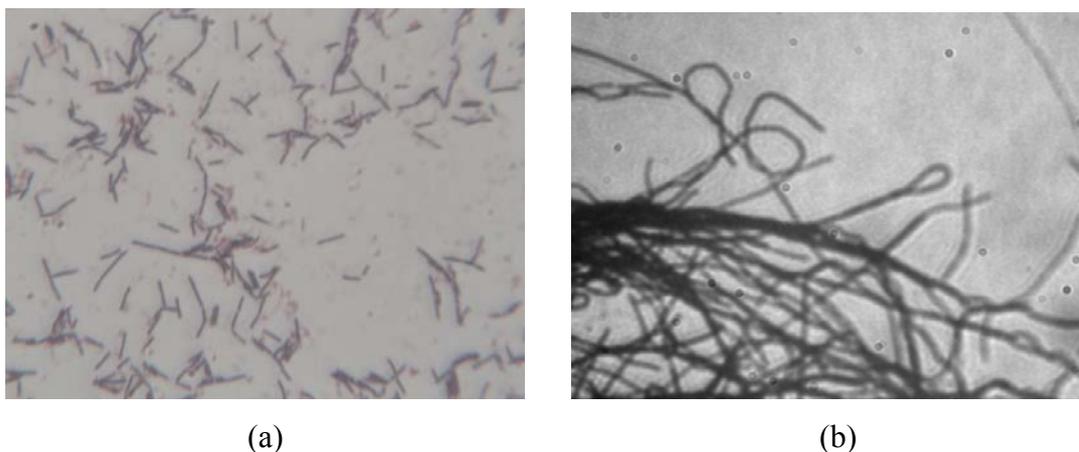


Figura 9.1. Tinción de Gram de *B. Subtilis*: a) control; b) en presencia de **20**

Es conocido que muchas bacterias, entre ellas algunas pertenecientes al género *Bacillus* inmovilizan metales pesados en su pared celular [3]. El efecto del cadmio sobre estas bacterias pudiera estar relacionado con la inhibición de enzimas líticas implicadas en la degradación de la pared transversal que se forma en el momento de la replicación microbiana [4].

Por otra parte, no es extraño que sea precisamente *Bacillus subtilis* el microorganismo cuyo crecimiento se ve afectado por los complejos **20-23**, ya que algunos complejos de cadmio ya han demostrado probada actividad bactericida frente a esta bacteria [5,6].

Aunque tanto el cadmio como muchos de sus compuestos resultan tóxicos, se ha comprobado que a concentraciones por debajo del rango  $50 \cdot 10^{-3}$ - $150 \cdot 10^{-3}$  mM no tienen lugar efectos citotóxicos significativos [7]. A las concentraciones *in vitro* empleadas en el presente estudio, inferiores al citado rango, no puede atribuirse la muerte de microorganismos a la toxicidad del cadmio.

Puede concluirse por tanto que la coordinación del ion Cd(II) a los ligandos PiTn y DMPiTn en los complejos **20** a **23** desencadena la aparición de actividad antimicrobiana frente a *Bacillus subtilis*, con respecto a los ligandos libres y a la sal metálica.

## 9.2. Bibliografía

- [1] L.C. Craig, W.F. Phillips, M. Burachik, *Biochem.* **8** (1969) 2348-2356.
- [2] Ino, A. Murabayashi, *Tetrahedron* **55** (1999) 10271-10282.
- [3] M. D. Mullen, D. C. Wolf, F. G. Ferris, T. J. Beveridge, C. A. Fleming, G. W. Bailey, *Appl. Environ. Microbiol.* **55** (1989) 3143-3149.
- [4] Y. Nakatani, M. Imagawa, T. Nishihara, M. Kondo, *Microbiol. Immunol.* **29** (1985) 119-126.
- [5] N. Raman, J. Dhaveethu Raja, A. Sakthivel, *Russ. J. Coord. Chem.* **34** (2008) 400-406
- [6] M. T. H. Tarafder, K. Teng Jin, F. A. Crouse, A. M. Ali, B. M. Yamin, H. -K. Fun, *Polyhedron* **21** (2002) 2547-2554.
- [7] M. D. Enger, C. E. Hildebrand, C. C. Steward, *Toxicol. Appl. Pharm.* **69** (1983) 214-224

## **CONCLUSIONES**

Del conjunto de datos recogidos en esta memoria, así como de su discusión y a la vista de los datos bibliográficos relacionados con ellos, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. Los ligandos 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina (PiTn) y 2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-2-tiazolina (DMPiTn) se han obtenido por reacción de 2-cloroetilisotiocianato con pirazol y con 3,5-dimetilpirazol, respectivamente. La presencia de dos grupos metilo en DMPiTn impide la obtención de este ligando como un sólido cristalino.
2. Del estudio de difracción de rayos X de monocristal del ligando PiTn se deduce que los anillos de pirazol y de 2-tiazolina son prácticamente coplanares.
3. Se han obtenido veintitrés fases sólidas por reacción de los ligandos con los cloruros y los nitratos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II).
4. En los sistemas M(II)/PiTn se puede afirmar que el anillo de 2-tiazolina rota en torno al enlace C(1)-N(2) de tal modo que los heterociclos de pirazol y 2-tiazolina disponen sus átomos de nitrógeno potencialmente dadores hacia el mismo lado con el fin de coordinar. Este hecho provoca que ambos ligandos se comporten como didentados coordinando a través del átomo de nitrógeno del anillo de 2-tiazolina y del átomo de nitrógeno del anillo de pirazol o de 3,5-dimetilpirazol.
5. Los requerimientos estéricos de las geometrías de coordinación en los complejos pueden provocar cambios importantes en las conformaciones de los heterociclos presentes en la estructura de los ligandos. Así, los heterociclos de 2-tiazolina de los ligandos pierden su planaridad adoptando una conformación de sobre o de semisilla al coordinar a un ion metálico.
6. Los complejos recogidos en esta memoria del tipo  $[MX_2(PiTn)_2]$  ( $X = Cl$  o  $H_2O$ ) presentan una estructura octaédrica distorsionada con los ligandos inorgánicos en disposición *trans*, mientras que los complejos del tipo  $[M(H_2O)X(DMPiTn)_2]$  ( $X = Cl$  o  $NO_3^-$ ) presentan una estructura octaédrica distorsionada con los

ligandos inorgánicos en disposición *cis*. Esto es una consecuencia del aumento de tensión estérica que habría entre los dos ligandos DMPiTn situados en el mismo plano medio. Por tanto, la incorporación de sustituyentes al anillo de pirazol pueden determinar estéricamente la geometría de coordinación octaédrica.

7. A partir del calentamiento de dos disoluciones de **1** y **2** en etanol se obtienen los nuevos compuestos de coordinación **3** y **4**, respectivamente. Estas transformaciones son el resultado de un proceso de desproporción de las fases rosas que da lugar a un estado de transición formado por  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2]^{2+}$ ,  $[\text{CoCl}]^{2-}$  y dos moles de ligando, seguido de una condensación de los iones complejos presentes en dicho estado de transición para dar las fases azules y dos moles de ligando.
8. La diferencia de temperatura a la cual se da el proceso termocrómico en los sistemas **1 / 3** y **2 / 4** es consecuencia de la distinta conformación que presentan los intermedios de reacción pentacoordinados a través de los cuales se dan las reacciones de sustitución nucleofílica en los cationes complejos por parte de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  en los dos sistemas: bipirámide trigonal en el primero y pirámide cuadrada en el segundo. De esta manera, la reestructuración que tiene lugar en el primer sistema justifica una mayor energía de activación y por tanto una temperatura mayor.
9. Si a una disolución rosa de **2** se añade un exceso de ligando DMPiTn de tal manera que la relación final ligando/metal sea 3:1, se obtiene por difusión en fase de vapor con éter etílico un sólido cristalino de color verde que resulta ser **7**. La concentración de ligando presente en la disolución controla el camino de reacción que va a seguir el intermedio de reacción del proceso de desproporción en los complejos octaédricos de Co(II).
10. Los efectos estéricos que crean los sustituyentes metilo en el anillo de 3,5-dimetilpirazol influyen en la estabilidad de los complejos azules de Co(II) y facilita reacciones de sustitución en los mismos.

11. La tensión estérica que generan en **13** los sustituyentes metilo respecto del ligando cloro terminal provoca un cambio en el ángulo de torsión [Cl(1)-Cu-N(3)-C(4) = -10.9(3)° en **12** y 12.4(2)° en **13**] que genera un cambio en la orientación relativa de las pirámides cuadradas que constituyen el poliedro de coordinación de ambos iones Cu(II).
12. En el sistema CdCl<sub>2</sub>/PiTn se forma un polímero de coordinación en el que los iones cadmio están unidos a un ligando PiTn y a cuatro ligandos cloro puente que enlazan con otros dos iones cadmio. El entorno de coordinación se puede describir como octaédrico distorsionado. Sin embargo, en el sistema CdCl<sub>2</sub>/DMPiTn, la especie formada es un octámero en el que los centros de cadmio de los extremos poseen un entorno de coordinación de pirámide cuadrada enlazados a un ligando DMPiTn, a dos ligandos cloro puente y a un ligando cloro terminal, mientras que el resto presenta una geometría octaédrica distorsionada coordinados a un ligando DMPiTn y a cuatro ligandos cloro puente que los unen a otros dos iones cadmio.
13. En los complejos de estequiometría [Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] la geometría de coordinación alrededor del átomo central se puede describir como un dodecaedro distorsionado en el caso de L = PiTn y como una bipirámide pentagonal si L = DMPiTn. Esto es consecuencia de que en el primer caso los dos ligandos nitrato se comportan como didentados mientras que en el segundo, uno de ellos lo hace como monodentado.
14. El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en los complejos **3**, **4**, **12**, **13**, **14** y **15** ha puesto de manifiesto la existencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos. En el caso del último complejo existe además un acoplamiento ferromagnético interdímero a baja temperatura.
15. En todos los complejos estudiados se produce un desplazamiento de la banda asignada a la vibración de tensión en el plano W<sub>1</sub>[ν(C=N)] del anillo de 2-tiazolina y de la banda atribuida a la vibración de tensión en el plano ν(C=N)

del anillo de pirazol, con respecto al ligando libre, lo que confirma la coordinación a través de estos átomos.

16. Las pruebas biológicas realizadas permiten concluir que:

- La coordinación de un ligando a un ion metálico puede aumentar la actividad biológica respecto a la que presenta en su forma libre.
- Los compuestos de cadmio (tanto complejos como sales metálicas) fueron los que provocaron una mayor inhibición en el crecimiento del microorganismo *Bacillus subtilis*.