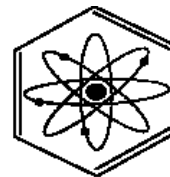




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA



Síntesis y caracterización estructural de complejos polinucleares de níquel(II) y cobre(II) conteniendo ligantes diimínicos con un núcleo donador (DN_2O_2) $D = O, S$.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

Presenta:

Armando Berlanga Vázquez

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Co-Directora de tesis:

Q. Jovana Pérez Pérez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Área Académica de Química
Chemistry Department

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química **Armando Berlanga Vázquez**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis y caracterización estructural de complejos polinucleares de níquel(II) y cobre(II) conteniendo ligantes diimínicos con un núcleo donador (DN₂O₂) D = O, S”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.


A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

| | |
|-------------------|---------------------------------------|
| PRESIDENTE: | Dra. Noemí Andrade López |
| PRIMER VOCAL: | Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez |
| SEGUNDO VOCAL: | Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia |
| TERCER VOCAL: | Dra. Verónica Salazar Pereda |
| SECRETARIO: | Dra. Gloria Sánchez Cabrera |
| PRIMER SUPLENTE: | Dr. Francisco Javier Zuno Cruz |
| SEGUNDO SUPLENTE: | Dr. Julián Cruz Borbolla |



Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 12 de octubre de 2015.


 Dra. Susana Rojas Lima
 Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502
 aaq_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



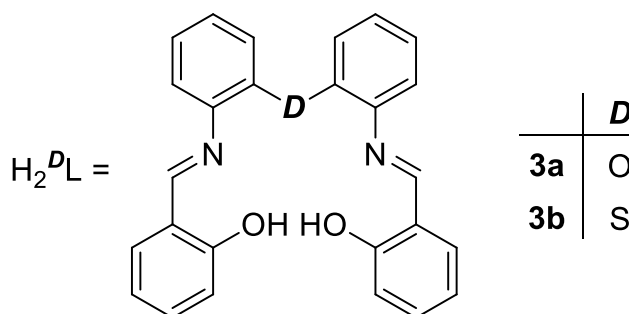
La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez** y el asesoramiento de la **Q. Jovana Pérez Pérez** en el laboratorio 8 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

“The Future is Unwritten”

Joe Strummer

Resumen

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización de ligantes diimínicos pentadentados $H_2^D L$ con un núcleo donador DN_2O_2 ($D = O, S$) pentadentados y la evaluación de su comportamiento coordinante hacia Ni(II) y Cu(II).



Los ligantes **3a** y **3b** fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja, RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ así como por difracción de rayos X de monocristal.

La reacción de estos ligantes con acetato de níquel permitió la formación de los complejos dinucleares **4a** y **4b** en los que participan dos unidades de ligante. Cada ligante se coordina por los nitrógenos imínicos mientras que los átomos de oxígeno actúan como puente, conectando al segundo centro metálico. En estos compuestos se observó que la interacción $D \cdots Ni$ para **4a** ($O \cdots Ni$) es menor que la existente en **4b** ($S \cdots Ni$) por lo que el número de coordinación de **4a** es de cinco, adoptando una geometría en torno al centro metálico de pirámide de base cuadrada, mientras que para **4b** el número de coordinación es de seis en una geometría en torno al centro metálico de octaedro distorsionado.

Los complejos de Cu(II) **5a** y **5b** se sintetizaron a partir de acetato de cobre y el ligante correspondiente. Los estudios de difracción de rayos X realizados mostraron que los ligantes se coordinan de forma diferente; **5a** es un complejo dinuclear y **5b** es un complejo trinuclear.

Lista de símbolos y abreviaturas

| | |
|-----------------------------------|---|
| Σr_{cov} | Suma de los radios covalentes |
| Σr_{vW} | Suma de los radios de van der Waals |
| Å | Angstrom (1×10^{-10} m) |
| bpt | Bipirámide de base triangular |
| CDCl_3 | Cloroformo deuterado |
| COSY | Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés) |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| γ | Vibración de flexión fuera del plano |
| GSP | Grupo de simetría puntual |
| HSQC | Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés) |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Coherence (por sus siglas en inglés) |
| IR | Infrarrojo |
| J | Constante de acoplamiento |
| Noesy | Nuclear Overhauser effect spectroscopy (por sus siglas en inglés) |
| ν | Vibración de tensión |
| MeOH | Metanol |
| NC | Número de coordinación |
| ORTEP | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (por sus siglas en inglés) |
| pc | Pirámide de base cuadrada |
| ppm | Partes por millón |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| RMN ^1H | Resonancia Magnética Nuclear de protón |
| RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ | Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón |
| TMS | Tetrametilsilano |

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Generalidades | 1 |
| 1.1 Complejos de coordinación de metales de transición. | 1 |
| 1.2 Diseño de un ligante | 2 |
| 1.2.1 Definición de ligante | 2 |
| 1.2.2 Ligantes puente | 4 |
| 1.2.3 Importancia del diseño de un ligante | 5 |
| 1.3 Iminas | 6 |
| 1.4 Geometría de los átomos centrales | 7 |
| 1.4.1 Distorsión de geometrías ideales | 9 |
| 1.4.2 Cálculo del porcentaje entre una geometría pc y bpt. | 10 |
| 1.4.3 Cálculo de la geometría octaédrica ideal | 11 |
| 2. Antecedentes | 13 |
| 2.1 Estudios sobre la naturaleza del átomo donador | 13 |
| 2.2 Ligantes imínicos polidentados | 15 |
| 2.3 Complejos polinucleares de Ni(II) y Cu(II) | 17 |
| 3. Objetivos | 28 |
| 3.1 Objetivo general | 28 |
| 3.2 Objetivos específicos | 28 |
| 4. Parte experimental | 29 |
| 4.1 Generalidades | 29 |
| 4.2 Preparación de los compuestos precursores de los ligantes H₂^DL 3a y 3b | 30 |
| 4.2.1 Síntesis del compuesto 1a | 30 |
| 4.2.2 Síntesis del compuesto 1b | 31 |
| 4.2.3 Procedimiento general para la síntesis de los compuestos 2a y 2b | 32 |

| | |
|--|----|
| 4.2.3.1 Síntesis del compuesto 2a | 32 |
| 4.2.3.2 Síntesis del compuesto 2b | 33 |
| 4.3 Preparación de los ligantes 3a y 3b..... | 33 |
| 4.3.1 Procedimiento general para la síntesis de los ligantes H ₂ ^D L (3a, 3b). | 33 |
| 4.3.2 Síntesis del compuesto 3a..... | 34 |
| 4.3.3 Síntesis del compuesto 3b | 35 |
| 4.4 Procedimiento general para la síntesis de los complejos 4a, 4b, 5a, y 5b | 35 |
| 4.4.1 Síntesis del compuesto 4a..... | 36 |
| 4.4.2 Síntesis del compuesto 5a..... | 36 |
| 4.4.3 Síntesis del compuesto 4b | 36 |
| 4.4.4 Síntesis del compuesto 5b | 37 |
| 4.5 Caracterización de los compuestos | 37 |
| 5. Resultados y discusión | 38 |
| 5.1 Síntesis de los ligantes 4a y 4b | 38 |
| 5.2 Síntesis de los complejos de Ni(II) y Cu(II) derivados de 3a y 3b..... | 39 |
| 5.3 Espectroscopía vibracional de infrarrojo para los compuestos 3a, 4a, 5a, 3b, 4b y 5b..... | 40 |
| 5.4 Espectroscopía de RMN de los compuestos 3a y 3b. | 42 |
| 5.4.1 Espectroscopía de RMN de ¹ H..... | 42 |
| 5.4.2 Espectroscopía de RMN de ¹³ C de los compuestos 3a y 3b..... | 47 |
| 5.5 Difracción de rayos X de monocristal..... | 53 |
| 5.5.1 Estructura molecular y cristalina de los compuestos 3a y 3b..... | 53 |
| 5.5.1.1 Estructura molecular y cristalina del compuesto 3a..... | 55 |
| 5.5.1.2 Estructura molecular y cristalina del compuesto 3b..... | 56 |
| 5.5.2 Estructura molecular y cristalina de los complejos de Ni..... | 58 |
| 5.5.2.1 Estructura molecular y cristalina de 4a. | 60 |

| | |
|---|----|
| 5.5.2.2 Estructura molecular y cristalina de 4b..... | 64 |
| 5.5.3 Estructura molecular y cristalina de los complejos de Cu(II). | 67 |
| 5.5.3.1 Estructura molecular y cristalina de 5a. | 68 |
| 5.5.3.2 Estructura molecular y cristalina de 5b. | 73 |
| 6. Conclusiones..... | 77 |

1. Generalidades

1.1 Complejos de coordinación de metales de transición

Un complejo de coordinación es una especie formada por un átomo central, que generalmente es un ion metálico (M), rodeado por un número “n” de moléculas con átomos donadores presentes en especies conocidas como ligantes; estas especies actúan como bases de Lewis y, por tanto, donan un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado. Por otra parte, los metales de transición se comportan como ácidos de Lewis, lo cual los hace buenos candidatos para ser el átomo aceptor en un complejo de coordinación.¹

Los complejos de coordinación con metales de transición han llamado fuertemente la atención por sus propiedades, características estructurales y por su reactividad.² Estas propiedades pueden ser modificadas de diferentes formas debido a que la naturaleza de un centro metálico dado promueve geometrías y números de coordinación intrínsecas a dicho centro; sin embargo, las propiedades del complejo realmente son moduladas por la naturaleza y número de los ligantes y son estos los que, por ejemplo, favorecen diferentes estados de oxidación. Como ejemplos se pueden citar a los ligantes F^- y O^{2-} que favorecen estados de oxidación altos mientras que ligantes como CO y PR_3 favorecen estados de oxidación bajos. El cambio de una o varias de estas propiedades dependerá de las aplicaciones que se deseen en el complejo metálico.³

Así, la síntesis dirigida hacia el diseño de ligantes con características estructurales específicas es de vital importancia debido a que se puede llegar a la preparación de nuevos complejos controlando las características del ligante, como número y

¹ N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*, Cornell University: Ithaca, 1927.

² F-S. Han, *Chem. Soc. Rev.* (2013), 42, 5270-5298

³ J. E. House, *Inorganic Chemistry*, (Elsevier), Canadá, 2008, pag. 265.

naturaleza de los átomos donadores, flexibilidad en la estructura del ligante, grupos electroattractores y electrodonadores unidos al ligante.

1.2 Diseño de un ligante

1.2.1 Definición de ligante

En el contexto de la química de coordinación se define a un ligante como una molécula o ion que cuenta en su estructura con grupos donadores **D** capaces de unirse (coordinarse) a un átomo central, que generalmente es un metal M, por medio de un enlace covalente coordinado. Es este tipo de enlace el que caracteriza a los compuestos de coordinación y es usualmente simbolizado por $M \leftarrow D$.⁴

La unión entre el ligante y el metal está basada en interacciones ácido-base de Lewis; al donar su par de electrones los ligantes se comportan como bases, mientras que los iones metálicos al aceptar el par de electrones, se comportan como ácidos. Siguiendo este modelo y considerando la teoría de ácidos y bases duras y blandas de Pearson,⁵ los átomos como azufre o fósforo, considerados blandos por su tamaño y polarizabilidad, se enlazarán a iones metálicos con estados de oxidación bajos; por el contrario, átomos más pequeños como oxígeno o nitrógeno preferirán enlazarse a iones metálicos con estado de oxidación alto.

La mayor parte de los compuestos orgánicos pueden actuar como ligantes o pueden ser transformados en moléculas capaces de actuar como tales; lo anterior se debe a la presencia en su estructura de grupos funcionales que contienen átomos donadores como N, O, S y P e, incluso, grupos insaturados como enlaces dobles y triples.

⁴ R. J. Gillespie, P. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, (Oxford University Press), Nueva York, 2001, pag. 19.

⁵ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* (1963), 3533-3539.

Los ligantes que poseen más de un grupo donador son conocidos como polidentados, cuya denticidad va desde uno hasta ocho y mayores. Ahora, dependiendo del arreglo y de la posición que ocupen los átomos donadores en el ligante, éste puede unirse a un mismo centro metálico de diferentes modos. Un ejemplo de lo anterior lo constituye la glicina ya que al tener dos grupos donadores ($-\text{NH}_2$ y $-\text{COOH}$) puede actuar como *O*-monodentada, *N*-monodentada o *N,O*-bidentada, como se muestra en la figura 1.1.

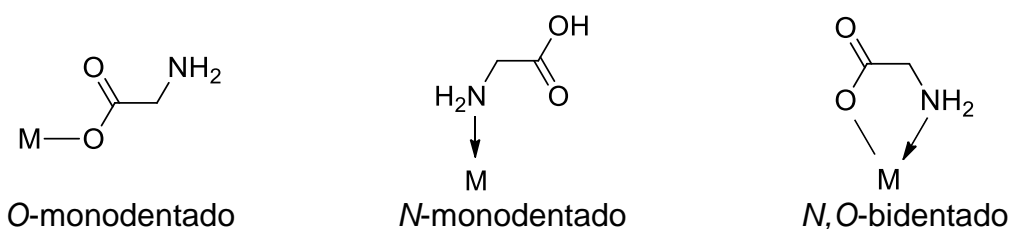


Figura 1.1. Posibles modos de coordinación de un ligante bidentado (glicina).

Al nivel de la química sintética, se pueden transformar moléculas que, en principio, se podrían coordinar por un sólo átomo donador (modo monodentado); un ejemplo de esto es la piridina (figura 1.2 a). La adición de un segundo grupo funcional a este compuesto da como resultado ligantes potencialmente bidentados (figura 1.2 b) los cuales se ha informado que forman complejos estables con metales como Ni(II), Pd(II) y Pt(II) formando anillos quelato de cinco miembros.⁶

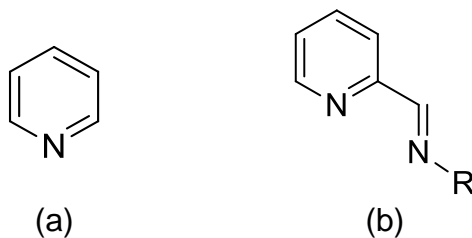


Figura 1.2. Ejemplo de un ligante monodentado (a) y un ligante bidentado (b).

⁶ J. R. Pioquinto-Mendoza, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, V. Salazar-Pereda, G. Sánchez-Cabrera, F. J. Zuno-Cruz. *Polyhedron*, (2013), 50, 289–296.

Existen grupos funcionales que tienen la particularidad de poder actuar de forma diferente al momento de coordinarse, como por ejemplo el fragmento carboxilato,⁷ el cual tiene dos átomos donadores oxígeno y que, como se muestra en la figura 1.3, puede coordinarse a un ion metálico de manera monodentada por un sólo átomo de oxígeno, de manera puente entre dos iones metálicos o también de manera bidentada con los dos oxígenos unidos a un mismo metal formando un anillo quelato.

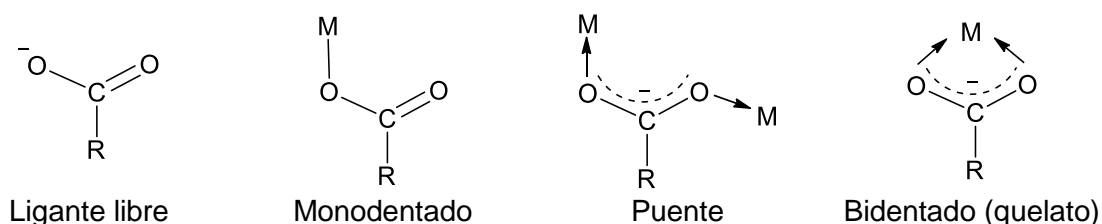


Figura 1.3. Diferentes modos de coordinación del ion carboxilato.

La separación entre los grupos donadores en un ligante es importante ya que puede favorecer la formación de anillos quelato o actuar como puente promoviendo la formación de complejos metálicos polinucleares.

1.2.2 Ligantes puente

Los ligantes puente pueden ser monoatómicos como el ion óxido (O^{2-}) o (Cl^-), o ser ligantes poliatómicos con más de un átomo donador. Así, se pueden diferenciar dos formas de tender un puente entre dos metales: utilizando dos átomos donadores en un mismo ligante, o utilizando un sólo átomo donador que posea dos o más pares de electrones libres. Para indicar que un ligante actúa como puente se utiliza la letra

⁷ Y-Z. Zheng, Z. Zheng, X-M. Chen. *Coord. Chem. Rev.* (2014), 258-259, 1-15.

griega mu (μ) y un superíndice n para indicar un número mayor a dos átomos metálicos con los que forma el puente.⁸

A los ligantes puente se le han atribuido características como la estabilización de los complejos metálicos, cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas entre los centros metálicos dependiendo de la topología de los ligantes puentes⁹, así como la evaluación de la importancia que tienen ligantes como el agua cuando une a dos metales en reacciones de óxido-reducción.¹⁰

1.2.3 Importancia del diseño de un ligante

Tomando en cuenta todas las características que puede tener un ligante, es de vital importancia saber elegir aquellas en las que se pueda conseguir la formación de un complejo deseado. En este trabajo se decidió optar por un ligante acíclico, el cual cuenta en su estructura con cinco átomos donadores de diferente naturaleza como O, N y S, con dos y tres átomos de separación propiciando la formación de anillos quelato de cinco y seis miembros brindando mayor estabilidad a los complejos. Particularmente, los ligantes nitrogenados de tipo imínico destacan sobre los amínicos y piridínicos por la versatilidad en los sustituyentes que pueden poseer así como las estructuras que pueden formar.

⁸G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, (Wiley), Gran Bretaña, 2010.

⁹S. Bayly, J. A. McClaeverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti. *Inorg. Chem.* (2000), 39, 1288.

¹⁰D. L. Topper, R. G. Linck, *Inorg. Chem.* (1971), 10, 2635.

1.3 Iminas

Las iminas forman parte de una familia de compuestos orgánicos caracterizada por tener en su estructura al grupo funcional C=N. A este tipo de compuestos se les conoce también como bases de Schiff debido a que Hugo Schiff fue el primero en reportar su síntesis por el año de 1860.^{11, 12} La estructura general de una imina se muestra en la figura 1.4; en ella se puede observar que el par libre del nitrógeno se encuentra disponible para coordinarse a un ion metálico.

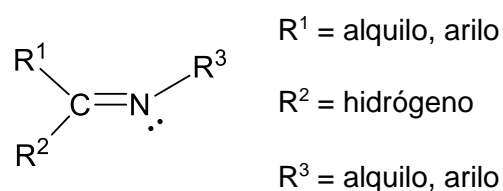


Figura 1.4. Estructura de una imina.

En general, este tipo de compuestos pueden ser fácilmente preparados por medio de reacciones de condensación entre una amina primaria y un compuesto carbonílico (aldehído o cetona) con la formación de una molécula de agua como subproducto.¹³ Esta reacción es reversible por lo que la presencia de agua o ácido en el medio desfavorece la formación del producto, por lo que la remoción de agua es un paso importante en la formación de estos compuestos. Para este propósito se utilizan agentes desecantes como sulfato de sodio, malla molecular o la formación de azeótropos. Para mejorar los rendimientos de la reacción se han utilizado algunas sales como perclorato de magnesio como catalizadores.¹⁴

¹¹ T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), 47, 1016-1020.

¹² W. Qin, S. Long, M. Paninzio, S. Biondi, *Molecules*, (2013), 18, 12289.

¹³ R. W. Layer, *Chem. Rev.*, (1963), 63, 489-510.

¹⁴ A. K. Chakraborti, S. Bhagat, S. Rudrawar, *Tetrahedron Letters*, (2004), 45, 7641-7644.

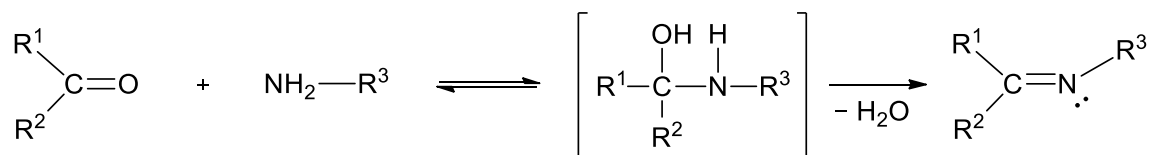


Figura 1.5. Esquema de la síntesis de iminas.

La estructura de las iminas les brinda la posibilidad de donar su par de electrones con facilidad, formando enlaces de coordinación; debido a esto, las iminas han sido utilizadas como ligantes para la formación de complejos de coordinación con una gran cantidad de metales.¹⁵

Este tipo de ligantes pueden ser diseñados para contener en su estructura fragmentos que contengan otros átomos donadores, convirtiéndose en ligantes polidentados que promueven la formación de diversos anillos quelato con un sólo centro metálico, o que promueven también la formación de complejos polinucleares; en estos complejos se presenta una gran variedad de geometrías, además de interacciones intermoleculares.

1.4 Geometría de los átomos centrales

La geometría local del ion metálico dentro de un complejo está determinada por el número de átomos donadores **D** coordinados a él; a este número se le define como número de coordinación (NC). Las geometrías que se pueden definir alrededor de un ion metálico con número de coordinación de cuatro, cinco y seis se muestran en la figura 1.6.

¹⁵ M. Vaqas, S. Chaudhary, M. A. Iqbal, M. Haroon, *Sci. Int.* (2013), 25, 85-89.

| | | | | | |
|------------------|-----------------|---------------------|---|---|--------------------|
| N. C. | 4 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| Geometría | cuadrada (C) | tetraédrica (Td) | Bipirámide de base triangular regular (bpt) | Pirámide de base cuadrada (pc) | octaédrica (Oh) |
| GSP | D _{4h} | T _d | D _{3h} | C _{4v} | O _h |

Figura 1.6. Geometrías adoptadas por un centro metálico y grupos de simetría puntual (GSP).

Muchas de las propiedades que posee un compuesto como su estabilidad, su reactividad química o su actividad biológica pueden ser atribuidas a la geometría alrededor del átomo central (geometría local) así como al arreglo global de los ligantes tanto a nivel molecular como supramolecular.

Con respecto a la geometría local del átomo central, en pocas ocasiones empata de modo perfecto con alguna geometría ideal ya sea poligonal o poliédrica. En realidad, es más frecuente observar que estas geometrías locales se alejan de los casos ideales como los mostrados en la figura 1.6. Por ello, resulta necesario utilizar algún método para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales, para poder designar una referencia que sea cuantitativa y no sólo cualitativa, en aquellos compuestos en los que se presenta algún tipo de distorsión, lo que genera que estos compuestos adopten geometrías que podrían considerarse intermedias entre dos geometrías ideales.

1.4.1 Distorsión de geometrías ideales

Debido a la estructura, el tamaño y la flexibilidad que presentan ciertos ligantes polidentados, un complejo puede adoptar una conformación en la que el átomo donador **D** se encuentre en la cercanía del ion metálico M, presentando interacciones no covalentes **D**···M debido a que la distancia entre ellos se encuentra intermedia entre la suma de los radios covalentes y las de van der Waals.

Para cuantificar la magnitud de la interacción **D**···M se ha hecho uso del orden de enlace propuesto por Pauling¹⁶ en donde los valores obtenidos son menores a los de la unidad. La ecuación para obtener el orden de enlace es la siguiente:

$$oe = 10^{-(1.41 \Delta d)}$$

$$\text{donde } \Delta d = (d_{\text{exp}} - \sum r_{\text{cov}})$$

$$d_{\text{exp}} = \text{distancia experimental } \mathbf{D} \cdots \mathbf{M}$$

Una de las consecuencias de la interacción no covalente **D**···M es la distorsión de la geometría local de M. El grado de distorsión de la geometría local puede cuantificarse mediante el uso del método de correlación lineal. Por ejemplo, para un ion metálico con NC de 4, si la distancia entre **D** y M es igual a la suma de los radios covalentes la interacción **D**···M es máxima y la geometría local de M es 100% bpt o, de forma complementaria, 0% Td mientras que en casos donde la distancia **D**···M es igual o mayor a la suma de los radios de van der Waals la interacción es nula y la geometría local de M sería 100% Td (0% bpt); de esta manera se puede hacer una interpolación relacionada con la longitud de la distancia **D**···M.

¹⁶ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3ra Edición, Cornell University, Ithaca, 1960, Cap. 7.

1.4.2 Cálculo del porcentaje entre una geometría pc y bpt^{17, 18}

Para un complejo en el que el ion metálico se encuentre pentacoordinado, la geometría que adopta puede estar entre bpt o pc. Un método para calcular si una geometría se encuentra entre estas dos es aquel en el que se comparan los ángulos más grandes en ambas geometrías.

Para una geometría de pc (figura 1.7.1. a) en donde A es el ligante en posición axial (átomo pivote) y B, C, D y E se encuentran en los vértices de la base de la pirámide, los ángulos más grandes que se pueden presentar son los formados por BMD y CME con un valor de 180° , representados por $\alpha = \beta = 180^\circ$. Para la mayoría de los sistemas pc se observa que M se desplaza hacia A, fuera del plano BCDE y por lo tanto estas geometrías C_{4v} tienen un valor de $\alpha = \beta < 180^\circ$.

Para una geometría de bpt (D_{3h} ; figura 1.7.1. b), en donde A y E se encuentran en las posiciones axiales y B, C y D forman el plano ecuatorial, los dos ángulos más grandes encontrados son de 180° para AME ($\alpha = 180^\circ$) y de 120° para los casos BMD, BMC y CMD ($\beta = 120^\circ$).

¹⁷ A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1984), 1352-1353.

¹⁸ O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, S. Durmus, I. Swoboda, H. Fuess, *Inorg. Chim. Acta*, (2003), 342, 295-300.

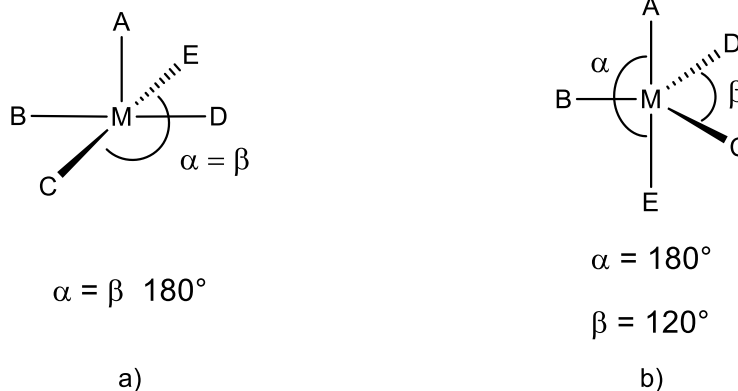


Figura 1.7. Los dos ángulos más grandes en una geometría a) Pirámide de base cuadrada y b) Bipirámide de base triangular.

Por lo tanto, el valor encontrado de $\alpha - \beta$ para una geometría C_{4v} es de 0° y para una geometría D_{3h} es de 60° . De esta relación de ángulos es posible saber qué geometría local posee un metal en un compuesto de coordinación al calcularse el parámetro τ (tau) mediante el empleo de la siguiente ecuación:

$$\tau = (\alpha - \beta)/60$$

Así, para una geometría de pirámide cuadrada ideal el índice τ es igual a cero mientras que para una geometría de bipirámide triangular τ es igual a uno. ($\tau = 1$). El resultado obtenido indica a qué geometría local ideal se acerca más.

1.4.3 Cálculo de la geometría octaédrica ideal¹⁹

Para una geometría octaédrica ideal la suma de todos los ángulos alrededor del átomo central es de 1620° . Como se muestra en la figura 1.8, se forman tres ángulos de 180° (AMC, DMB y EMF) y 12 ángulos de 90° alrededor del centro metálico.

¹⁹ D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magaña, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* (2010), 49, 960-968.

Para un complejo en donde el ion metálico se encuentra hexacoordinado, es de esperar que la geometría que adopte sea octaédrica, sin embargo, debido a la rigidez de los ligantes a los que está unido, se presenta una distorsión de esta geometría ideal. Para conocer la distorsión en una geometría octaédrica se puede emplear un método que consiste en sumar todos los ángulos formados por los ligantes y el centro metálico.

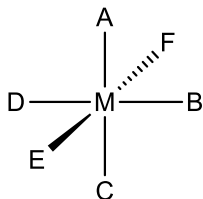


Figura 1.8. Geometría octaédrica ideal

Tomando en cuenta que un valor de 1620° equivale a 100% de geometría octaédrica, se puede saber en qué porcentaje una geometría encontrada se desvía de la ideal.

2. Antecedentes

Muchos ligantes se han diseñado de manera que posean características estructurales específicas, combinando átomos donadores de distinta naturaleza, tamaño adecuado y la flexibilidad del ligante para lograr sintetizar complejos de coordinación con diferentes centros metálicos, tanto del grupo principal como de transición.

En particular, los ligantes imínicos y diimínicos han sido utilizados en química de coordinación desde hace varias décadas, y siguen siendo un área de interés debido a la posibilidad de diseñar nuevos ligantes cambiando sus sustituyentes con diversos grupos donadores para formar nuevos complejos metálicos.

2.1 Estudios sobre la naturaleza del átomo donador

Al diseñar un nuevo ligante es importante considerar la naturaleza del átomo donador, tomando en cuenta si los átomos donadores actúan como bases blandas o duras dependiendo del metal al que quieran coordinarse. Un ejemplo de lo anterior es el trabajo realizado por Hernández y colaboradores,²⁰ en el que un ligante con fórmula general $D(C_6H_4NH_2)$ ($D = O, S$) se utilizó para formar complejos con Pd(II), Pt(II) y Pt(IV), demostrando que el átomo de azufre, que es más blando que oxígeno, logra coordinarse a metales blandos como Pd y Pt, propiciando una interacción transanular, lo que deriva en diferentes modos de coordinación; esta interacción no es observada en los complejos en donde $D = O$ (figura 2.1.).

²⁰ U. Hernandez-Balderas, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, M. Paneque, *Polyhedron*, (2015), 90, 165.174.

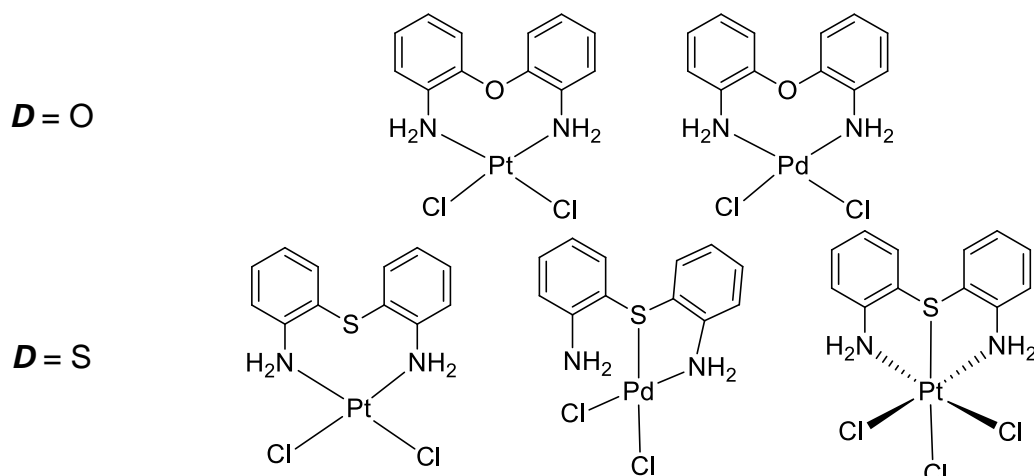


Figura 2.1. Diferentes modos de coordinación en complejos de Pd(II), Pt(II) y Pt(IV) cuando se cambia el átomo donador D .

La importancia de la naturaleza del átomo donador también se ve reflejada en la aplicación que se dé a los complejos formados. Mendoza y colaboradores²¹ reportaron la síntesis del complejo de cobre(II) mostrado en la figura 2.2, el cual presenta actividad catalítica en la reacción de cicloadición de azidas a alquinos. Se comparó la efectividad de este catalizador con diferentes grupos funcionales representados por G, observando que se obtenían mejores resultados cuando ese grupo G contiene a azufre en lugar de oxígeno o nitrógeno, atribuyendo este resultado a que el átomo de azufre es más blando que estos dos últimos, lo que conlleva a la formación de complejos más estables en disolución y mayor actividad catalítica.

²¹ D. Mendoza-Espinosa, G. E. Negrón-Silva, D. Ángeles-Beltrán, A. Álvarez-Hernández, O. R. Suarez-Castillo, R. Santillán, *Dalton Trans.* (2014), 43, 7069-7077.

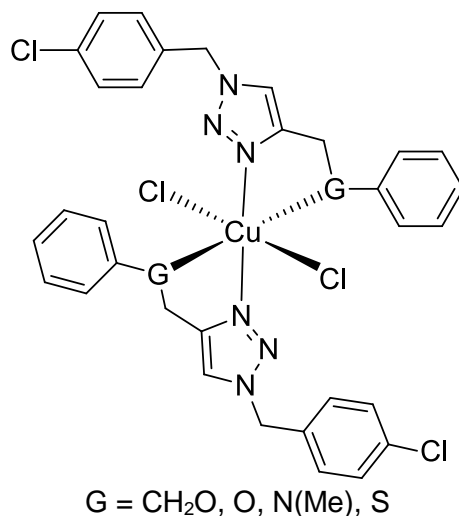


Figura 2.2. Serie de complejos de Cu(II) con diferentes grupos donadores utilizados en catálisis.

2.2 Ligantes imínicos polidentados

Una de las razones por las que los ligantes imínicos siguen siendo de gran interés es que pueden contener una gran variedad de sustituyentes en su estructura y contener diferentes arreglos de átomos donadores

Por ejemplo, Liu y colaboradores sintetizaron los complejos mostrados en la figura 2.3 los cuales contienen un ligante diimínico que se comporta como *N,S,N*; tridentado, y estudiaron el efecto que tienen los sustituyentes cuando los complejos son empleados como catalizadores en reacciones de polimerización de etileno.²² Encontraron que uno de los factores importantes para mejorar la actividad catalítica, además de las condiciones de polimerización (temperatura y presión), es la estructura del ligante en el complejo, observando que la protección estérica del centro metálico es un factor clave para el control del crecimiento de las cadenas poliméricas. Con este estudio informaron que la actividad catalítica disminuye en los complejos en el orden $b > c > a$.

²² J.-Y. Liu, Y.-S. Li, J.-Y. Liu, Z.-S. Li. *J. Mol. Catal. A-Chem.* (2006), 244, 99-104.

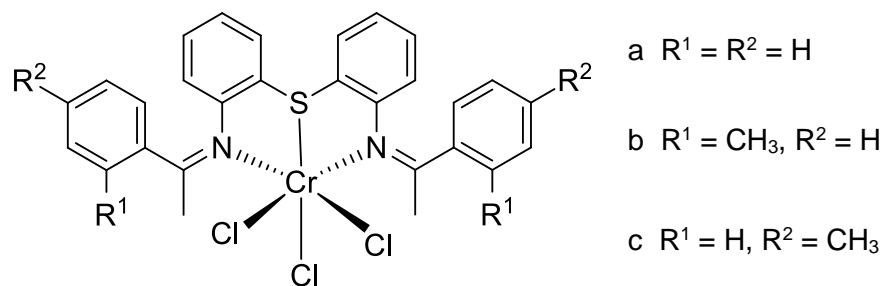


Figura 2.3. Complejos de Cr(III) con un ligante diimínico *N,S,N* tridentado utilizados en la polimerización de etileno.

Algunos sitios activos de enzimas como la reductasa ribonucleótida contienen un átomo metálico que participa en el intercambio de electrones, por lo que Metzinger y colaboradores reportaron la síntesis de un ligante pentadentado que contiene en su estructura los átomos donadores *O,N,S,N,O* derivado de la dianilina de tioéter y 3,5-ter-butil-1,2-difenol, con el cual formaron complejos mononucleares de hierro(III) y zinc(II) (figura 2.4) para probar su reactividad ante O_2 tratando de mimetizar este tipo de sistemas enzimáticos.²³

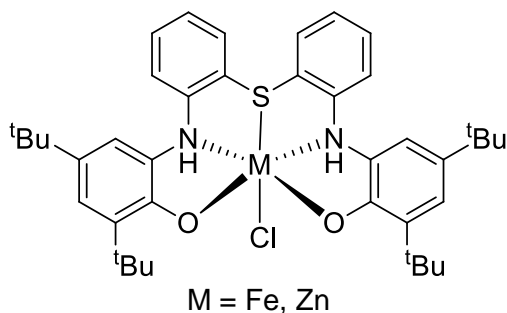


Figura 2.4. Complejos metálicos con un ligante *O,N,S,N,O* pentadentado

Otros ejemplos de ligantes imínicos *N,O,N*-tridentados son los mostrados en la figura 2.5, los cuales fueron sintetizados por Lasco,²⁴ para llevar a cabo la formación

²³ R. Metzinger, S. Demeshko, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* (2014), 20, 4721-4735.

²⁴ O. Lasco, E. Rivière, R. Gulliot, M. Buron-Le, J. F. Meunier, A. Bosseksou, M. L. Boillot, *Inorg. Chem.* (2015), 54, 1791-1799,

de complejos de hierro(II); estos complejos fueron estudiados debido a que presentan propiedades magnéticas interesantes como el entrecruzamiento de espín (spin-crossover).

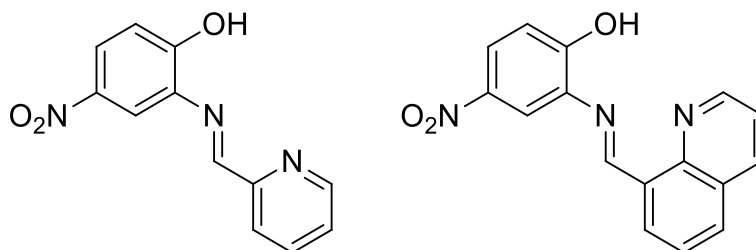


Figura 2.5. Ligantes utilizados en la formación de complejos de hierro(II) que presentan el fenómeno “spin-crossover”.

Entre los sustituyentes más utilizados en ligantes imínicos destacan los que son preparados a partir de derivados de salicilaldehído, ya que estos ligantes actúan como bidentados a través de N y O, con la posibilidad de contener otro sustituyente en el nitrógeno y actuar como ligante polidentado.

2.3 Complejos polinucleares de Ni(II) y Cu(II)

El grupo –OH en iminas derivadas de salicilaldehído tiene la capacidad de actuar como puente, por lo que existe una gran cantidad de complejos reportados en los que este grupo es el puente entre dos o más centros metálicos.

Qian y colaboradores sintetizaron un ligante *N,O,N*-tridentado derivado del salicilaldehído (figura 2.6).

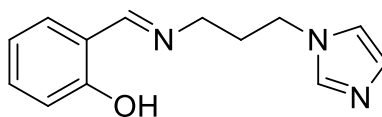


Figura 2.6. Ligante *N,O,N*-tridentado derivado del salicilaldehído.

Este ligante presentó cuatro modos distintos de coordinación al reaccionar con sales de Cu(II) y Cd(II) en diferentes condiciones.²⁵ Los complejos sintetizados con este ligante se muestran en la figura 2.7. Los complejos 1 y 2 fueron sintetizados en presencia de trietilamina que fue utilizada como base, dando como resultado la desprotonación de los grupos -OH y haciendo que el ligante se comporte como *N,O*-bidentado.

En el complejo 1 el ligante se ha coordinado al Cu de forma tetracoordinada, haciendo que el centro metálico muestre una geometría cuadrada compuesta por dos moléculas del ligante formando anillos quelato de seis miembros. En el complejo 2 se observan dos átomos de Cu(II) pentacoordinados y uno hexacoordinado con el ligante actuando como tridentado

La formación del complejo 3 se realiza sin utilizar una base, lo que se observa es que no se presenta la desprotonación del grupo -OH, manteniéndose el anillo de seis miembros formado debido al puente de hidrógeno intramolecular OH-H...N en el fragmento del salicilaldehído. Como resultado de esto el ligante se comporta como monodentado coordinándose por el átomo de nitrógeno del fragmento imidazol.

²⁵ H.-F. Qian, Y. Dai, J. Geng, L. Wang, C. Wang, W. Huang. *Polyhedron* 67 (2014) 314-320.

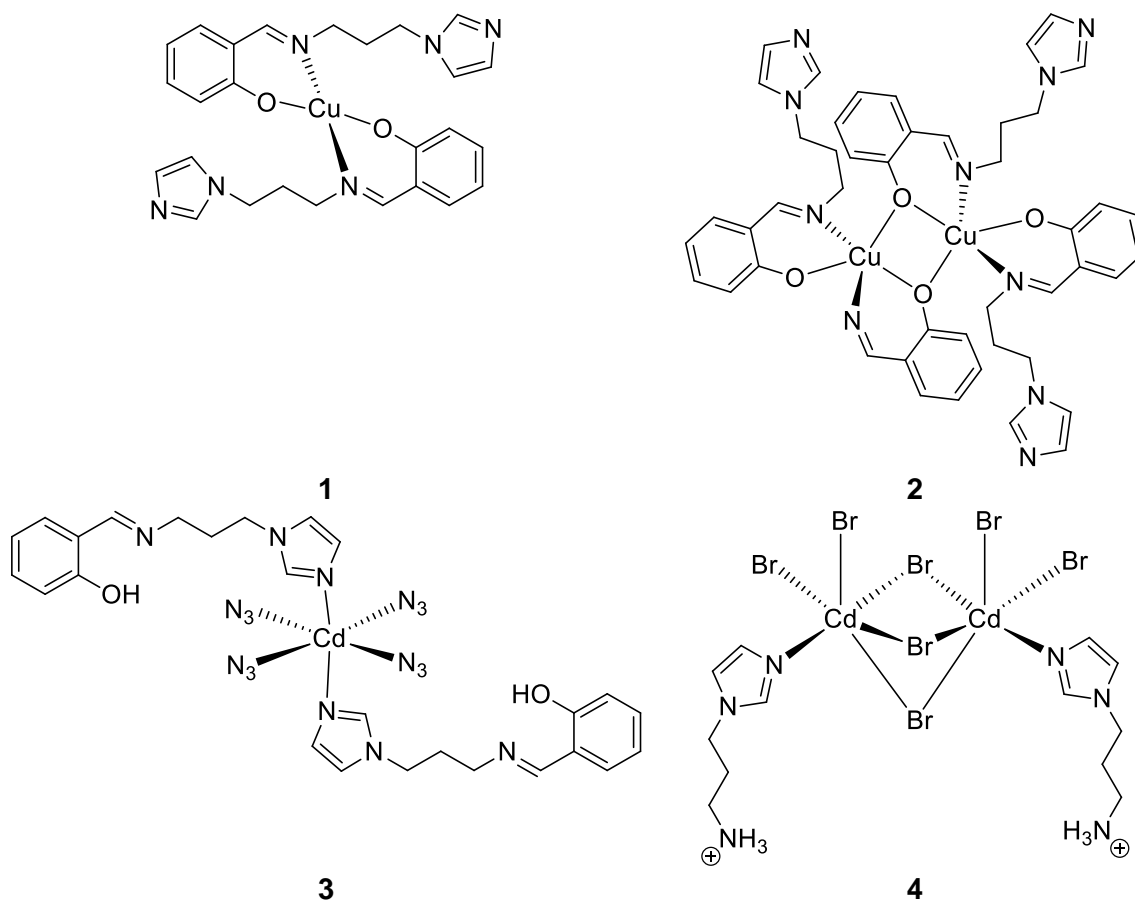


Figura 2.7. Diferentes modos de coordinación de complejos de Cu(II) y Cd(II).

Se puede observar que mientras el ligante va aumentando su tamaño y número de átomos donadores, los modos de coordinación hacia metales aumentan y exhiben diferentes geometrías alrededor del centro metálico, presentándose la posibilidad de coordinación a más de un metal.

Das y colaboradores²⁶ sintetizaron un complejo dinuclear de níquel *in situ*, a partir de un ligante *O,N,N*-tridentado (figura 2.8) y un derivado de tetrazol, que actúa como puente entre los centros metálicos, los cuales se encuentran hexacoordinados en una geometría octaédrica distorsionada.

²⁶ M. Das, K. Harms, B. N. Ghosh, K. Rissanen, S. Chattopadhyay. *Polyhedron*, (2015), 87. 286-292.

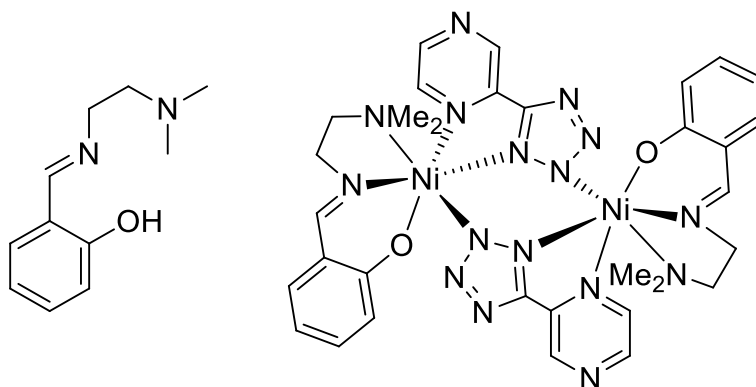


Figura 2.8. Estructura de un ligante *O,N,N*- tridentado y su complejo dinuclear de Ni(II).

You y colaboradores reportaron la síntesis de un complejo dinuclear de níquel(II) utilizando un ligante diimínico derivado de salicilaldehído bajo condiciones que se muestran en la figura 2.9.²⁷ Observaron que las aminas son más propensas a reaccionar con derivados de salicilaldehído que contengan grupos electroattractores (-NO₂) que con los que tengan grupos electrodonadores (-OMe). Con respecto a la estructura del complejo dinuclear, se observa que los iones metálicos se encuentran puenteados por el oxígeno del fragmento fenolato y que existe una separación entre los átomos de níquel de 3.259 Å. Cada átomo de níquel se encuentra hexacoordinado en una geometría octaédrica elongada con dos nitrógenos imínicos y dos oxígenos de una unidad de ligante en el plano ecuatorial y un oxígeno del segundo ligante, además de agua o metanol en posiciones axiales.

²⁷ Z.-L. You, X.-Y. Qiu, D.-M. Xian, M. Zhang, *Inorg. Chem. Comm.* (2012), 26, 11-16

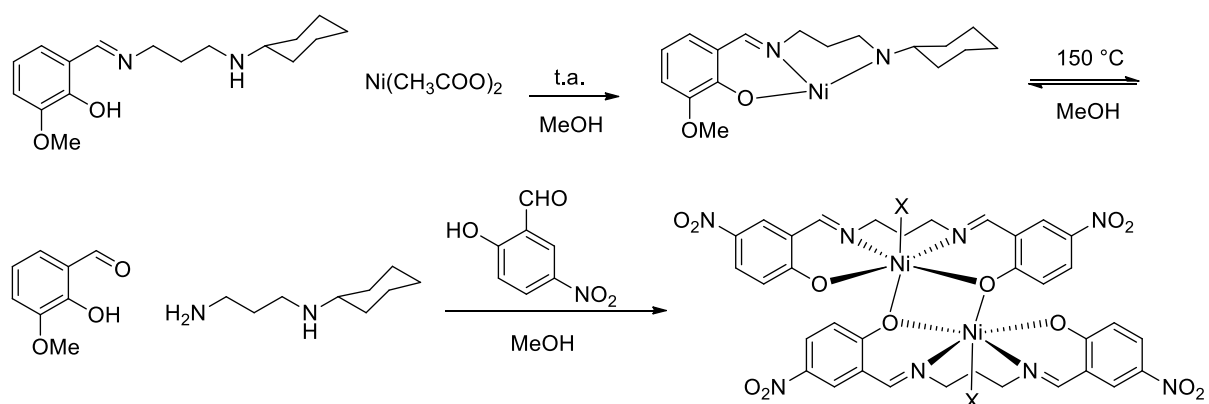


Figura 2.9. Reacciones de formación de un complejos de Ni(II).

Los complejos de cobre y níquel pueden exhibir diferentes geometrías propiciadas por la estructura, número de átomos donadores y rigidez del ligante, incluso un mismo ligante es capaz de coordinar a dos centros metálicos con diferente geometría. En este sentido, Hazra y colaboradores reportaron la síntesis de dos complejos dinucleares de níquel derivados de un macrociclo tipo Robson con cuatro grupos imínicos y dos grupos fenolato²⁸ que actúan como puentes entre los metales (figura 2.10a). Obtuvieron dos complejos diferentes; al realizar la reacción a 5 °C sintetizaron el complejo dinuclear de Ni(II) mostrado en la figura 2.10b en el que los centros metálicos se encuentran hexacoordinados en una geometría octaédrica distorsionada. Cuando realizan la reacción a 25 °C obtienen un complejo dinuclear de Ni(II) en el que un níquel se encuentra hexacoordinado y el otro pentacoordinado con una geometría de pirámide de base cuadrada (figura 2.10c). La distancia que encontraron entre los átomos de níquel es de 3.085 y 3.112 Å, respectivamente.

²⁸ S. Hazra, S. Mondal, M. Fleck, S. Sasmal, E. C. Sañudo, S. Mohanta, *Polyhedron*, (2011), 30, 1906-1913.

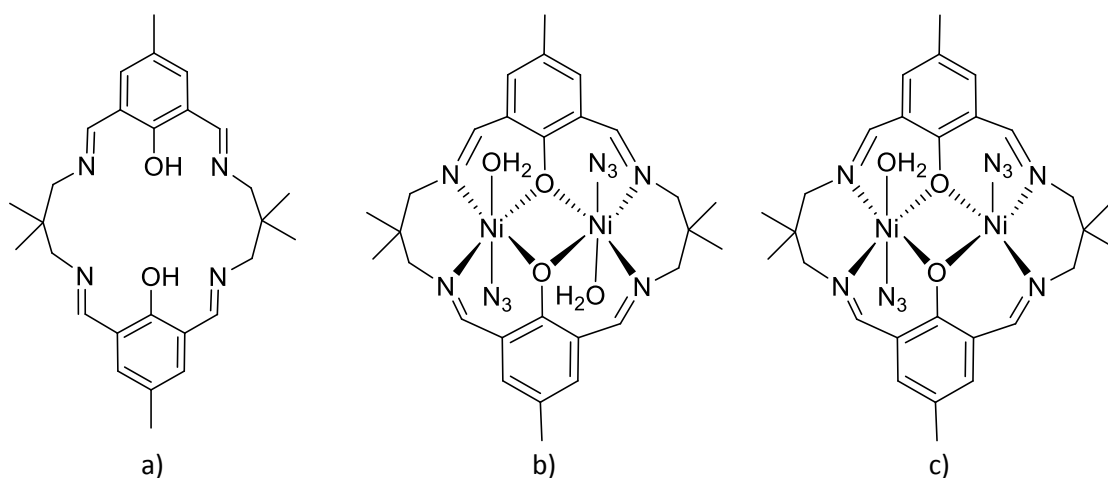


Figura 2.10. Estructuras de a) ligante macrocíclico tipo Robson con cuatro fragmentos imínicos, b) complejo dinuclear de Ni(II) hexacoordinado. c) complejo dinuclear de Ni(II) penta- y hexacoordinado.

En complejos pentacoordinados, cuando el centro metálico se encuentra en una geometría de pc , se han observado tres diferentes conformaciones que pueden ser adoptadas en las que las pirámides cuadradas se conectan de diferente forma a través de sus aristas, como el complejo sintetizado por Choubey y colaboradores (figura 2.11).²⁹ Así, dependiendo de la naturaleza de los ligantes que actúan como puentes $Cu-D-Cu$, se observan diferentes estructuras moleculares con distintas distancias y ángulos de enlace.

²⁹ S. Choubey, S. Roy, S. Chattopadhyay, K. Bhar, J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh. *Polyhedron*, (2015), 89, 39-44.

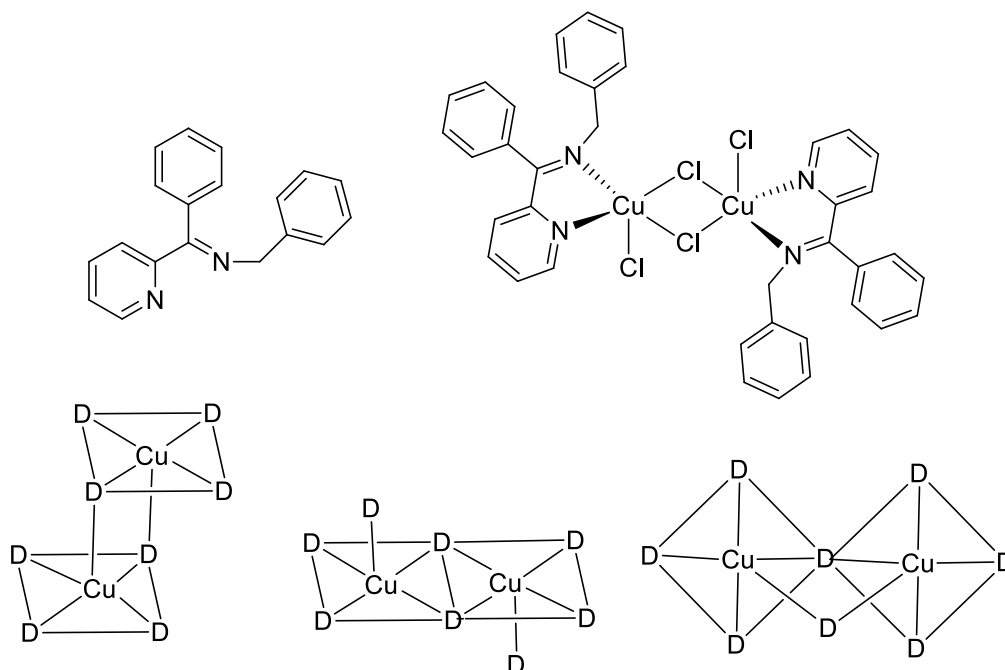


Figura 2.11. Ligante *N,N*-bidentado. Complejo dinuclear de Cu(II). Diferentes conformaciones que pueden adoptar los complejos dinucleares de Cu(II) con geometría pc.

En compuestos polinucleares se han realizado estudios en los que atribuyen las propiedades magnéticas de los complejos a los ángulos formados entre los ligantes puente y los iones metálicos. Hatfield y Hodgson establecieron que el principal factor geométrico en la determinación de la magnitud de las propiedades magnéticas es el ángulo del puente entre Cu-O-Cu; así, entre más grande sea el ángulo, más grande es el acoplamiento antiferromagnético entre los iones de cobre.³⁰

Das y colaboradores sintetizaron un complejo tetranuclear de Cu(II) con fórmula $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{OCH}_3)]$,³¹ el cual forma una estructura que puede ser descrita como un doble cubano-abierto (figura 2.12). Este ligante usado se comporta como

³⁰ V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* (1976), 15, 2107-2110.

³¹ K. Das, T. K. Mondal, E. Garribba, M. Fondo, C. Sinha, A. Datta, *Inorg. Chim. Acta*, (2014), 413, 194-202.

O,N,O,N,O-pentadentado, en el que la estructura se mantiene debido a que los enlaces μ -enolato, μ -fenolato y μ -*O*-metanolato se encuentran formando un puente entre los metales. Cada átomo de cobre tiene una geometría de pirámide cuadrada distorsionada. Las distancias entre los átomos de cobre están en el intervalo de 3.2676 a 2.9481 Å. Los ángulos Cu–O–Cu se encuentran en el intervalo de 90.15-99.73° respectivamente.

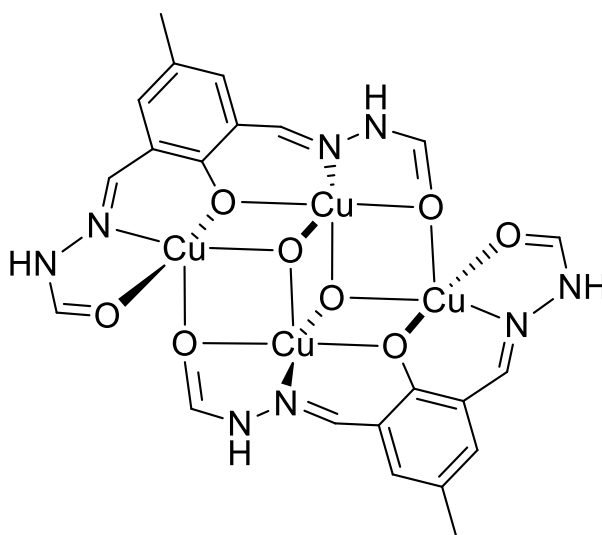


Figura 2.12. Complejo tetranuclear de Cu(II)

Dieng y colaboradores sintetizaron ligantes *O,N,S,N,O*-pentadentados derivados del salicilaldehído, en forma de imina y amina³² (figura 2.13). Estos ligantes presentan una gran flexibilidad proporcionada por los grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

³² M. Dieng, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace. *Inorg. Chim. Acta*, (2013), 394, 741-746.

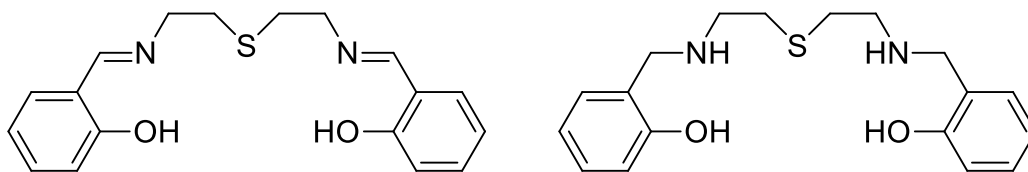


Figura 2.13. Ligantes *O,N,S,N,O*-pentadentados

Al reaccionar estos ligandos con sales de Ni(II), y debido a su tamaño y flexibilidad, se logró la formación de complejos mono- y dinucleares. La estructura de estos complejos se muestra en la figura 2.14. En ambos complejos los centros metálicos tienen una geometría octaédrica ligeramente distorsionada; en el complejo dinuclear el átomo de níquel se encuentra rodeado por cinco átomos donadores de un ligante (dos nitrógenos, dos oxígenos y un azufre) y un oxígeno, perteneciente al otro ligante, actuando como puente. La distancia entre los dos átomos de Ni es de 3.1538 Å, una distancia demasiado larga para considerar una interacción intermetálica. El complejo trinuclear presenta a los tres átomos de níquel en un arreglo lineal unidos por dos moléculas del ligante con grupos fenolato actuando como puente y dos ligandos nitrato actuando como bidentados, uniendo al níquel intermedio. La distancia encontrada entre los centros metálicos es de 3.015 Å, que aunque es más corta que la del complejo dinuclear, sigue siendo larga para considerar una interacción intermetálica.

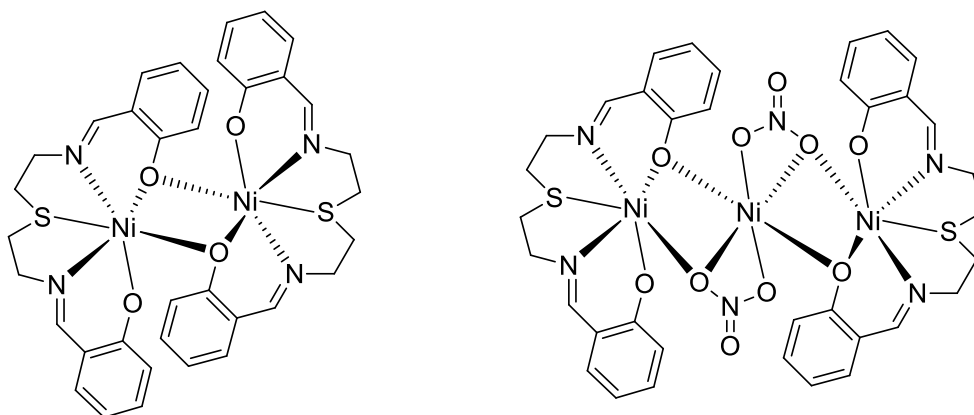


Figura 2.14. Complejos di- y trinucleares de Ni(II).

A nivel de bioquímica estructural, se sabe que algunas metaloproteínas como la ascorbato oxidasa poseen un sitio activo compuesto por una unidad trinuclear de cobre con una distancia promedio entre $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 3.74. En la figura 2.15 se muestran un modelo del sitio activo de la ascorbato oxidasa, la representación esquemática del complejo y la estructura del complejo trinuclear de Cu(II) con un ligante diimínico derivado del salicilaldehído en el que los grupos fenolato actúan como puente entre los centros metálicos.³³ La distancia encontrada entre los átomos de Cu es de 3.25 Å la cual es menor a la encontrada en el sitio activo de la enzima.

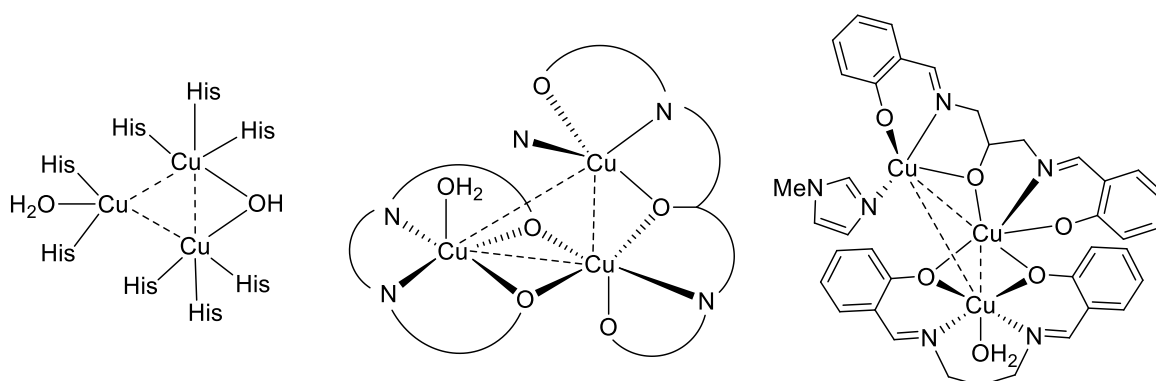


Figura 2.15. Sitio activo trinuclear de la ascorbato oxidasa, modelo del complejo y estructura del complejo trinuclear de Cu(II) .

También existen reportes de complejos trinucleares de cobre en el que los iones metálicos se encuentran distribuidos de forma lineal; este tipo de complejos han sido sintetizados y estudiados debido a las propiedades magnéticas entre los iones Cu(II) adyacentes que pueden presentar interacciones antiferromagnéticas. Un ejemplo es el complejo sintetizado por Yung-Su y colaboradores (figura 2.16) en el que los tres iones Cu se encuentran unidos por fragmentos triazol actuando como puente además de grupos azido; la distancia entre los iones Cu es de 3.476 Å.³⁴

³³ S. Gupta, A. Mukherjee, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, *Polyhedron*, (2004), 23, 643-647.

³⁴ C.-Y. Su, Y.-Z. Tong, F.-C. Yuan, Q.-L. Wang, Y. Ma, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, *Inorg. Chim. Acta*, (2014), 423, 545-549.

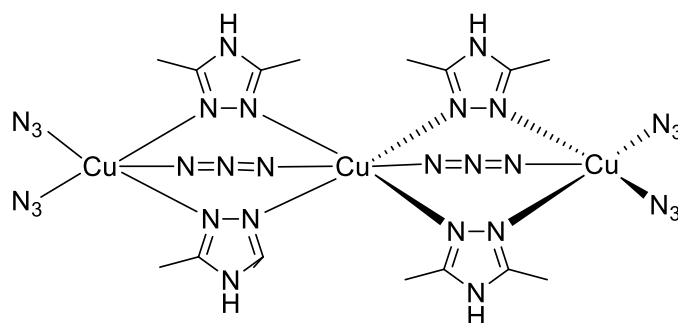


Figura 2.16. Complejo trinuclear de Cu(II)

El tipo de interacción magnética predominante entre centros metálicos en complejos polinucleares de Cu(II) es antiferromagnética, como se ha observado en centros metálicos presentes en los sitios activos de algunas metaloenzimas. Sin embargo, pocos complejos trinucleares en un arreglo lineal derivados de bases de Schiff han sido reportados, Saha y colaboradores sintetizaron el complejo mostrado en la figura 2.17 el cual contiene en su estructura dos ligantes imínicos derivados del salicilaldehído con dos grupos fenolato conectando a los tres iones Cu(II) que se encuentran a una distancia de 2.855 Å.³⁵

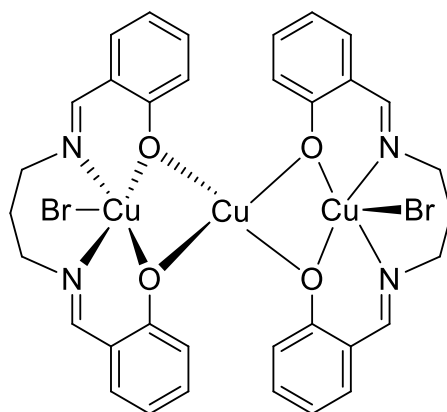


Figura 2.17. Complejo trinuclear de Cu(II)

³⁵ S. Saha, A. Sasmal, C. Roy Choudhury, C. J. Gómez-García, E. Garribba, S. Mitra, *Polyhedron*, (2014), 69, 262-269.

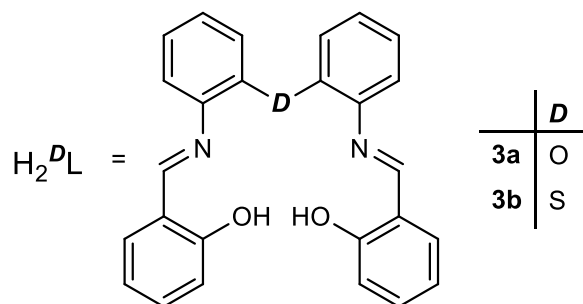
3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Realizar la síntesis de compuestos de Ni(II) y Cu(II) mediante la reacción entre un ligante polidentado diimínico con un núcleo donador DN_2O_2 ($D = O, S$) con acetatos metálicos para estudiar los aspectos estructurales de los compuestos de coordinación.

3.2 Objetivos específicos

- Establecer las condiciones de reacción para sintetizar los ligantes imínicos **3a** y **3b** a partir de reacciones de condensación.



- Caracterizar los nuevos ligantes obtenidos mediante RMN, espectroscopía vibracional, y en caso de obtener los cristales adecuados, mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Sintetizar y caracterizar los complejos de Ni(II) y Cu(II) obtenidos a partir de las reacciones de coordinación de los ligantes **3a** y **3b** con sales metálicas.
- Estudiar en los complejos sintetizados las características estructurales debidas a la naturaleza diferente de los átomos donadores D y del centro metálico.

4. Parte experimental

4.1 Generalidades

Las reacciones para la preparación de los ligandos denotados por H_2^{DL} y los compuestos **1a**, **2a**, **1b** y **2b** se llevaron a cabo bajo condiciones estándar. Las reacciones para la síntesis de los complejos de Ni(II) y Cu(II) se llevaron a cabo en condiciones anhidras bajo atmósfera de dinitrógeno mediante el uso de técnicas tipo Schlenk. Los disolventes utilizados fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales. Los puntos de fusión fueron determinados en un instrumento Mel–Temp II y son reportados sin corregir.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin Elmer en el intervalo de 4,000 a 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr.

Los espectros de RMN en una y dos dimensiones se obtuvieron en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando como disolvente $CDCl_3$. Los espectros de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ fueron registrados a 400 y 100 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estos núcleos se reportan con respecto a la frecuencia del tetrametilsilano (TMS). Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente.

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos fueron realizados en un difractómetro Gemini Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo). Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2.

4.2 Preparación de los compuestos precursores de los ligantes H₂^DL **3a** y **3b**

La síntesis de los ligantes H₂^DL **3a** y **3b** consistió en una serie de etapas en las que se sintetizaron a los predecesores de cada ligante; en cada reacción se aisló el producto obtenido, el cual fue purificado para reacciones posteriores.

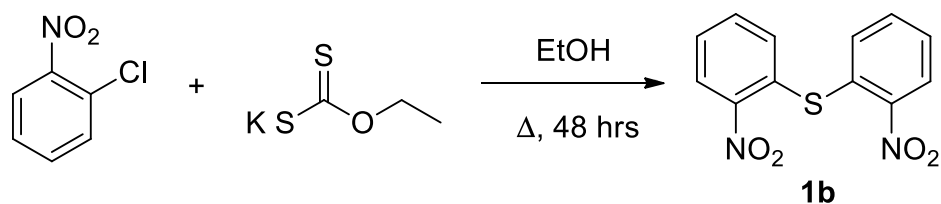
4.2.1 Síntesis del compuesto **1a**



Esquema 4.1. Síntesis de **1a**.

En un matraz bola de 50 mL se colocaron 1 equivalente de *o*-nitrofenol, 2 equivalentes de Na₂CO₃ y 1 equivalente de *o*-fluoronitrobenzeno, se adicionaron 5 mL de DMSO y la reacción se mantuvo a reflujo por 3 h. Pasado el tiempo de reacción se observa una solución color café, la cual se vierte sobre 15 mL de hielo para obtener un precipitado, el cual se filtra y posteriormente se disuelve en Et₂O. De la evaporación lenta de la solución de Et₂O se obtiene el compuesto en forma de cristales.

El compuesto **1a** se obtuvo como un sólido amarillo-naranja. *O*-nitrofenol (1.974 g, 14 mmol), *o*-fluoronitrobenzeno (1.946 g, 14 mmol), DMSO (5 mL) Rendimiento: 60% (2.2 g). Punto de fusión: 108-109 °C.

4.2.2 Síntesis del compuesto **1b**Esquema 4.2. Síntesis de **1b**.

El compuesto **1b** se sintetizó siguiendo un método descrito en la literatura en el que se prepara un compuesto análogo.³⁶ En un matraz bola de 3 bocas de 250 mL se colocaron 1.2 equivalentes de xantato de potasio y se disolvieron en 70 mL de EtOH agitando la mezcla por 10 minutos. Cuando la solución se volvió homogénea se agregaron 1 equivalente de *o*-cloronitrobenzono. El matraz bola se conectó a un condensador y la mezcla se dejó en agitación y calentamiento a reflujo por 48 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo una solución color café y un precipitado color amarillo. La solución fue decantada y el precipitado fue lavado con CHCl₃ (2 × 10 mL), recolectando la parte que se logró disolver, posteriormente el precipitado se lavó con acetona (3 × 10 mL) y la parte que se disolvió se recolectó junto con la parte de CHCl₃. De la mezcla de ambos disolventes se obtuvo una solución color amarillo, la cual se dejó evaporar lentamente para obtener el producto.

El compuesto **1b** se obtuvo como un sólido cristalino amarillo. Xantato de potasio (16 g, 100 mmol) *o*-cloronitrobenzono (13.25 g, 80 mmol), EtOH (70 mL) Rendimiento: 30% (3.3 g). Punto de fusión: 122-123 °C.

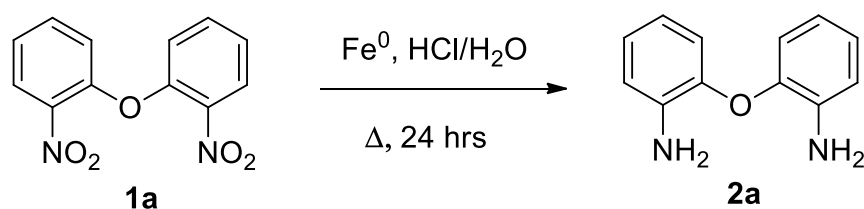
³⁶ C. Price, G. W. Stacy, *Organic Syntheses Coll.* (1955), 3, 667.

4.2.3 Procedimiento general para la síntesis de los compuestos **2a** y **2b**

La síntesis de los compuestos **2a** y **2b** se realizó mediante la reducción de ambos grupos nitro utilizando Fe elemental como agente reductor.³⁷

Se pesaron 4.0 g (0.0725 mmol) de Fe⁰ y se colocaron en un matraz bola de 100 mL y se añadieron 20 mL de agua para formar una suspensión; posteriormente se adicionaron 2 mL de HCl concentrado lentamente y se colocó la mezcla a reflujo por 30 minutos para activar al hierro. Enseguida se agregaron 2 g del compuesto $D(C_6H_4NO_2)_2$ ($D = O, S$) correspondiente y se colocó el sistema en reflujo por 24 h. La mezcla obtenida se neutralizó con NaOH 2.5 M; después se agregaron 25 mL de CH₂Cl₂ y se transfirió la parte líquida a tubos de centrifugado. Se centrifugó por 15 minutos para separar los restos de hierro. Finalmente se transfirió el contenido de los tubos a un embudo de extracción y se realizó la separación del producto de la fase líquida utilizando CH₂Cl₂ (3 × 20 mL). La fase orgánica se filtró en una columna de sulfato de sodio anhidro y se recolectó en un frasco pequeño, el disolvente se dejó evaporar lentamente a presión atmosférica para obtener a los compuestos.

4.2.3.1 Síntesis del compuesto **2a**

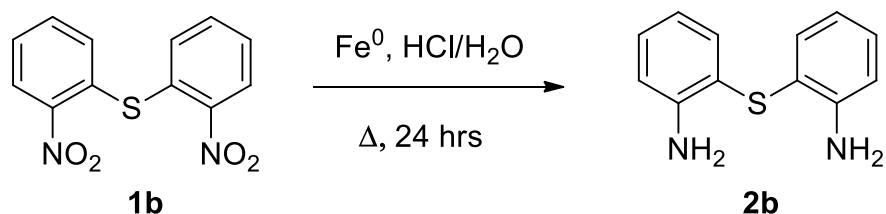


Esquema 4.3. Síntesis de **2a**.

³⁷ U. Hernández, Tesis doctoral 2015, Compuestos de coordinación y organometálicos de rodio, iridio, paladio y platino con ligantes *NDN* donadores ($D = O, S$): síntesis, reactividad y análisis estructural de interacciones no-covalentes.

$O(C_6H_4NO_2)_2$ (2 g, 7.69 mmol), H_2O (20 mL), Fe^0 (4.29 g, 77 mmol), HCl (2 mL). Se obtuvieron cristales color café claro. Rendimiento: 45 % (0.69 g). Punto de fusión: 62-63 °C.

4.2.3.2 Síntesis del compuesto 2b



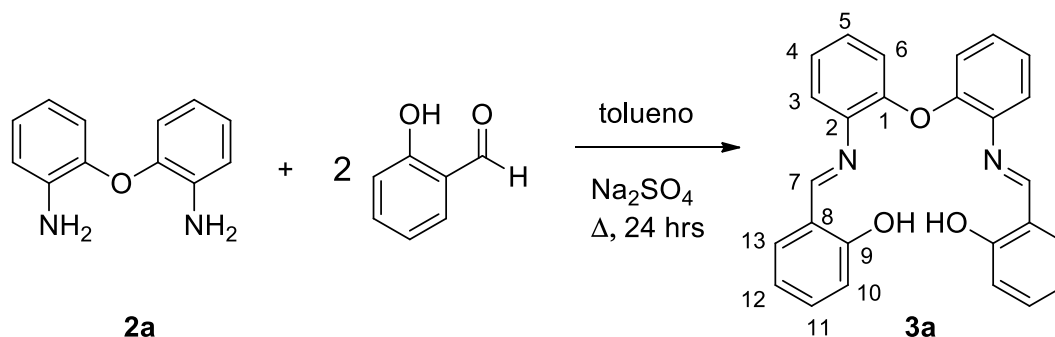
Esquema 4.4. Síntesis de **2b**.

$S(C_6H_4NO_2)_2$ (2 g, 9.25 mmol), H_2O (20 mL), Fe^0 (5.2 g, 92 mmol), HCl (2 mL). El compuesto se obtuvo como cristales verde oscuro. Rendimiento: 56 % (1.1 g). Punto de fusión: 75-76 °C.

4.3 Procedimiento general para la síntesis de los ligandos $H_2^D L$ (3a, 3b)

En un matraz de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocó 1 equivalente del compuesto $D(C_6H_4NH_2)_2$. ($D = O$ {**2a**}, S {**2b**}) y se disolvieron en 25 mL de tolueno anhidro. Posteriormente se adicionó un exceso de sulfato de sodio anhidro y dos equivalentes de salicilaldehído. La mezcla se mantuvo en reflujo y agitación constante por 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se separó el sulfato de sodio por filtración y el exceso de disolvente se evaporó casi a sequedad. La mezcla se disolvió en $CHCl_3$ y se colocó en un frasco en donde se dejó evaporar lentamente hasta la obtención de cristales de ambos compuestos.

4.3.1 Síntesis del compuesto 3a

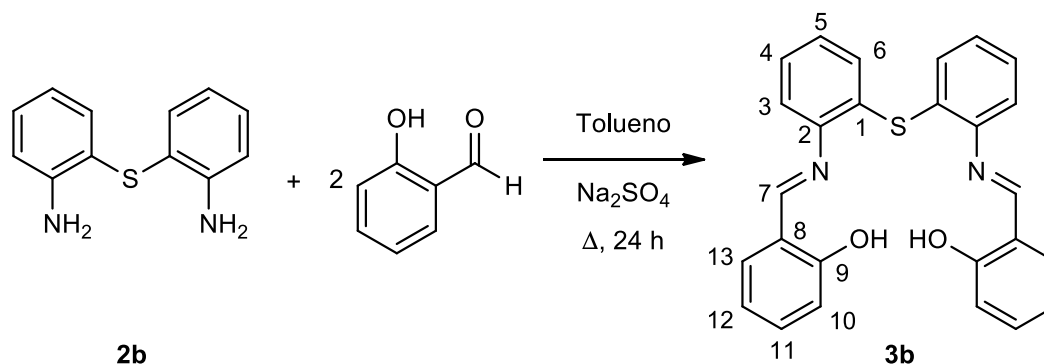


Esquema 4.5. Síntesis de 3a.

El compuesto **3a** fue obtenido como un sólido anaranjado. $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ (0.20 g, 0.1 mmol), salicilaldehído (0.02 mL, 0.2 mmol), tolueno (25 mL). Rendimiento 92 % (0.037 g). Punto de fusión: 178-179 °C. IR (KBr): 1618 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 13.14 (s, 2H, OH), 8.65 (s, 2H, H7), 7.33-7.27 (m, 4H, H11, H13), 7.24 (m, 2H, H3), 7.19 (td, 2H, $^3\text{J}_{\text{H5-H6,H4}}=7.43$, $^4\text{J}_{\text{H5-H3}}=2.0$ Hz, H5), 7.15 (td, 2H, $^3\text{J}_{\text{H11-H12,H13}}=7.47$, $^4\text{J}_{\text{H11-H13}}=1.68$ Hz, H4), 6.96, (dd, 2H, $^3\text{J}_{\text{H6-H5}}=7.58$, $^4\text{J}_{\text{H6-H4}}=1.82$ Hz, H6), 6.93 (m, 2H, H10), 6.83 (ddd, 2H, $^3\text{J}_{\text{H12-H11}}=7.27$, $^3\text{J}_{\text{H12-H13}}=7.72$, $^4\text{J}_{\text{H12-H10}}=1.06$ Hz, H12).

RMN de ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 163.9 (C7), 161.2 (C9), 149.6 (C1), 139.4 (C2) 133.1 (C11), 132.3 (C13), 127.6 (C5), 124.2 (C4), 120.8 (C13), 119.35 (C6), 119.2 (C8), 118.8 (C12), 117.2 (C10).

4.3.2 Síntesis del compuesto **3b**Esquema 4.6. Síntesis de **3b**.

El compuesto **3b** fue obtenido como un sólido anaranjado. $S(C_6H_4NH_2)_2$ (0.40 g, 1.85 mmol), salicilaldehído (0.04 mL, 3.7 mmol), tolueno (25 mL). Rendimiento 96 % (0.75 g). P.f. 163-164 °C. IR (KBr): 1615 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$).

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C); δ (ppm): 12.85(s, 2H, OH), 8.52(s, 2H, H7), 7.33 (m, 3H, H5, H13, H4), 7.25(dd, 2H, H6, $^3J_{H6-H5} = 8.3$, $^4J_{H6-H4} = 1.43$ Hz), 7.17 (dd, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, H3), 7.16 (td, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, H11), 6.95(dd, 2H, H10, $^3J_{H10-H11} = 8.8$, $^4J_{H10-H12} = 1.04$ Hz), 6.89(td, 2H, H12, $^3J_{H12-H13,H11} = 7.5$, $^4J_{H12-H10} = 1.05$ Hz).

RMN de ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ (ppm): 162.9 (C7), 161.1 (C9), 148.3 (C2), 133.3 (C5), 132.4 (C13), 132.0 (C6), 130.2 (C1), 128.4 (C4), 127.3 (C11), 119.19 (C8), 118.9 (C12), 118.5 (C3), 117.3 (C10).

4.4 Procedimiento general para la síntesis de los complejos **4a**, **4b**, **5a**, y **5b**

El procedimiento general para la síntesis de los compuestos **4a**, **4b**, **5a** y **5b** se describe a continuación; la reacción general se muestra en el esquema 5.2.

En un matraz bola de 50 mL provisto con un agitador magnético se colocó una cantidad estequiométrica de una sal de acetato con fórmula general $M(\text{OAc})_2 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}$, $X = 4$ y $M = \text{Cu}$, $X = 1$). Se disolvió la sal en 25 mL de metanol por 15 minutos y después se agregó el ligante correspondiente $D(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\{\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}\})_2$ ($D = \text{O}$ (**3a**), S (**3b**)); la mezcla se mantuvo en agitación por 48 h. Pasado el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado el cual fue filtrado a vacío, se lavó con metanol frío (3×10 mL) obteniendo así sólidos color verde para **4a** y **4b**, y de color café para **5a** y **5b**.

4.4.1 Síntesis del compuesto 4a

$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.061 g, 0.2451 mmol), $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\{\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}\})_2$ (**3a**) (0.1 g, 0.2451 mmol), MeOH (25 mL). El compuesto **4a** fue obtenido como un sólido verde. Rendimiento 60% (0.067 g). No funde a una temperatura menor de 250 °C. IR (KBr): 1615 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

4.4.2 Síntesis del compuesto 5a

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.049 g, 0.2451 mmol), $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\{\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}\})_2$ (**3b**) (0.1 g, 0.2451 mmol), MeOH (25 mL). El compuesto **5a** fue obtenido como un sólido café. Rendimiento 63% (0.071 g). No funde a una temperatura menor de 250 °C. IR (KBr): 1606 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

4.4.3 Síntesis del compuesto 4b

$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.059 g, 0.2357 mmol), $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\{\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}\})_2$ (**3b**) (0.1 g, 0.2357 mmol), MeOH (25 mL). El compuesto **4b** fue obtenido como un sólido verde. Rendimiento 55% (0.062 g). No funde a una temperatura menor de 250 °C. IR (KBr): 1615 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

4.4.4 Síntesis del compuesto **5b**

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.047 g, 0.2357 mmol), $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}))_2$ (**3b**) (0.1 g, 0.02451 mmol) MeOH (25 mL) El compuesto **5b** fue obtenido como un sólido café. Rendimiento 58% (0.067 g). No funde a una temperatura menor de 250 °C. IR (KBr): 1611 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

4.5 Caracterización de los compuestos

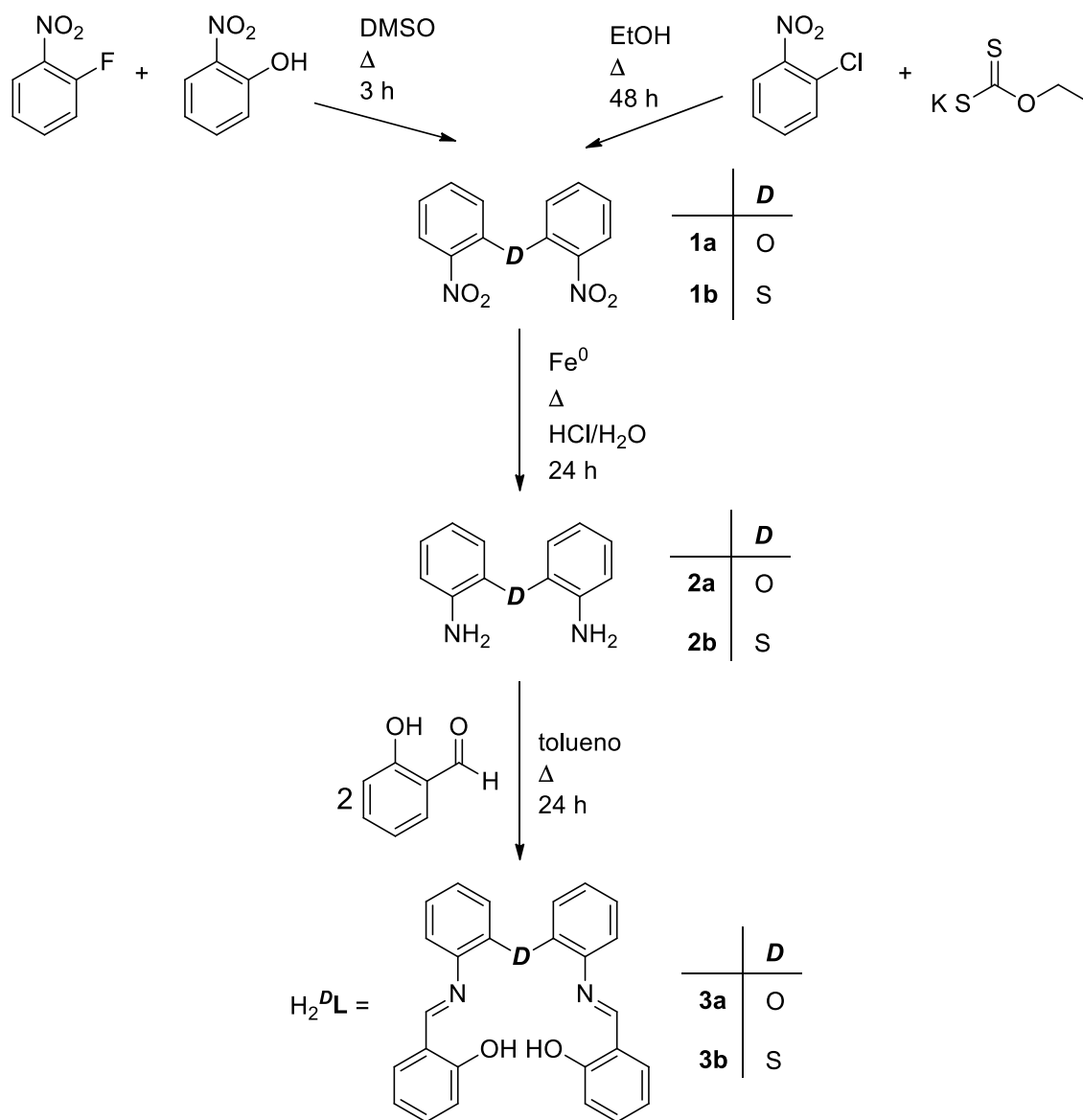
Los compuestos **3a** y **3b** fueron caracterizados en solución por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Además, se hizo uso de experimentos bidimensionales homo-y heteronucleares ^1H - ^1H (COSY), ^1H - ^1H (NOESY), ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (HSQC) y ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (HMBC) para una asignación inequívoca de las señales. En estado sólido fueron caracterizados por espectroscopía vibracional infrarroja.

Los complejos **4a**, **4b**, **5a**, y **5b** no pudieron ser caracterizados en solución por RMN debido a su carácter paramagnético. Su caracterización se realizó en estado sólido por espectroscopía vibracional infrarroja. Su estructura fue determinada por difracción de rayos X de monocristal.

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis de los ligantes **3a** y **3b**

En el esquema 5.1 se muestra la ruta de síntesis seguida para la preparación de los ligantes **3a** y **3b**.



Esquema 5.1. Esquema de síntesis para los ligantes H_2^DL (**3a**, **3b**).

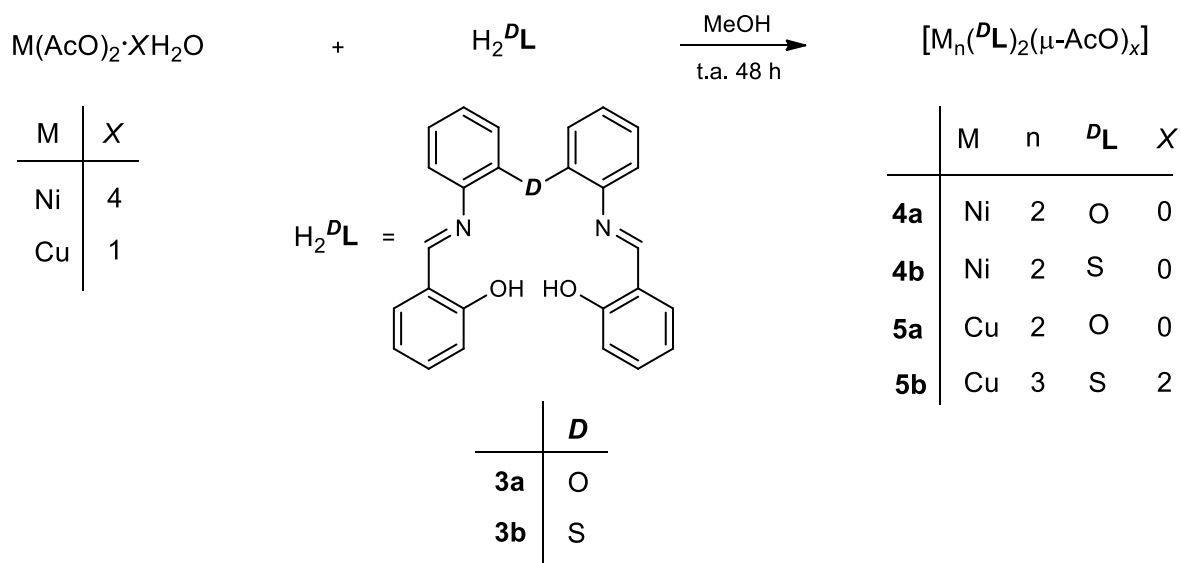
Los compuestos dinitrados fueron sintetizados con rendimientos entre 30 y 60 %, Se obtuvo el compuesto **1a**, en donde $D = O$, como un sólido naranja de la reacción entre *o*-nitrofenol y *o*-nitrofluorobenceno. El compuesto **1b**, en donde, $D = S$, se obtuvo como un sólido amarillo de la reacción entre *o*-cloronitrobenzoceno y xantato de potasio.

Los compuestos **2a** y **2b** se obtuvieron a partir de una reacción de reducción con Fe elemental entre **1a** y **1b** respectivamente, el compuesto **2a** se obtuvo como un sólido café con un rendimiento del 45%. El compuesto **2b** se obtuvo como un sólido color verde oscuro con un rendimiento del 55%

Las diaminas **2a** y **2b** se hicieron reaccionar con dos equivalentes de salicilaldehído en tolueno por 24 h para obtener las diiminas correspondientes **3a** y **3b**; para que la reacción se llevara a cabo fue necesario agregar sulfato de sodio anhidro como agente desecante, debido a que la presencia de agua en el medio de reacción desfavorece la formación de las iminas. Ambos compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos, cercanos al 95% como cristales de color naranja.

5.2 Síntesis de los complejos de Ni(II) y Cu(II) derivados de 3a y 3b

En el esquema 5.2 se muestra la reacción general para la síntesis de los complejos metálicos de Ni(II) y Cu(II) correspondientes.

Esquema 5.2. Síntesis de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b**.

Los complejos **4a**, **5a**, **4b**, y **5b** fueron sintetizados a partir de reacciones de coordinación entre los ligantes **3a** y **3b** con el acetato metálico del tipo $M(\text{AcO})_2 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ correspondiente, en donde los ligantes $\text{H}_2^{\text{D}}\text{L}$ experimentaron la desprotonación de sus dos grupos $-\text{OH}$ en todas las reacciones realizadas dando lugar a la formación de los moles de ácido acético correspondientes para cada reacción.

Los complejos formados son insolubles en metanol por lo que precipitaron de la mezcla de reacción, lo que hizo posible su recuperación por medio de filtración a vacío; se obtuvieron precipitados color verde para los complejos de níquel(II) **4a** y **4b**, y de color café para los complejos de cobre(II) **5a** y **5b**.

5.3 Espectroscopía vibracional de infrarrojo para los compuestos **3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **4b** y **5b**

En la tabla 5.1 se presentan los datos de las frecuencias que corresponden a las bandas de vibración más representativas de cada compuesto.

Tabla 5.1. Número de onda para algunas bandas características en infrarrojo de los compuestos **3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **4b**, y **5b**.

| | | $\nu_a(\text{C=N})$ | $\nu_s(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C-H})$ | $\nu(\text{C=C})$ | $\gamma(\text{C-H})$ | $\nu(\text{C-O})$ |
|---------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| $\text{H}_2\text{O}^{\text{L}}$ | 3a | 1618 | 1592 | 3055 | 1574, 1523, 1450 | 743 | 1283 |
| | 4a | 1615 | 1595 | 3056 | 1542, 1527, 1448 | 758 | 1328 |
| | 5a | 1606 | 1580 | 3059 | 1529, 1489, 1464 | 751 | 1330 |
| $\text{H}_2\text{S}^{\text{L}}$ | 3b | 1615 | 1561 | 3056 | 1559, 1496, 1467 | 749 | 1286 |
| | 4b | 1615 | 1576 | 3054 | 1542, 1524, 1460 | 756 | 1303 |
| | 5b | 1611 | 1574 | 3059 | 1538, 1523, 1459 | 753 | 1328 |

De los datos se observa que el número de onda de la banda de vibración de tensión asimétrica (ν_a) del grupo C=N de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b** experimenta modificaciones mínimas con respecto a los ligantes libres **3a** y **3b**, el desplazamiento a número de onda menores indica que los átomos de nitrógeno se encuentran coordinados a los centros metálicos, debido a que la densidad electrónica del átomo de nitrógeno se encuentra comprometida con el metal lo que ocasiona una reducción en el carácter de enlace doble C=N comparado con el del ligante libre.³⁸

La banda de tensión C–O presentó un desplazamiento a números de onda mayores en los complejos con respecto a los ligantes, esto es atribuido a un incremento en la covalencia debido a la coordinación del ion metálico.³⁹

La coordinación del ligante hacia los centros metálicos parece no ejercer un efecto notable sobre las bandas de tensión (ν) y flexión fuera del plano (γ) encontradas en los espectros para los anillos aromáticos.

³⁸ G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1972), 34, 3357-3367.

³⁹ B. A. El-Sayed, M. M. Abo-Aly, G. M. Attia, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* (2001), 31, 1565-1576.

Con estos espectros no fue posible saber con certeza si la banda debida a los grupos –OH de los ligantes desapareció en los espectros de los complejos ya que en esa zona aparece una señal ancha ocasionada por moléculas de H₂O presentes.

5.4 Espectroscopía de RMN de los compuestos **3a** y **3b**

5.4.1 Espectroscopía de RMN de ¹H

Los espectros de RMN de ¹H de los compuestos **3a** y **3b** se muestran en las figuras 5.3 y 5.4, respectivamente. En los espectros se observan diez señales correspondientes a cada uno de los diez protones de la molécula que, a temperatura ambiente, muestra dos mitades magnéticamente equivalentes.

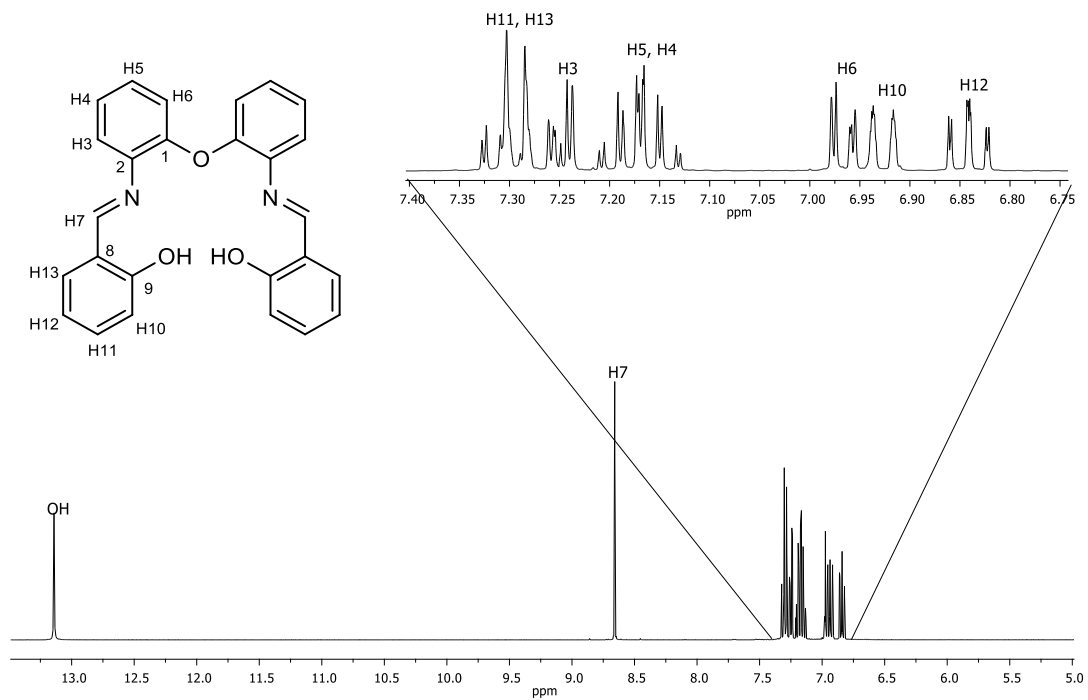
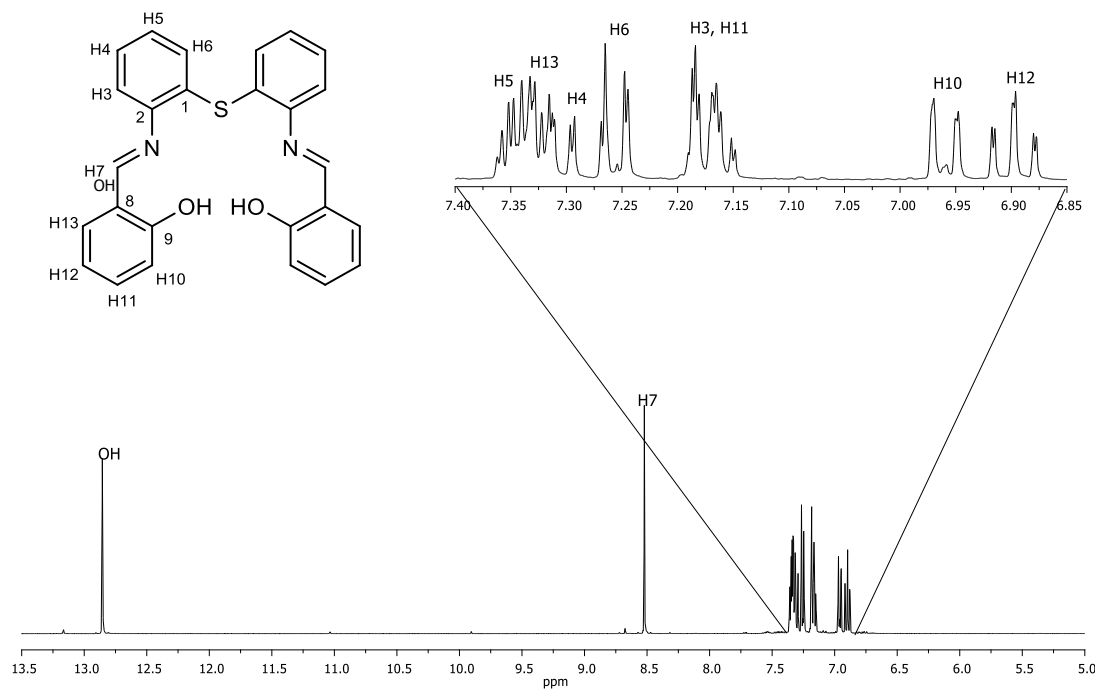
En el espectro de ¹H del compuesto **3a** se observa una señal sencilla a frecuencias altas en 13.14 ppm correspondiente al grupo –OH y una señal sencilla en 8.65 ppm correspondiente al grupo –HC=N. En el espectro de ¹H del compuesto **3b** se observa una señal sencilla a frecuencias altas en 12.86 ppm correspondiente al grupo –OH y una señal sencilla en 8.52 ppm correspondiente al grupo –HC=N. La asignación de estas señales se realizó con base en los desplazamientos químicos reportados para derivados de salicilaldehído.

En la región de protones aromáticos se observan ocho señales entre 6.8 y 7.4 ppm correspondientes a los cuatro anillos aromáticos que contiene el compuesto, los cuales se encuentran disustituidos. La asignación correcta de las señales de los protones de la región aromática se realizó empleando experimentos de correlación bidimensional ¹H-¹H cosy.

Las señales de los protones H12 y H10 presentan el desplazamiento y la multiplicidad característica del fragmento salicilaldehído; ambas señales son las que se encuentran desplazadas a frecuencias menores en ambos espectros, debido a que existe mayor un efecto de protección que es causado por el grupo –OH en las posiciones *orto* y *para*. El hidrógeno H12 se ve como una señal doble de doble de dobles en 6.85 y 6.89 ppm para **3a** y **3b**, respectivamente. el protón H10 aparece como una señal múltiple en 6.93 ppm para **3a** y como una señal doble de dobles en 6.95 para **3b**.

Las demás señales de los protones del anillo aromático del fragmento fenólico se asignaron por las correlaciones encontradas en los espectros bidimensionales cosy. Para **3a**, la señal múltiple en 7.31 ppm muestra correlación con H10 y H12, por lo que asignó a H11; H12; también mostró correlación con la señal en 7.30 ppm asignada a H13. Para **3b**, se observa que la señal en 7.32 ppm muestra correlación con los protones H10 y H12 por lo que se asignó a H11, a su vez, H11 muestra una correlación con una señal en 7.34 ppm que también correlaciona con H12 por lo que se asignó a H13.

Los protones del anillo aromático del fragmento tioéter fueron asignados por las correlaciones mostradas. Para **3a**, el protón desplazado a frecuencias más bajas es H6 y muestra una señal en 6.98 ppm, la cual mostró correlaciones con las señales de H5 y H4 alrededor de 7.18 ppm y H3 en 7.24 ppm. Para **3b** los protones desplazados a frecuencias más bajas son H3 en 7.17 ppm los cuales muestran correlación con H5 y H4 en la señal múltiple de 7.33 ppm, y estas señales correlacionan con H6 en 7.26 ppm.

Figura 5.3. Espectro de ^1H del compuesto **3a** en CDCl_3 a temperatura ambienteFigura 5.4. Espectro de ^1H del compuesto **3b** en CDCl_3 a temperatura ambiente

Una vez asignadas todas las señales del espectro de ^1H de los compuestos se utilizó un experimento Noesy para determinar la configuración que presentan los ligantes en solución; en la figura 5.5 y 5.6 se muestran los espectros noesy para **3a** y **3b** respectivamente, en donde se observan las correlaciones que presenta el protón imínico H7 a través del espacio con los protones H13 y H3.

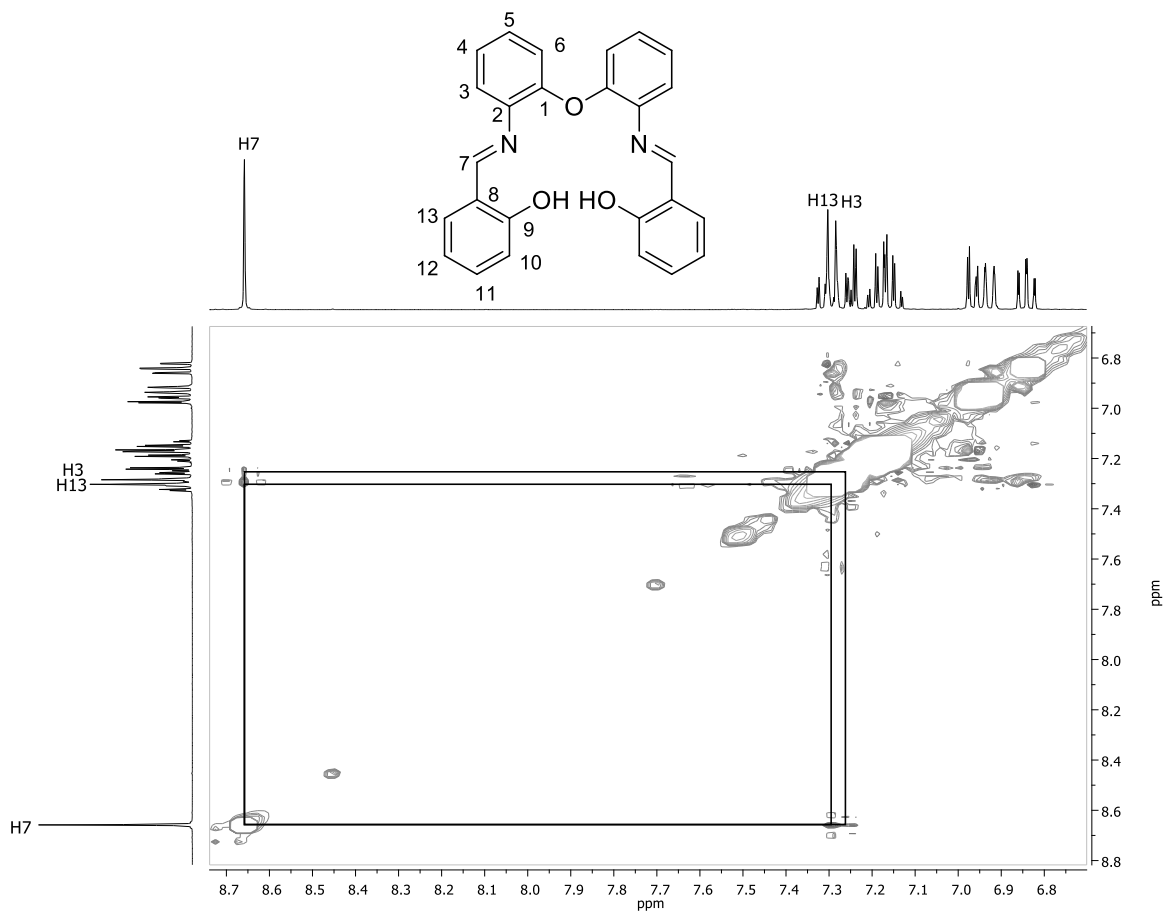


Figura 5.5 Espectro noesy del compuesto **3a** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

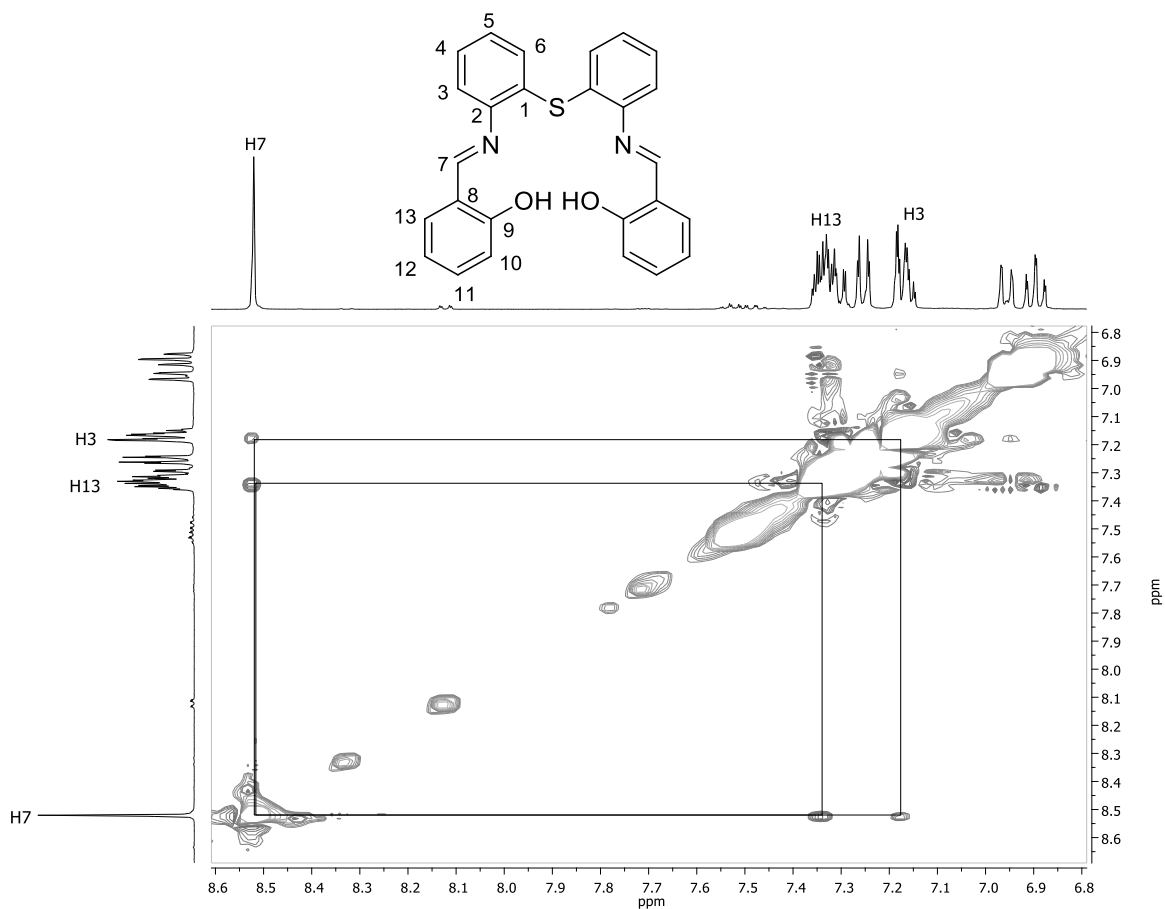


Figura 5.6. Espectro noesy del compuesto **3b** en CDCl₃ a temperatura ambiente.

Las correlaciones encontradas son indicativas de que la configuración adoptada por ambos compuestos en torno al enlace doble C=N es denotada por el descriptor estereoquímico *E*, es decir, el átomo de oxígeno del grupo fenólico se encuentra del mismo lado que el nitrógeno, indicando también la existencia de puentes de hidrogeno intramolecular O–H⋯N. La configuración adoptada favorece la formación de quelatos en los que participan los átomos donadores cuando el ligante se coordina a centros metálicos (figura 5.7).

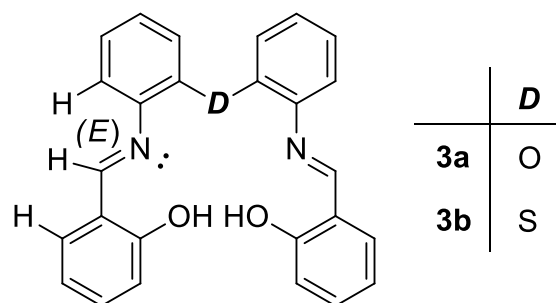


Figura 5.7. Configuración (*E*) entorno al enlace doble entre carbono y nitrógeno

5.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{13}C

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligandos **3a** y **3b** se muestran en las figuras 5.8 y 5.9. Se observan trece señales que pertenecen a todos los carbonos correspondientes a media molécula.

Las señales a frecuencias más altas fueron observadas en 163.9 ppm y 162.9 ppm para **3a** y **3b**, respectivamente, y se asignaron al carbono imínico etiquetado como C7, lo cual concuerda con los desplazamientos reportados para carbonos imínicos que se encuentran alrededor de 160 ppm.⁴⁰ La señal del C9 se encuentra en frecuencias altas (161.2 ppm para **3a** y 161.1 ppm para **3b**) debido a la desprotección ocasionada por grupo $-\text{OH}$. Las siguientes once señales se encuentran en la zona de carbonos aromáticos; para su asignación se utilizó el experimento bidimensional ^1H - ^{13}C HMBC y ^1H - ^{13}C HSQC.

⁴⁰ J. Matijevic-Sosa, M. Vinkovic, D. Vitic-Topic, *Croat. Chem. Acta*, (2006), 79, 489-495.

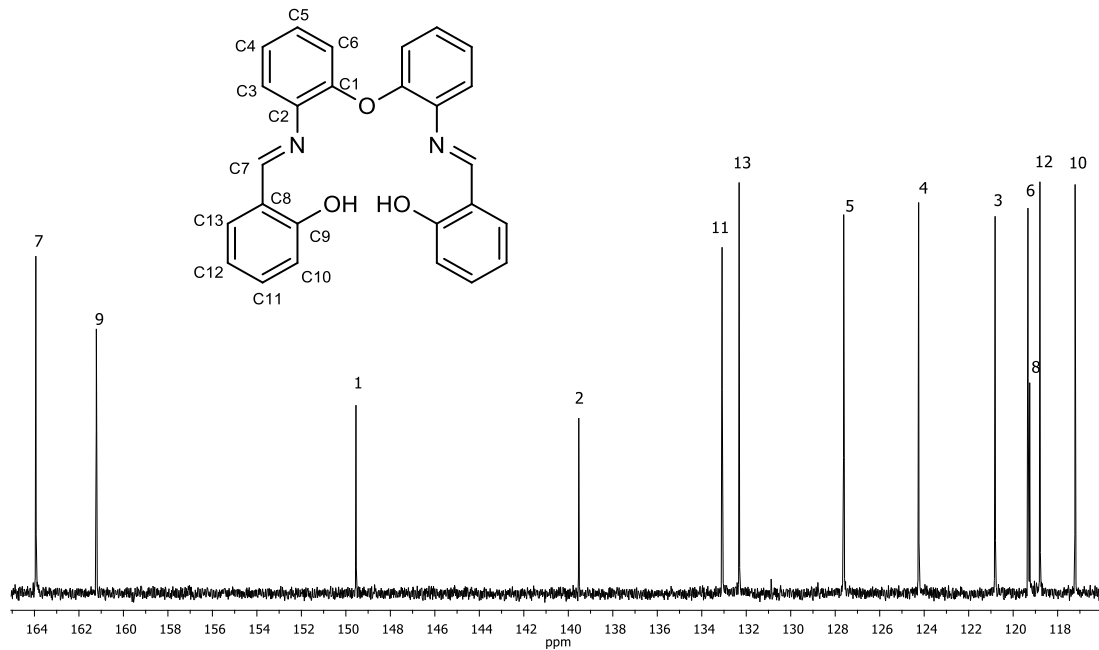


Figura 5.8. Espectro de ^{13}C del compuesto **3a** En CDCl_3 a temperatura ambiente.

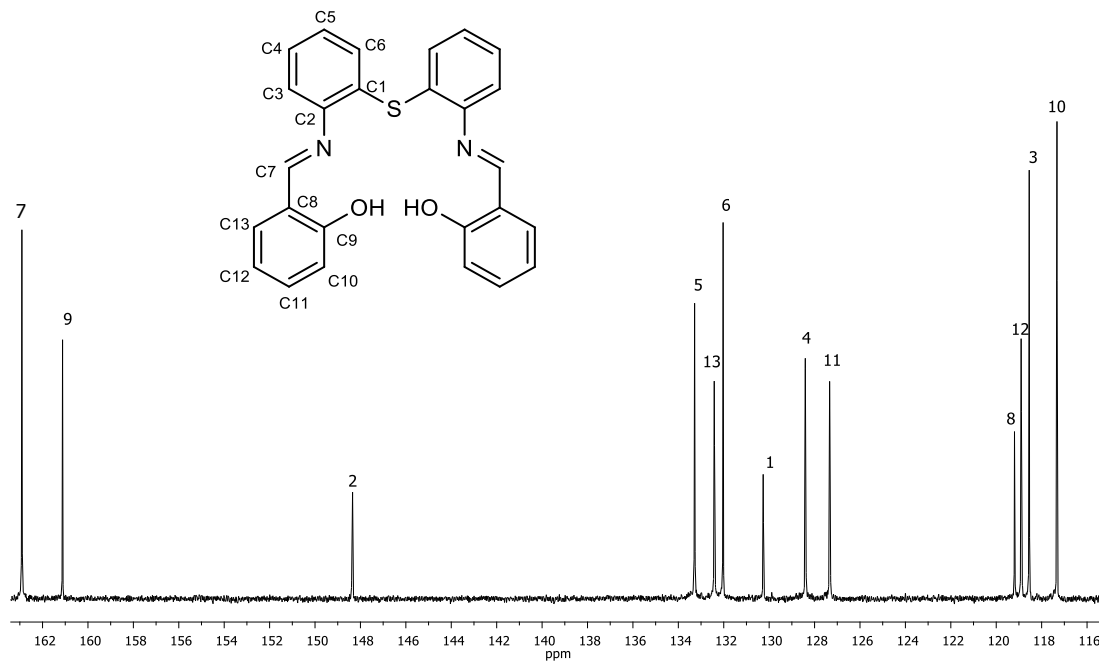


Figura 5.9. Espectro de ^{13}C del compuesto **3b** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran los espectros HSQC de los compuestos **3a** y **3b**, en donde se observan las correlaciones entre los carbonos y los hidrógenos a los que están directamente unidos. En las figuras 5.10a y 5.11a se muestra la correlación que tiene C7 con la señal H7 del espectro de ^1H que pertenece al protón imínico. Las otras ocho correlaciones encontradas se muestran en las ampliaciones realizadas del espectro HSQC en las figuras 5.10b y 5.11b.

Los espectros HMBC mostrados en las figuras 5.12 y 5.13 confirmaron las asignaciones previamente realizadas y ayudaron a asignar a los carbonos C1, C2, C8 Y C9.

Para el compuesto **3a** se observa que el carbono C9 muestra correlación a tres enlaces de distancia con los hidrógenos H7, H11 y H13; el carbono C1 muestra correlación a tres enlaces de distancia con los hidrógenos H3 y H5; el carbono C2 muestra correlación a tres enlaces de distancia con los hidrógenos H7, H4 y H6; el carbono C8 muestra correlación a tres enlaces de distancia con los hidrógenos H10 y H12.

Para el compuesto **3b** se observa que el carbono C9 sólo muestra correlación con H7; el carbono C2 muestra correlación a tres enlaces de distancia con los hidrógenos H7, H3 y H5. El carbono C1 sólo muestra correlación a tres enlaces de distancia con el hidrógeno H3 mientras que el carbono C8 muestra correlación a dos enlaces de distancias con H7 y a tres enlaces de distancia con los hidrógenos H10 y H12.

El cambio en desplazamientos más notorio entre los compuestos **3a** ($D = \text{O}$) y **3b** ($D = \text{S}$) se presentó en los carbonos C2 y C1, ocasionado por su cercanía con el átomo D . Se observa que para **3a**, C1 se desplaza a frecuencias más altas y C2 en frecuencias bajas; mientras que para **3b** sucede lo contrario. Esto puede ser explicado por la diferencia en los valores de las electronegatividades de los átomos D ($\text{O} = 3.5$, $\text{S} = 2.5$) y el efecto de protección que ocasionan.

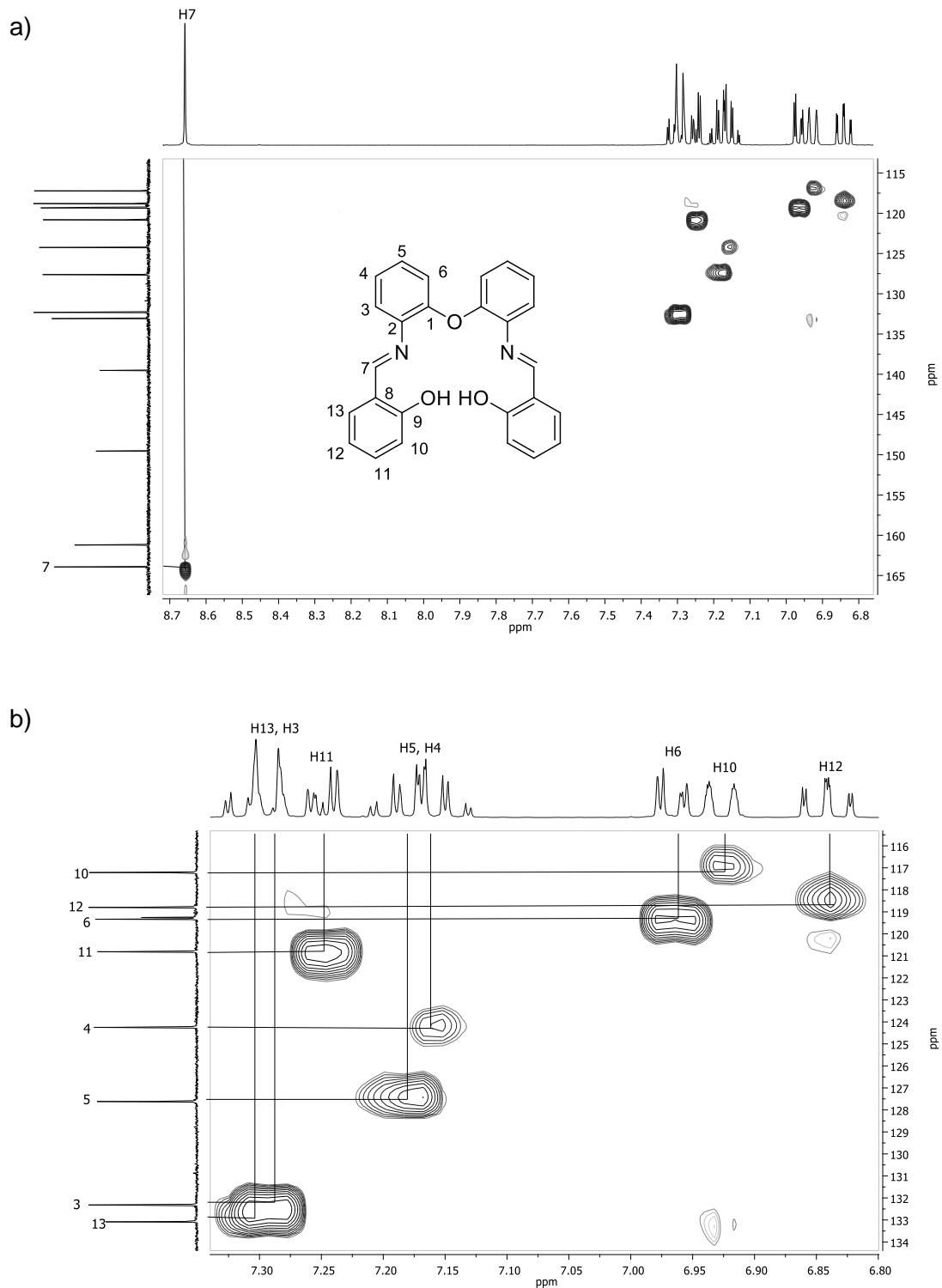
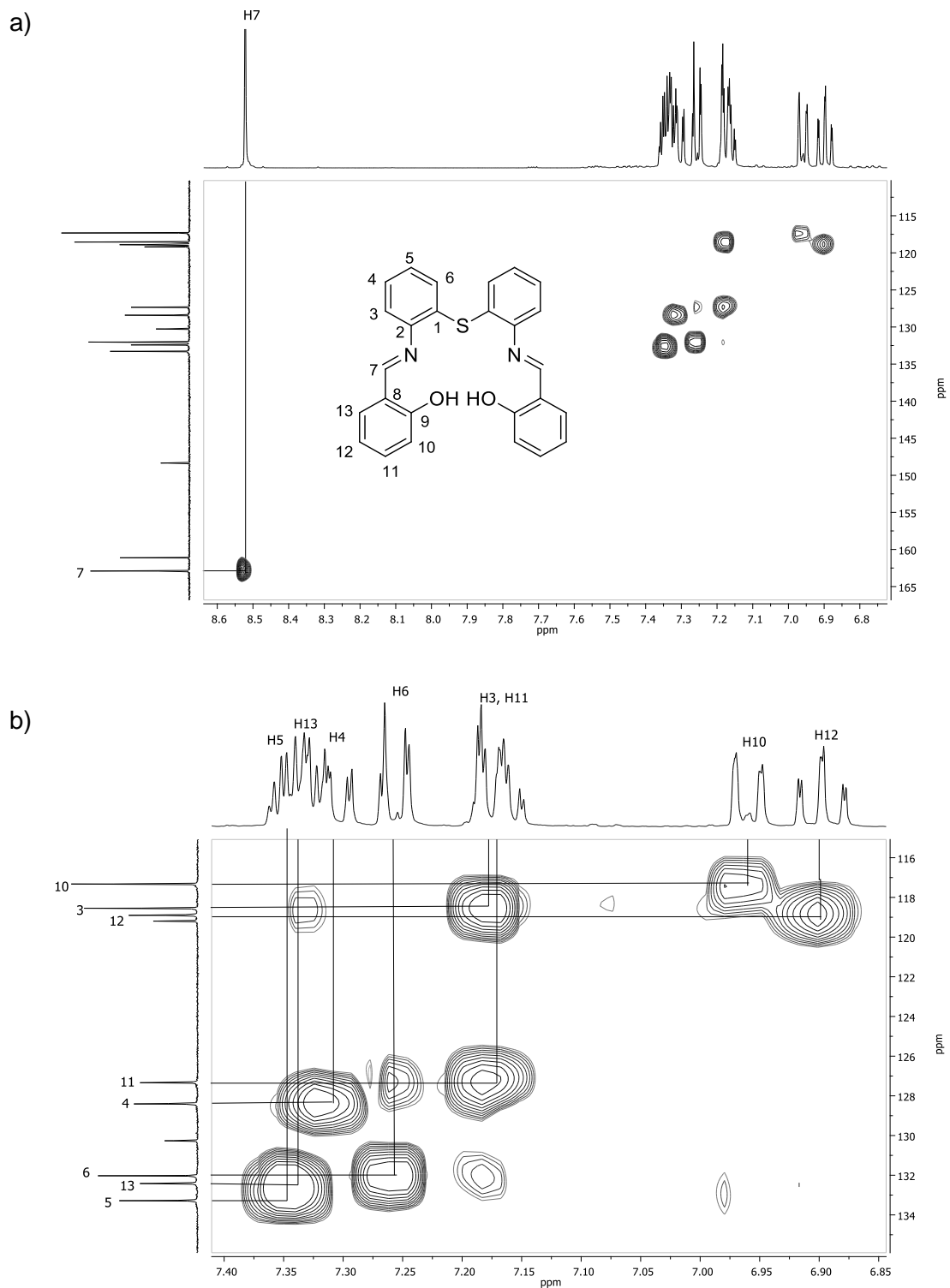
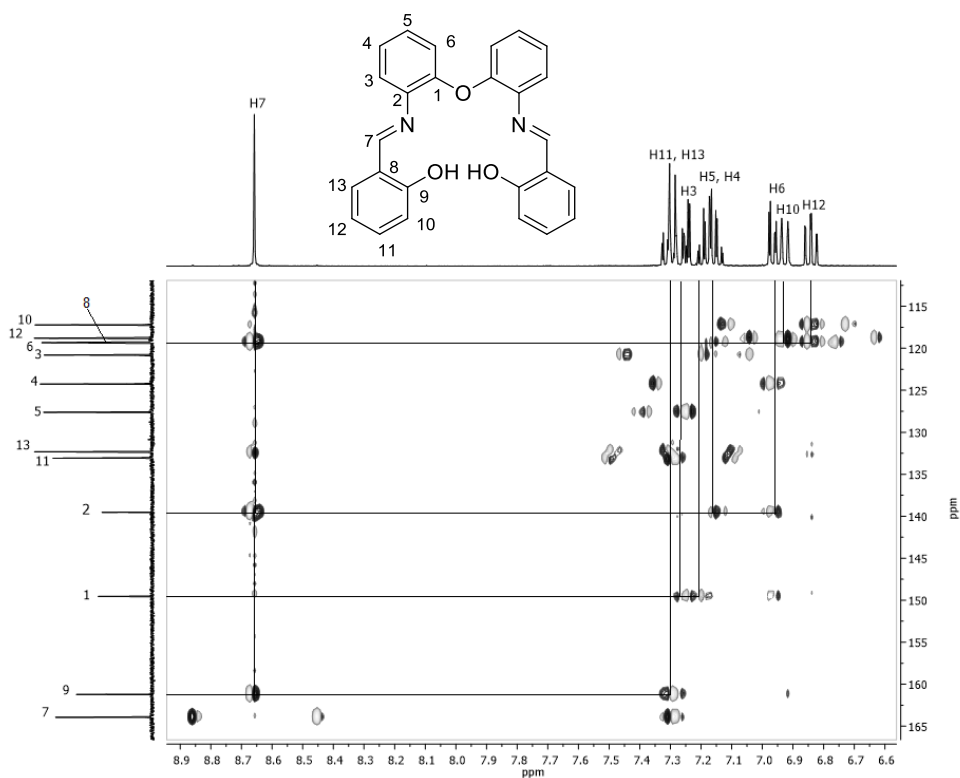
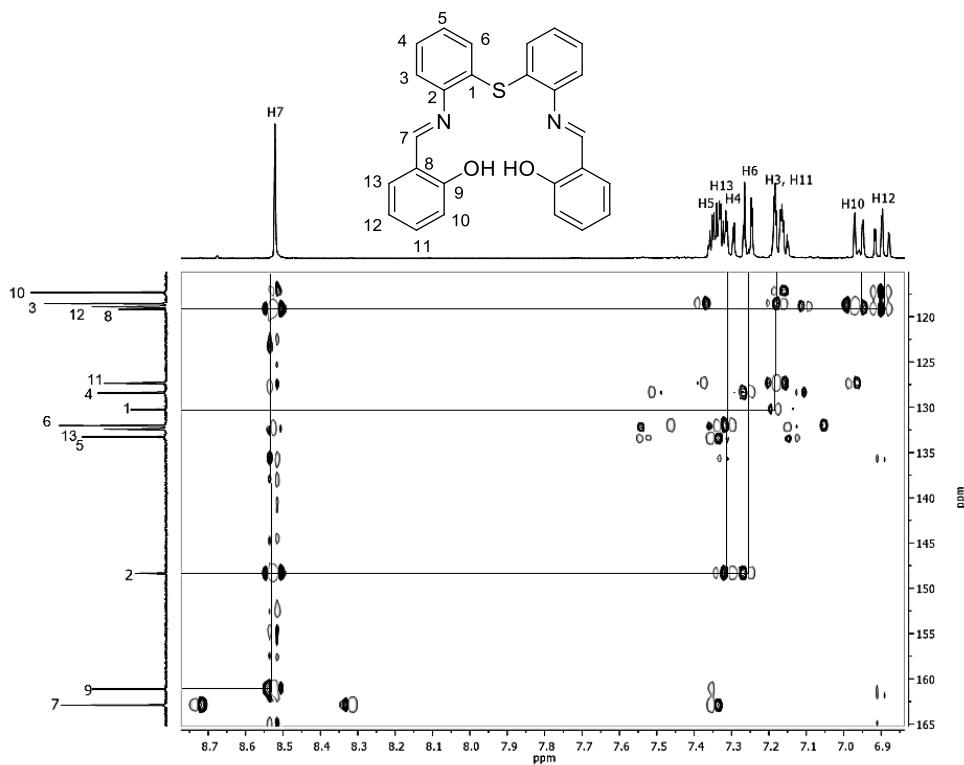


Figura 5.10. a) Espectro HSQC del compuesto **3a** en CDCl₃ a temperatura ambiente. b) Acercamiento en la zona de aromáticos en el espectro HSQC del compuesto **3a**.



Figura 5.12. Espectro HMBC del compuesto **3a** en CDCl₃ a temperatura ambiente.Figura 5.13. Espectro HMBC del compuesto **3b** en CDCl₃ a temperatura ambiente.

5.5 Difracción de rayos X de monocristal

5.5.1 Estructura molecular y cristalina de los compuestos **3a** y **3b**

En la tabla 5.1 se incluyen algunos datos seleccionados de distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros entre los planos 1 (que contiene a los átomos C1-C6) y 2 (que contiene a C14-C19) para **3a** y **3b**.

Tabla 5.1. Datos seleccionados de distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para **3a** y **3b**.

| | 3a (<i>D</i> = O) | 3b (<i>D</i> = S) |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>D</i> 1-C1 | 1.354(3) | 1.768(2) |
| <i>D</i> 1-C14 | 1.381(3) | 1.771(2) |
| N1-C7 | 1.280(3) | 1.268(3) |
| N2-C20 | 1.273(3) | 1.267(3) |
| C1- <i>D</i> -C14 | 114.98(18) | 105.13(11) |
| C7-N1-C2 | 122.4(2) | 122.3(2) |
| C20-N2-C15 | 123.1(2) | 122.3(2) |
| N1-C7-C8 | 123.6(2) | 122.9(3) |
| N2-C20-C21 | 122.2(2) | 122.2(2) |
| Ángulos entre los planos 1 y 2 | 84.58 | 77.90 |

Los datos cristalográficos obtenidos para los compuestos **3a** y **3b** se muestran en la tabla 5.2

Tabla 5.2. Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **3a** y **3b**.

| | 3a | 3b |
|--|---|---|
| Fórmula | C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃ | C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S |
| Peso molecular | 408.44 | 424.50 |
| Temperatura/K | 293(2) | 293(2) |
| Sistema cristalino | Triclínico | Triclínico |
| Grupo espacial | P-1 | P-1 |
| a/Å | 10.101(6) | 10.2613(5) |
| b/Å | 10.464(6) | 10.5841(4) |
| c/Å | 11.344(7) | 11.3669(6) |
| α/° | 68.00(8) | 70.218(4) |
| β/° | 68.07(10) | 67.814(5) |
| γ/° | 85.22(5) | 84.279(4) |
| Volumen/Å ³ | 1029.1(11) | 1075.09(9) |
| Z | 2 | 2 |
| ρ _{calc} (g/cm ³) | 1.318 | 1.311 |
| μ/mm ⁻¹ | 0.701 | 0.176 |
| F(000) | 428.0 | 444.0 |
| Radiación | CuKα (λ = 1.54184) | MoKα (λ = 0.71073) |
| Intervalo de 2θ para los datos colectados/° | 9.06 a 144.24 | 5.84 a 52.74 |
| Reflexiones colectadas | 32468 | 22455 |
| Reflexiones independientes | 4035 [R _{int} = 0.0630, R _{sigma} = 0.0220] | 4402 [R _{int} = 0.0545, R _{sigma} = 0.0489] |
| Data/restricciones /parámetros | 4035/2/360 | 4402/0/354 |
| Bondad de ajuste en F ² | 1.142 | 1.031 |
| R: [I] ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0690, wR ₂ = 0.1552 | R ₁ = 0.0537, wR ₂ = 0.1043 |
| R1: [todos los datos] | R ₁ = 0.0814, wR ₂ = 0.1768 | R ₁ = 0.1146, wR ₂ = 0.1298 |
| Máximos y mínimos de densidad electrónica/ e Å ⁻³ | 0.20/-0.27 | 0.17/-0.21 |

5.5.1.1 Estructura molecular y cristalina del compuesto **3a**

El compuesto **3a** cristalizó en el sistema triclinico en el grupo espacial P-1, a partir de la evaporación lenta de una solución de tolueno/CHCl₃. La estructura molecular de **3a** se muestra en la figura 5.14.

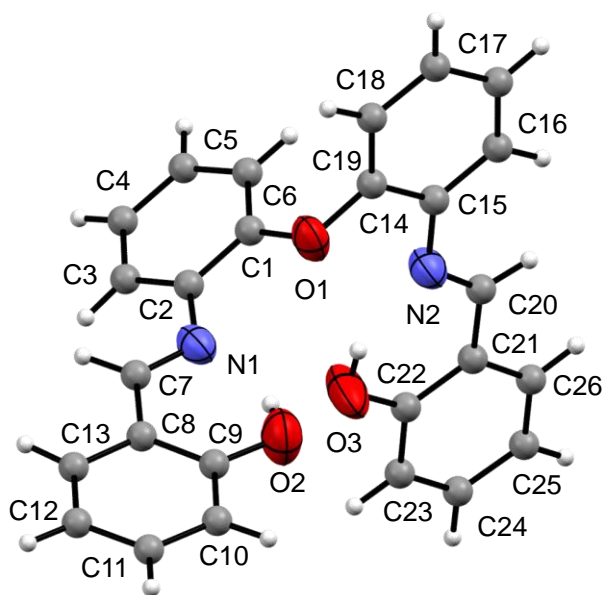


Figura 5.14. Representación ORTEP de la estructura molecular de **3a** con elipsoides al 40% de probabilidad

Los enlaces C=N mostraron distancias de 1.280 y 1.273 Å. En la estructura molecular se observaron puentes de hidrógeno intramoleculares del tipo O–H···N con distancias de 2.627 y 2.552 Å. El ángulo formado entre los planos de los anillos aromáticos es de 84.58°.

En la estructura cristalina de **3a** se observaron las interacciones intermoleculares que se muestran en la figura 5.15. La estructura crece de manera unidimensional entre los ejes *b* y *c* por medio de interacciones de puente de hidrógeno no convencionales; cada molécula forma dos puentes C_(imínico)–H···O(3) (2.643 Å) y C_(aromático)–H···O(3) (2.603 Å) y dos puentes C_(aromático)–H···O (2.485 Å) en la dirección contraria. También se observan interacciones entre los anillos aromáticos, del tipo

π - π desplazada a una distancia de 1.514 Å entre los centros de los anillos aromáticos involucrados; las distancias entre los centroides de los anillos aromáticos y C7 del otro anillo son de 3.397 Å, las cuales están por debajo del límite de 3.8 Å aceptado para estas interacciones.⁴¹

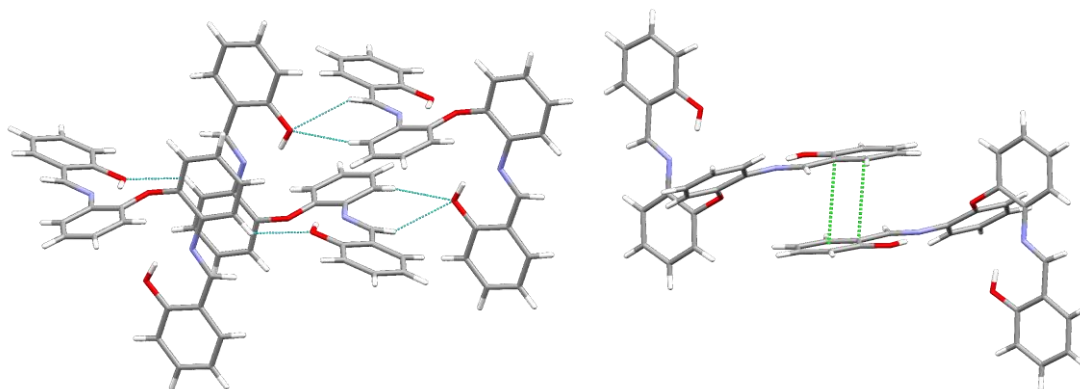


Figura 5.15. Interacciones presentes en la estructura cristalina de **3a**.

5.5.1.2 Estructura molecular y cristalina del compuesto **3b**

El compuesto **3b** cristalizó en el sistema triclinico en el grupo espacial P-1, a partir de la evaporación lenta de una solución de tolueno/ CHCl_3 . En la figura 5.16 se muestra un modelo de la estructura molecular obtenida por difracción de Rayos X de monocristal.

⁴¹ J. W. Steed y J. L. Atwood, "Supramolecular Chemistry", Wiley, (2009), 2a ed, p 35.

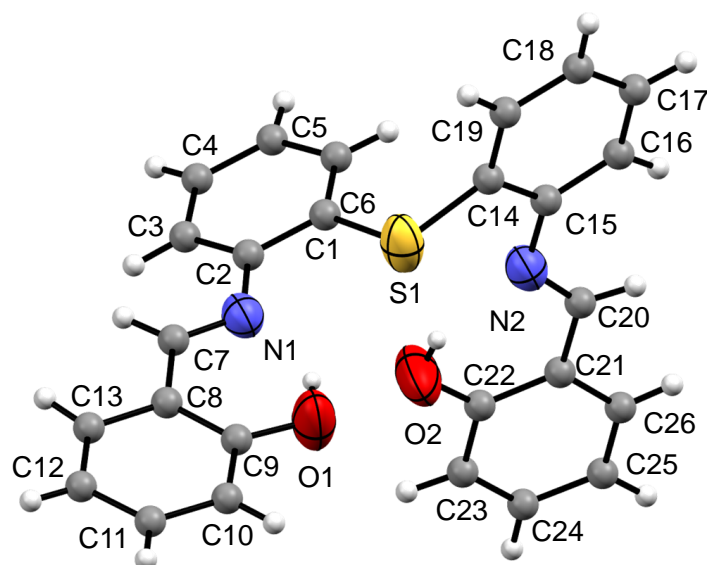


Figura 5.16. Representación ORTEP de la estructura molecular de **3b** con elipsoides al 40% de probabilidad.

Los enlaces C=N mostraron distancias de 1.268 y 1.267 Å. El ángulo formado por los planos de los anillos aromáticos C1-C6 y C14-C19 es de 77.90°.

En la estructura molecular de **3b** se observan contactos intramoleculares entre el hidrógeno del grupo fenolato y el nitrógeno imínico, ya que los pares de átomos de N(1), O(1) y N(12), O(2) están relativamente cerca, con una distancia que los separa de 2.62 Å la cual es mayor a la suma de los radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{N}, \text{O}) = 1.48 \text{ Å}$] pero significativamente menor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{\text{vdW}}(\text{N}, \text{O}) = 3.07 \text{ Å}$]; esto se atribuye a la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular.

En la celda unitaria del compuesto **3b** se observan interacciones de tipo puente de hidrógeno no convencionales formando cadenas unidimensionales. Como se observa en la figura 5.17 cada molécula de **3b** se encuentra aceptando y donando un puente de hidrógeno $\text{C}_{(\text{aromático})}\text{-H}\cdots\text{O}$ con una distancia de 2.586 Å, en una dirección, y en la dirección contraria acepta y dona un puente de hidrógeno $\text{C}_{(\text{imínico})}\text{-H}\cdots\text{O}$ con una distancia de 2.703 Å.

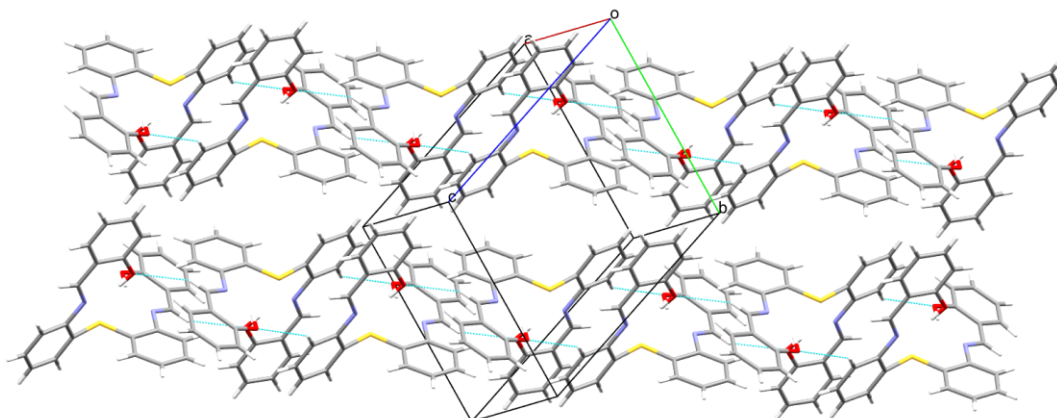


Figura 5.17. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **3b**.

5.5.2 Estructura molecular y cristalina de los complejos de Ni

Los complejos de níquel(II) sintetizados tienen la misma estructura molecular, mostrada de manera general en la figura 5.18. En estos complejos se tienen dos unidades de ligante y dos centros metálicos unidos por medio de los oxígenos del fragmento fenolato que actúan como puentes y coordinados por ambos nitrógenos del fragmento diimínico. En ellos se observa la formación de anillos de diez miembros en los que el átomo donador **D** se encuentra en una posición adecuada para formar una interacción transanular.

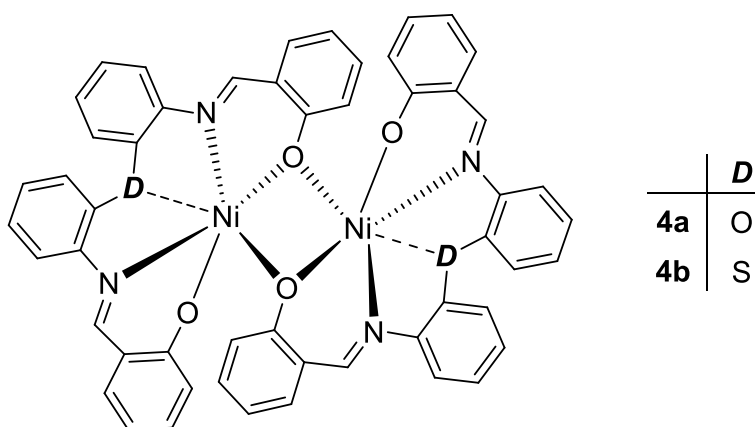


Figura 5.18 Representación de la estructura de los complejos **4a** y **4b**.

Los datos cristalográficos obtenidos a partir de los estudios de difracción de rayos X de los complejos **4a** y **4b** se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **4a** y **4b**.

| | 4a | 4b |
|--|---|--|
| Fórmula | C ₅₃ H ₄₂ N ₄ O ₈ Ni ₂ | C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₄ S ₂ Ni ₂ |
| Peso molecular | 979.96 | 962.08 |
| Temperatura/K | 293(2) | 100.15 |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | P2 ₁ /c | C2/c |
| a/Å | 16.5635(12) | 33.2791(7) |
| b/Å | 15.8492(11) | 16.0396(3) |
| c/Å | 18.4158(11) | 26.0680(5) |
| β/° | 108.384(7) | 127.6982(4) |
| Volumen/Å ³ | 4587.8(5) | 11009.9(4) |
| Z | 4 | 8 |
| ρ _{calc} (g/cm ³) | 1.415 | 1.219 |
| μ/mm ⁻¹ | 0.882 | 0.805 |
| F(000) | 2020.0 | 4160.0 |
| Radiación | MoKα (λ = 0.71073) | MoKα (λ = 0.71073) |
| Intervalo 2θ para los datos colectados/° | 5.78 a 52.74 | 3 a 54.9 |
| Reflexiones colectadas | 110868 | 12560 |
| Reflexiones independientes | 9377 [R _{int} = 0.2200, R _{sigma} = 0.1123] | 12560 [R _{int} = 0.0000, R _{sigma} = 0.0161] |
| Datos/restricciones/parámetros | 9377/44/630 | 12560/3/592 |
| Bondad de ajuste en F ² | 1.060 | 1.179 |
| R [$I \geq 2\sigma(I)$] | R ₁ = 0.0840, wR ₂ = 0.1381 | R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0976 |
| R1 [todos los datos] | R ₁ = 0.1487, wR ₂ = 0.1602 | R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.1018 |
| Máximos y mínimos de la densidad electrónica/e Å ⁻³ | 0.65/-0.48 | 0.35/-0.28 |

5.5.2.1 Estructura molecular y cristalina de 4a

El complejo **4a** cristalizó en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$, a partir de la evaporación lenta de una solución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ en proporción 1:1. Este complejo cristalizó junto con una molécula de agua y una de metanol desordenada. La estructura molecular del complejo **4a** se muestra en la figura 5.19.

En la tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Ni con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

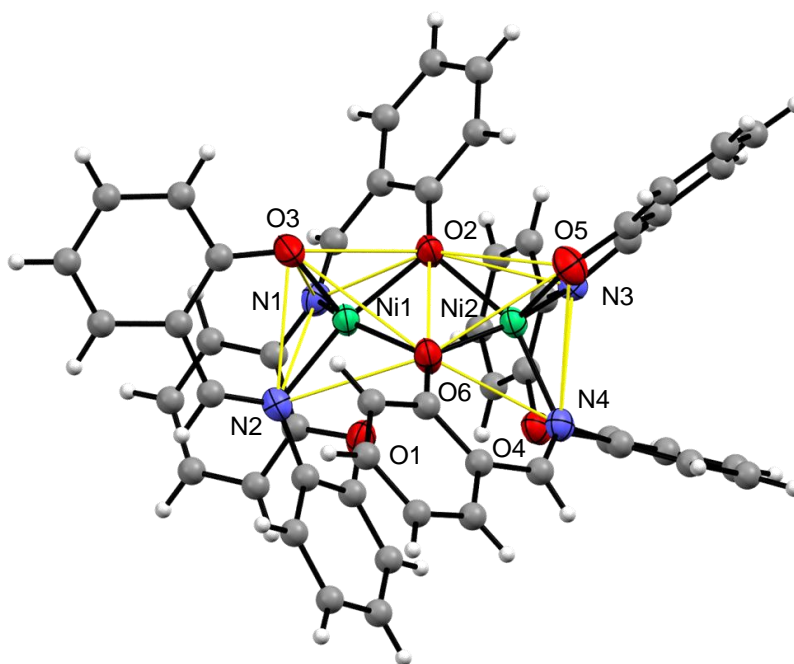


Figura 5.19. Representación ORTEP de la estructura molecular de **4a** con elipsoides al 40% de probabilidad. La molécula de agua y la de metanol desordenado se omiten para mayor claridad.

El complejo es dinuclear, con dos unidades de ligante en donde cada átomo de níquel se encuentra enlazado a un ligante por cuatro de sus átomos donadores: dos nitrógenos imínicos, dos oxígenos del grupo fenolato; estos átomos de Ni(II) además están coordinados a un oxígeno de la otra unidad de ligando que actúa como puente.

La geometría de los iones níquel es ligeramente diferente. La diferencia en las geometrías puede ser explicada considerando la existencia de una interacción no covalente transanular entre los iones níquel y el oxígeno del fragmento difeniléter O(1) y O(4). Las distancias observadas fueron de 3.062 Å O(1)–Ni(1) y de 2.734 Å O(4)–Ni(2); ambas distancias son mayores a la de la suma de sus radios covalentes ($\Sigma r_{\text{cov}} \text{Ni,O} = 1.93 \text{ Å}$) pero menores a la de la suma de sus radios de van der Waals ($\Sigma r_{\text{vW}} \text{Ni,O} = 3.15 \text{ Å}$) lo que indica que existe una interacción entre el oxígeno y el ion níquel. El orden de enlace (oe) calculado para ambas interacciones es 0.0253 para Ni(1) y 0.0735 para Ni(2).

Tabla 5.3. Valores de distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **4a**.

| | Distancia (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | Ángulos de enlace (°) |
|--------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| Ni1-O2 | 1.977(3) | O2-Ni1-O6 | 75.88(13) | O5-Ni2-O2 | 104.29(15) |
| Ni1-O3 | 1.937(3) | O2-Ni1-N1 | 88.22(15) | O5-Ni2-O6 | 94.91(14) |
| Ni1-O6 | 2.065(3) | O2-Ni1-N2 | 159.94(14) | O5-Ni2-N3 | 105.05(16) |
| Ni1-N1 | 2.054(4) | O3-Ni1-O2 | 102.45(15) | O5-Ni2-N4 | 92.18(16) |
| Ni1-N2 | 2.020(4) | O3-Ni1-O6 | 103.13(14) | O6-Ni2-O2 | 75.58(13) |
| Ni2-O2 | 2.070(3) | O3-Ni1-N1 | 99.86(15) | O6-Ni2-N3 | 86.15(15) |
| Ni2-O5 | 1.937(4) | O3-Ni1-N2 | 93.81(15) | O6-Ni2-N4 | 168.19(15) |
| Ni2-O6 | 1.986(3) | N1-Ni1-O6 | 154.34(14) | N3-Ni2-O2 | 146.51(15) |
| Ni2-N3 | 2.064(4) | N2-Ni1-O6 | 89.14(14) | N4-Ni2-O2 | 93.53(14) |
| Ni2-N4 | 2.025(4) | N2-Ni1-N1 | 100.62(16) | N4-Ni2-N3 | 101.12(16) |

Dado que las distancias Ni-O(1) y Ni-O(4) son cercanas a la suma de los radios de van der Waals estaría más acorde con una situación pentacoordinada; esto es apoyado por los resultados del cálculo del orden de enlace. Ahora bien, dado que ambos iones níquel se encuentran pentacoordinados, se calculó el parámetro τ (ver

sección 1.4.2) para conocer el grado de desplazamiento entre una geometría pc y una bpt. Los resultados señalan que:

Para Ni(1)

$$\tau = (159.89 - .30)/60$$

$$\tau = 0.093$$

Para Ni(2)

$$\tau = (168.34 - 146.50)/60$$

$$\tau = 0.36$$

Los valores obtenidos son cercanos a 0 indicando que las geometrías se acercan más hacia una pc con un 90% para Ni(1) y 64% para Ni(2).

Ambos átomos de níquel contienen en su esfera de coordinación un núcleo N_2O_3 , en una geometría que puede ser descrita como de pirámide cuadrada distorsionada, formada por los oxígenos O(3) y O(5) en los ápices de las pirámides, la base de ambas pirámides se encuentra integrada por dos nitrógenos imínicos, un oxígeno terminal y un oxígeno puente.

En la estructura cristalina de **4a** se observa que la celda cristalina (figura 5.20) contiene moléculas de agua y metanol formando puentes entre las moléculas de **4a** mediante interacciones del tipo $OH_{(agua)} \cdots O3$ y $OH_{(agua)} \cdots O5$ de una primer molécula de **4a** con distancias de 2.637 y 2.119 Å; en una segunda molécula $CH_{(aromático)} \cdots O_{(agua)}$ con una distancia de 2.546 Å; la molécula de agua muestra interacción con la molécula de metanol por medio de puentes $OH_{(metanol)} \cdots O_{(agua)}$ con una distancia de 2.308 Å, y a su vez la el metanol conecta a una tercer molécula de **4a** por un puente $CH_{(aromático)} \cdots O_{(metanol)}$ con una distancia de 2.645 Å. También se observaron diversas interacciones entre los anillos aromáticos de tipo $CH \cdots \pi$ del tipo borde-cara T inclinada, con distancias de 2.749 Å entre el hidrógeno aromático y el centroide del anillo que participa en la interacción y un ángulo entre los planos de los anillos aromáticos de 57.71°, como se muestra en la figura 5.21.

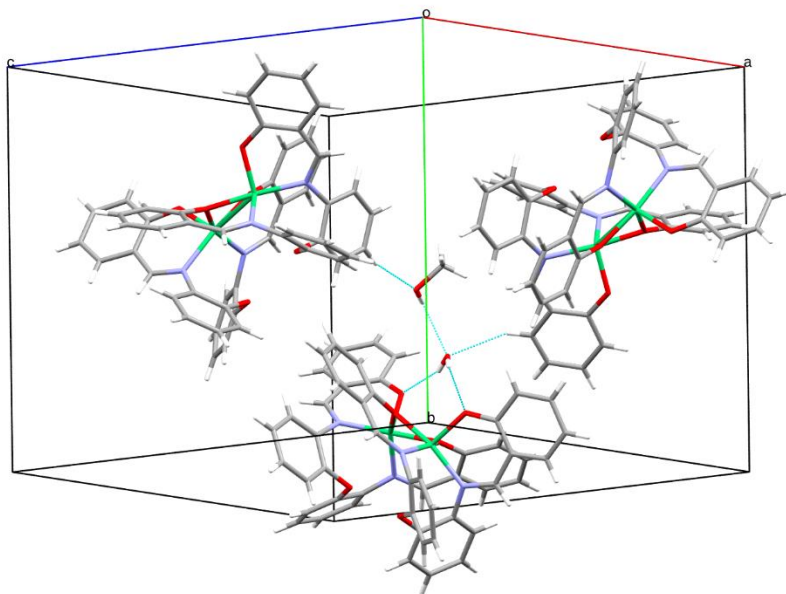


Figura 5.20. Interacciones de puente de hidrógeno encontradas en la celda cristalina de **4a**.

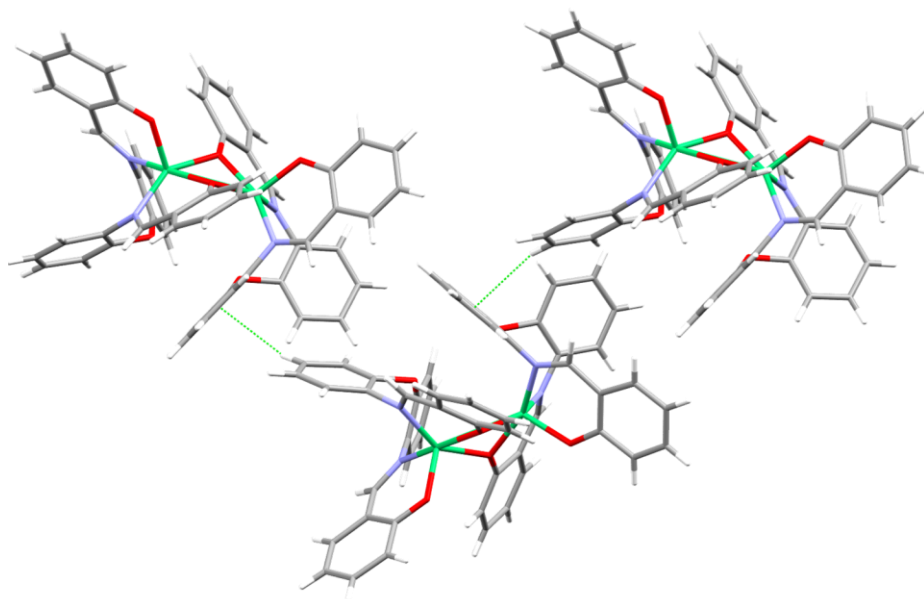


Figura 5.21. Interacciones CH... π tipo T inclinada del compuesto **4a**.

5.5.2.2 Estructura molecular y cristalina de **4b**

El complejo **4b** cristalizó en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $C2/c$, a partir de la evaporación lenta de una solución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ en proporción 1:1. Este complejo cristalizó junto con una molécula de agua. En la tabla 5.4 se muestran las distancias de enlace y ángulos de enlace en torno a los centros metálicos. La estructura del complejo **4b** se muestra en la figura 5.20.

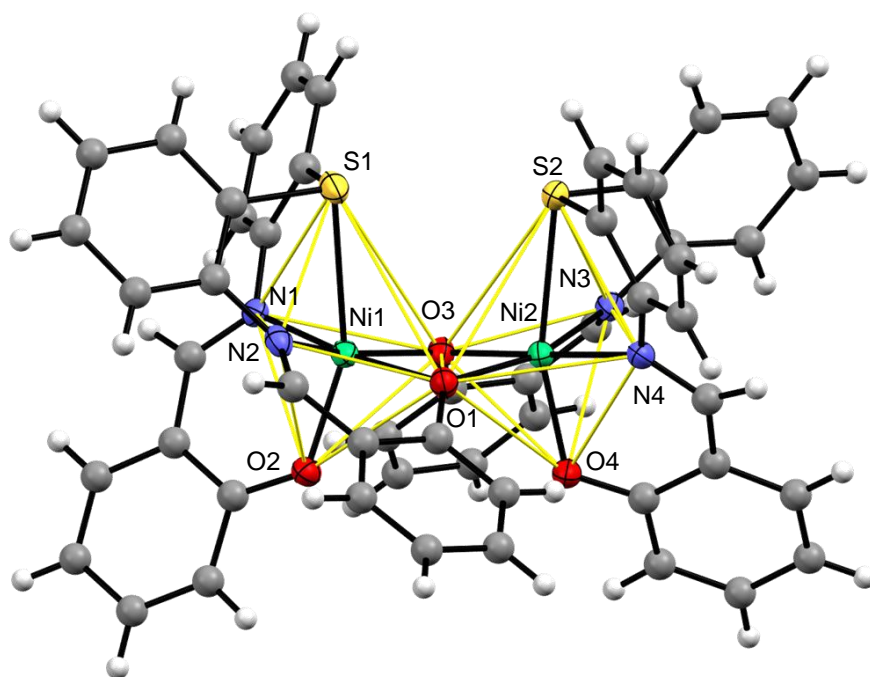


Figura 5.22. Representación ORTEP de la estructura molecular de **4b** con elipsoides al 40% de probabilidad. La molécula de agua se omitió por claridad.

El complejo **4b** es dinuclear, en el que dos unidades de ligante se conectan a través de dos puentes fenolato $\text{Ni}(1)\text{-O}(1)\text{-Ni}(2)$ y $\text{Ni}(1)\text{-O}(3)\text{-Ni}(2)$. Los átomos donadores azufre se encuentran a una distancia $\text{S}\cdots\text{Ni}$ de 2.625 y 2.68 Å, el orden de enlace (oe) calculado para esta interacción es de 0.2685 y 0.2188 para $\text{Ni}(1)$ y $\text{Ni}(2)$, respectivamente. Estos valores tienen un orden de magnitud por encima de los observados en el complejo **4a**, lo cual sugiere que el NC de los centros metálicos

en **4b** es mayor. Del cálculo de regresión lineal entre una geometría con NC de cinco (en donde se propone una geometría pc) y una de 6 se obtuvieron los valores de 76 y 78 % indicando que ambos iones níquel se encuentran más cerca de una geometría hexacoordinada que se puede describir como octaédrica distorsionada, formada por dos nitrógenos imínicos, un oxígeno terminal y un oxígeno puente el cual proviene de la otra unidad del ligante, mientras que en las posiciones axiales se coordina un azufre y un oxígeno terminal. De la suma de los ángulos obtenidos se realizó el cálculo de la distorsión de una geometría octaédrica ideal, obteniendo 98 y 97%, respectivamente para Ni(1) y Ni(2).

Tabla 5.4. Valores de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el compuesto **4b**.

| Distancia (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | Ángulos de enlace (°) | |
|---------------|------------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Ni1-S1 | 2.6252(4) | O2-Ni1-S1 | 162.89(3) | O1-Ni2-S2 | 98.84(3) |
| Ni1-O2 | 1.9955(10) | O2-Ni1-O1 | 91.56(4) | O1-Ni2-N3 | 161.33(4) |
| Ni1-O1 | 2.0341(9) | O2-Ni1-O3 | 95.65(4) | O3-Ni2-S2 | 100.02(3) |
| Ni1-O3 | 2.0485(10) | O2-Ni1-N2 | 89.25(4) | O3-Ni2-O1 | 78.72(4) |
| Ni1-N2 | 2.0447(12) | O2-Ni1-N1 | 93.67(5) | O3-Ni2-N3 | 85.52(4) |
| Ni1-N1 | 2.0313(12) | O1-Ni1-S1 | 102.04(3) | O3-Ni2-N4 | 172.05(4) |
| Ni2-S2 | 2.6881(4) | O1-Ni1-O3 | 78.69(4) | O4-Ni2-S2 | 158.20(3) |
| Ni2-O1 | 2.0540(10) | O1-Ni1-N2 | 179.17(5) | O4-Ni2-O1 | 99.67(4) |
| Ni2-O3 | 2.0272(10) | O3-Ni1-S1 | 97.15(3) | O4-Ni2-O3 | 94.82(4) |
| Ni2-O4 | 1.9870(10) | N2-Ni1-S1 | 77.12(3) | O4-Ni2-N3 | 91.52(4) |
| Ni2-N3 | 2.0589(12) | N2-Ni1-O3 | 101.42(4) | O4-Ni2-N4 | 91.12(4) |
| Ni2-N4 | 2.0518(12) | N1-Ni1-S1 | 76.99(3) | N3-Ni2-S2 | 73.95(4) |
| | | N1-Ni1-O1 | 86.78(4) | N4-Ni2-S2 | 75.83(3) |
| | | N1-Ni1-O3 | 162.92(4) | N4-Ni2-O1 | 95.08(4) |
| | | N1-Ni1-N2 | 92.97(5) | N4-Ni2-N3 | 99.62(5) |

En la estructura cristalina de **4b** se observaron principalmente interacciones entre los anillos aromáticos de una molécula con anillos aromáticos vecinos de otras moléculas (figura 5.21). Estas interacciones $\pi \cdots \pi$ son del tipo T inclinada; las distancias $\text{CH} \cdots \pi$ encontradas se encuentran entre 2.726 y 3.526 Å, mientras que

las distancias entre los centroides de los anillos aromáticos se encuentran entre 4.865 y 5.863 Å, las cuales son un poco mayores a las distancias comúnmente aceptadas para estas interacciones (5.0 Å).⁴² Los ángulos entre los anillos aromáticos involucrados se encuentran alrededor de los 60°.

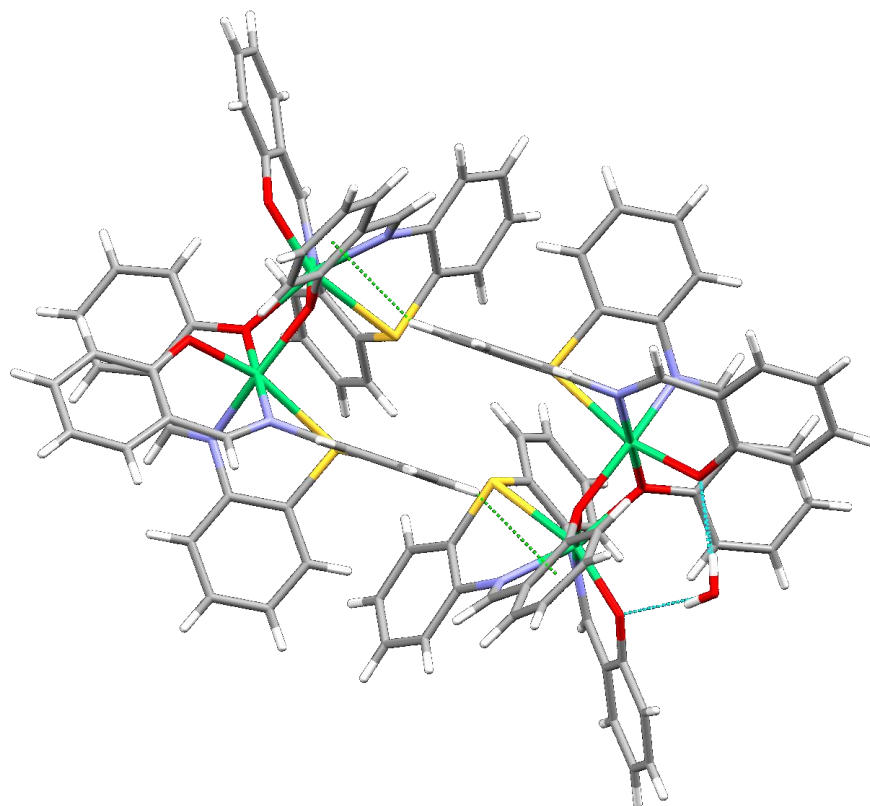


Figura 5.21. Interacciones CH... π en la estructura cristalina de **4b**.

⁴² E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector, "The importance of Pi-interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering", Wiley, (2012), p. 112.

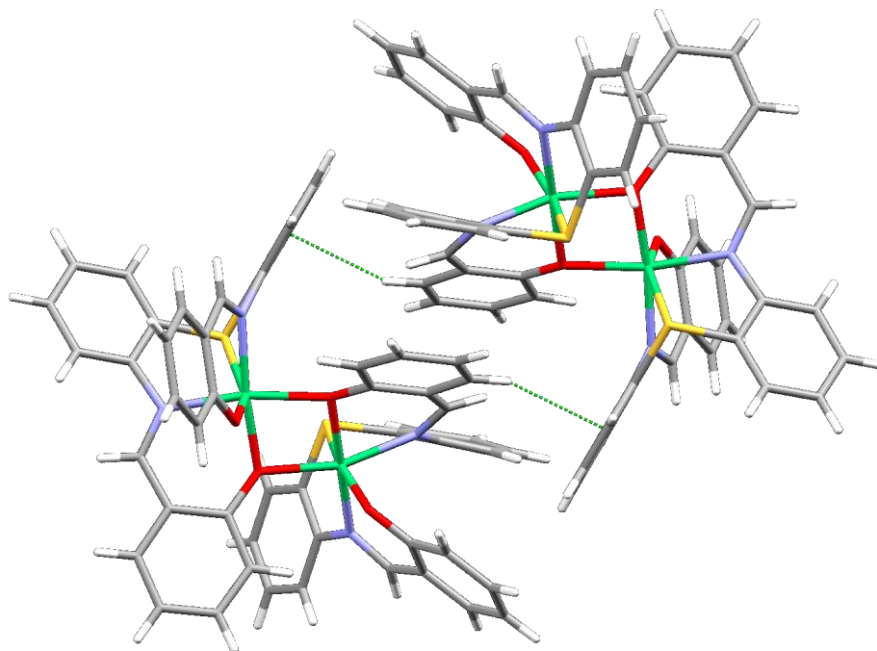


Figura 5.22. Interacciones CH... π en la estructura cristalina de **4b**.

5.5.3 Estructura molecular y cristalina de los complejos de Cu(II)

A partir de los ligantes **3a** y **3b** se sintetizaron los complejos de Cu(II) **5a** y **5b**. Su estructura se obtuvo mediante estudios de difracción de rayos X; los datos cristalográficos obtenidos para ambos compuestos se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **5a** y **5b**.

| | 5a | 5b |
|--|---|--|
| Fórmula | C ₅₄ N ₄ O ₈ Cu ₂ H ₄₄ | C ₃₀ H ₂₉ N ₂ O ₆ SCu _{1.5} |
| Peso molecular | 1004.01 | 640.92 |
| Temperatura/K | 293(2) | 293(2) |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | C2/c | P2 ₁ /n |
| a/Å | 22.1987(7) | 13.8705(3) |
| b/Å | 19.0186(5) | 13.0068(2) |
| c/Å | 21.5651(6) | 16.3196(3) |
| β/° | 99.900(3) | 97.245(2) |
| Volumen/Å ³ | 8969.0(4) | 2920.72(10) |
| Z | 8 | 4 |
| ρ _{calc} (g/cm ³) | 1.487 | 1.458 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.690 | 2.473 |
| F(000) | 4144.0 | 1322.0 |
| Radiación | CuKα (λ = 1.54184) | CuKα (λ = 1.54184) |
| Rango de 2θ para los datos colectados/° | 6.158 a 149.008 | 7.89 a 148.376 |
| Reflexiones colectadas | 31387 | 28428 |
| Reflexiones independientes | 9151 [R _{int} = 0.0270, R _{sigma} = 0.0230] | 5839 [R _{int} = 0.0591, R _{sigma} = 0.0324] |
| Datos/restricciones/parámetros | 9151/0/620 | 5839/0/372 |
| Bondad de ajuste en F ² | 1.028 | 1.045 |
| R [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0413, wR ₂ = 0.1165 | R ₁ = 0.0673, wR ₂ = 0.1912 |
| R1 [todos los datos] | R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1249 | R ₁ = 0.0825, wR ₂ = 0.2061 |
| Máximos y mínimos de densidad electrónica/ e Å ⁻³ | 0.40/-0.53 | 1.44/-0.51 |

5.5.3.1 Estructura molecular y cristalina de 5a

El complejo **5a** cristalizó en el sistema monoclínico, en el grupo espacial C2/c a partir de la evaporación lenta de una solución de CH₂Cl₂/MeOH. Este complejo cristalizó junto con dos moléculas de metanol, además de que muestra dos moléculas cristalográficamente independientes; las estructuras se muestran en la

figura 5.22 y en la tabla 5.6 se muestran las distancias de enlace y ángulos de enlace en torno a los centros metálicos.

Tabla 5.6. Valores de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el compuesto **5a**.

| | Distancia (Å) | | Ángulos de enlace (°) |
|---------------------|---------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Cu1-O2 | 1.9228(15) | O2-Cu1-O3 ¹ | 126.57(8) |
| Cu1-O3 ¹ | 1.9379(16) | O2-Cu1-N1 | 95.26(7) |
| Cu1-N1 | 1.9778(17) | O2-Cu1-N2 ¹ | 95.76(7) |
| Cu1-N2 ¹ | 1.9825(17) | O3 ¹ -Cu1-N1 | 96.69(7) |
| Cu2-O5 ¹ | 1.9025(16) | O3 ¹ -Cu1-N2 ¹ | 95.18(7) |
| Cu2-O5 ¹ | 1.9025(16) | N1-Cu1-N2 ¹ | 154.38(8) |
| Cu2-N3 | 1.9568(18) | O5 ¹ -Cu2-O5 | 139.03(11) |
| Cu2-O6 | 1.9029(16) | O5-Cu2-N3 ¹ | 95.98(7) |
| Cu2-O6 ¹ | 1.9030(16) | O5-Cu2-N3 | 95.90(7) |
| Cu2-N4 | 1.9509(18) | O5 ¹ -Cu2-N3 | 95.97(7) |
| Cu2-N4 ¹ | 1.9510(18) | O5 ¹ -Cu2-N3 | 95.90(7) |
| | | N3-Cu2-N3 ¹ | 145.60(11) |
| | | O6-Cu3-O6 ¹ | 138.96(11) |
| | | O6-Cu3-N4 ¹ | 95.65(8) |
| | | O6 ¹ -Cu3-N4 ¹ | 95.65(8) |
| | | O6 ¹ -Cu3-N4 | 96.19(7) |
| | | O6-Cu3-N4 ¹ | 96.19(7) |
| | | N4-Cu3-N4 ¹ | 145.76(11) |

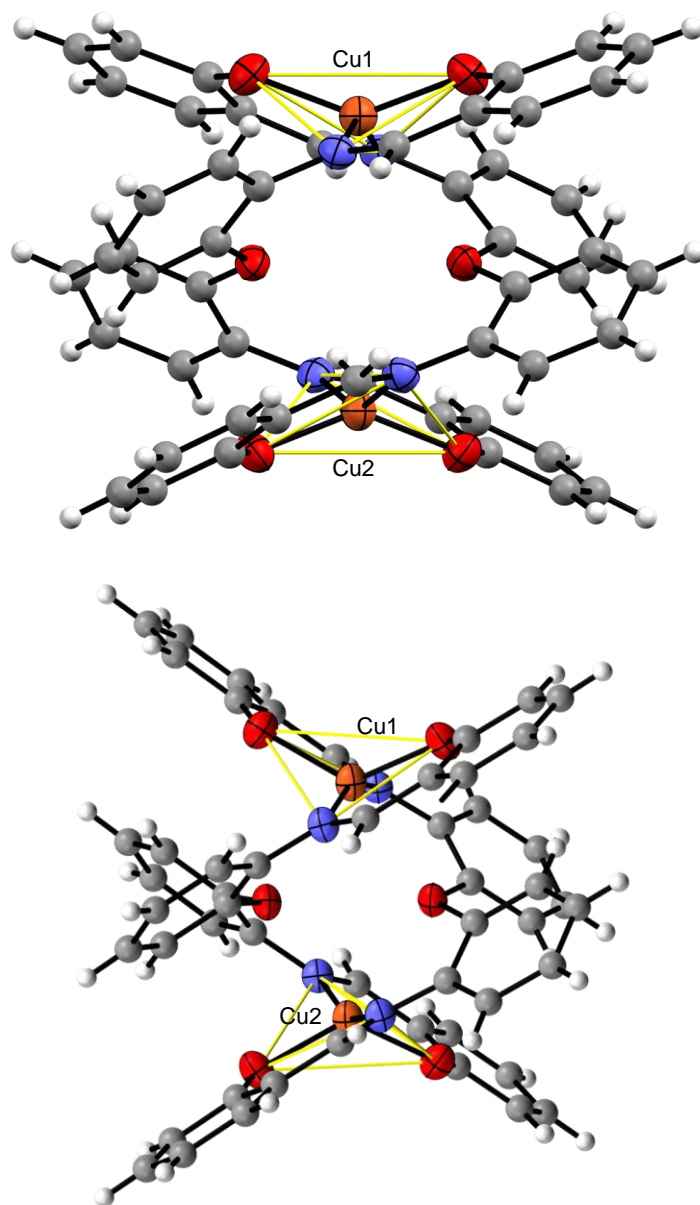


Figura 5.22. Representación ORTEP de la estructura molecular de **5a** con elipsoides al 40% de probabilidad

El complejo **5a** presenta dos centros metálicos coordinados por dos unidades de ligante con un núcleo donador N_2O_2 , integrado por un nitrógeno imínico y un oxígeno del grupo fenolato de una unidad de ligante y nitrógeno imínico y un oxígeno del grupo fenolato pertenecientes al otro ligante, formando un arreglo tipo hélice.

Las dos moléculas cristalográficamente independientes muestran una conformación diferente ocasionada por la interacción entre los centros metálicos y los oxígenos del fragmento difeniléter; ambas estructuras presentan distancias que se encuentran en el intervalo para ser consideradas como interacciones, debido a que se encuentran por debajo del valor de la suma de los radios de van der Waals $\sum r_{vw}$ (Cu-O)= 2.95 Å. En el primer confórmero las distancias Cu-O encontradas son de 2.643 y 2.695 Å y un orden de enlace calculado de 0.189 y 0.159 mientras que en el segundo confórmero las distancias encontradas son de 2.925 y 2.911 Å, con un orden de enlace de 0.075 y 0.079, respectivamente. La interacción ligeramente más fuerte en el primer confórmero con respecto al segundo confórmero provoca que la distancia entre los iones cobre se acorte de 4.399 a 4.736 Å.

En la estructura de **5a** se observa un arreglo lineal a lo largo del eje *b* creado por interacciones entre los anillos aromáticos tipo borde-cara T con distancias $CH_{(aromático)} \cdots \pi$ con de 2.907 y 2.868 Å (figura 5.23). También se observan puentes de hidrógeno en los que participan las moléculas de metanol a lo largo del eje *b* con distancias de 1.961 y 2.646 Å (figura 5.24).

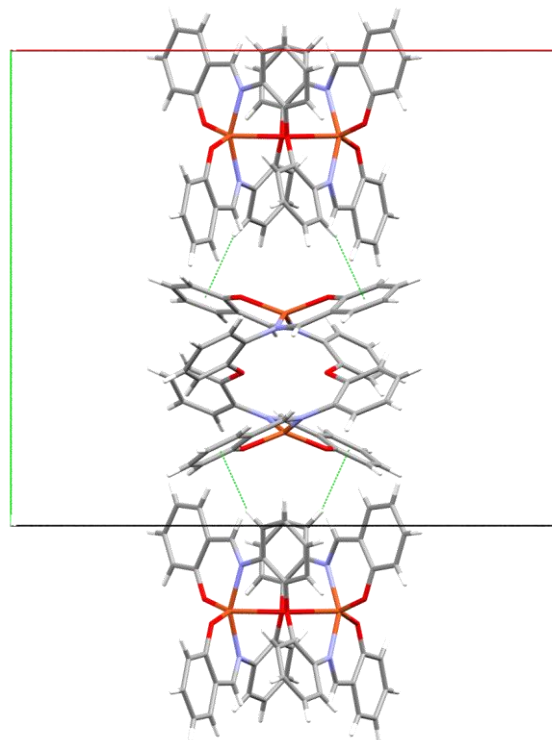


Figura 5.23. Interacciones CH... π a lo largo del eje *b* en la estructura cristalina de **5a**.

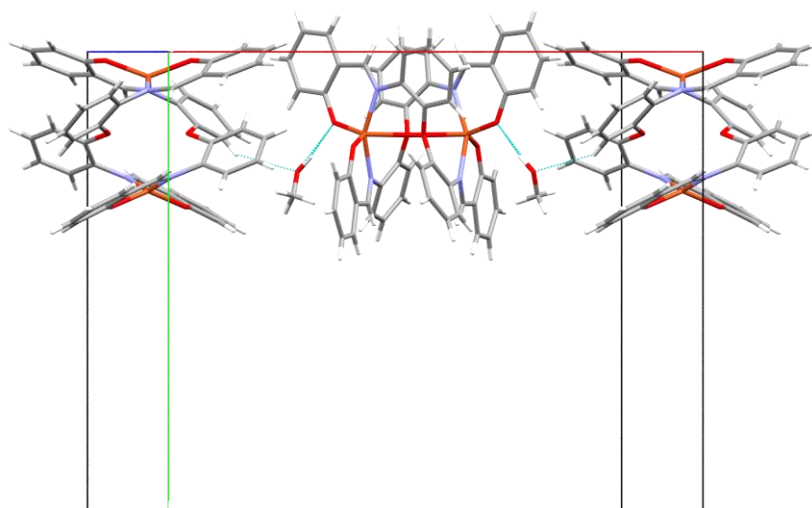


Figura 5.24. Interacciones de puente de hidrógeno a lo largo del eje *a* en la estructura cristalina de **5a**.

5.5.3.2 Estructura molecular y cristalina de **5b**

El complejo **5b** cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$, a partir de la evaporación lenta de una solución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ en proporción 1:1. Este complejo cristalizó junto con dos moléculas de metanol. La estructura de **5b** se muestra en la figura 5.25 y en la tabla 5.7 se muestran las distancias de enlace y ángulos de enlace en torno a los centros metálicos.

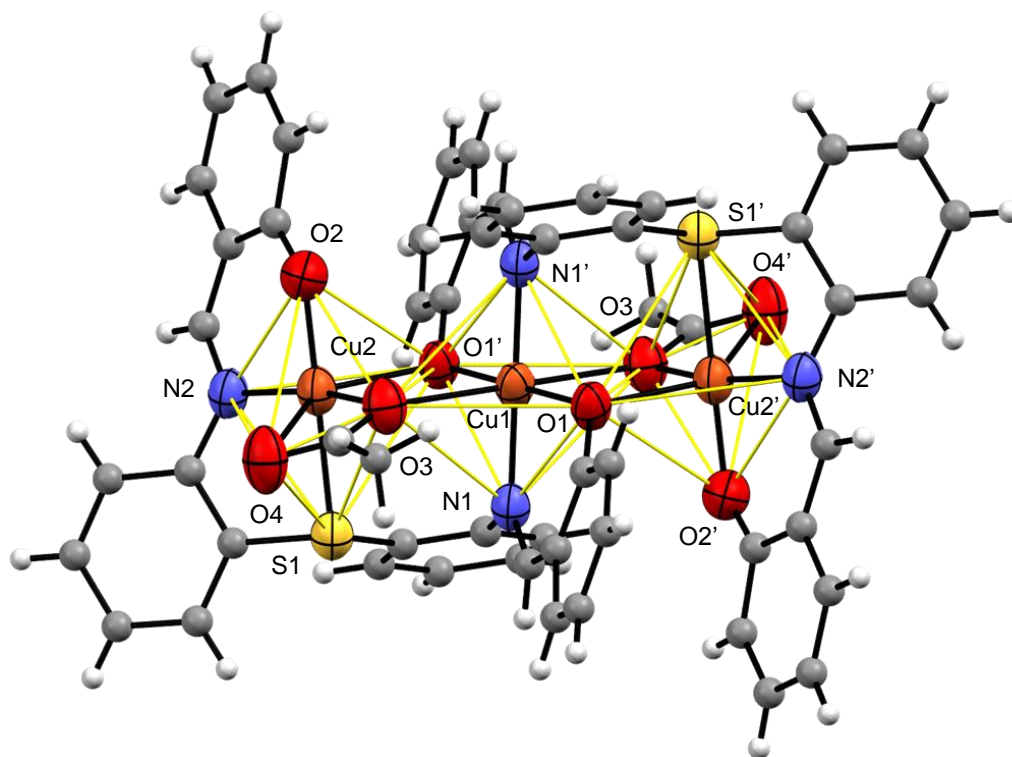


Figura 5.25. Representación ORTEP de la estructura molecular de **5b** con elipsoides al 40% de probabilidad. Las moléculas de metanol se omitieron para mayor claridad.

Tabla 5.7. Valores de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el compuesto **5b**.

| Distancia (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|---------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| Cu1-O1 ¹ | 1.904(2) | O1 ¹ -Cu1-O1 | 180.0 |
| Cu1-O1 | 1.904(2) | O1-Cu1-N1 | 90.51(12) |
| Cu1-N1 | 2.008(3) | O1-Cu1-N1 ¹ | 89.49(12) |
| Cu1N1 ¹ | 2.008(3) | O1 ¹ -Cu1-N1 | 89.49(12) |
| Cu2-S1 | 2.4052(11) | O1 ¹ -Cu1-N1 ¹ | 90.51(12) |
| Cu2-O1 ¹ | 2.374(3) | N1 ¹ -Cu1-N1 | 180.0 |
| Cu2-O2 | 1.909(3) | O1 ¹ -Cu2-S1 | 88.57(7) |
| Cu2-O3 | 1.962(3) | O2-Cu2-S1 | 179.52(10) |
| Cu2-N2 | 1.940(3) | O2-Cu2-O1 ¹ | 91.66(12) |
| | | O2-Cu2-O3 | 90.39(14) |
| | | O2-Cu2-N2 | 94.79(14) |
| | | O3-Cu2-S1 | 90.03(10) |
| | | O3-Cu2-O1 ¹ | 89.54(10) |
| | | N2-Cu2-S1 | 84.74(10) |
| | | N2-Cu2-O1 ¹ | 105.06(11) |

El complejo **5b** es trinuclear y contiene dos unidades del ligante en un arreglo centrosimétrico; los tres iones Cu(II) se encuentran en un arreglo lineal y el centro de inversión se encuentra en el átomo Cu(1). Los iones Cu se encuentran unidos por dos puentes con el oxígeno de fenolato del ligante y dos puentes carboxilato tipo $\mu^2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ del acetato.⁴³

Hay dos tipos de iones Cu(II) y ambos se encuentran hexacoordinados. El átomo Cu(1) contiene al núcleo donador N_2O_4 en una geometría octaédrica prácticamente ideal ya que la suma de los ángulos en torno al centro metálico es de 1620° ; en las posiciones pseudo-ecuatoriales se encuentran los átomos N(1) y N(1)' con distancias de 2.008 Å y los oxígenos puente O(1) y O(1)' del fragmento fenolato, con distancias de 1.904 Å. En las posiciones axiales se encuentran los oxígenos del acetato O(3) y O(3)' con una distancia de 2.575 Å, la cual es mayor a la suma de los radio

⁴³ Y-Z. Zheng, Z. Zheng, X-M. Chen. *Coordination Chemistry Review*. (2014), 3, 258-259.

covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Cu-O})=2.13$, $\sum r_{\text{ww}}(\text{Cu-O})=2.95 \text{ \AA}$] por lo que se considera una interacción no covalente. El átomo Cu(2) contiene al núcleo donador NSO_4 en una geometría octaédrica; en las posiciones ecuatoriales se encuentran los átomos de S(1), N(2), un oxígeno terminal del grupo fenolato O(2) y el oxígeno que actúa como puente del fragmento acetato O(3). En las posiciones axiales se encuentran enlazados un oxígeno puente del grupo fenolato del otro ligante y un oxígeno del fragmento acetato O(4) con una distancia de 2.610 \AA . El ángulo de mordida del acetato que actúa como ligante bidentado es 55.41° formando un ciclo de cuatro miembros con el ion metálico. De la suma de los ángulos en torno al centro metálico se obtuvo que la geometría es un 97 % cercana a la ideal. Los ángulos entre los puentes Cu-O_(fenolato)-Cu y Cu-O_(acetato)-Cu son 96.41 y 88.79° similares a los previamente encontrados. La distancia entre los centros metálicos es de 3.205 \AA .

La estructura cristalina de **5b** muestra interacciones puente de hidrógeno no convencionales tipo $\text{CH}_{(\text{aromático})}\cdots\text{O}$ a lo largo del eje *a* con distancias de $\text{CH}(17)\cdots\text{O}(2)$ 2.652 \AA (figura 5.26). También se observaron interacciones de puente de hidrógeno perpendiculares al eje *a*, que pasa entre los ejes *b* y *c*, de tipo $\text{CH}_{(\text{aromático})}\cdots\text{O}$ con distancias de 2.713 \AA , además de aquellas en donde participan las moléculas de metanol con distancias $\text{CH}_{(\text{imínico})}\cdots\text{O}_{(\text{MeOH})}$ de 2.385 \AA (figura 5.27).

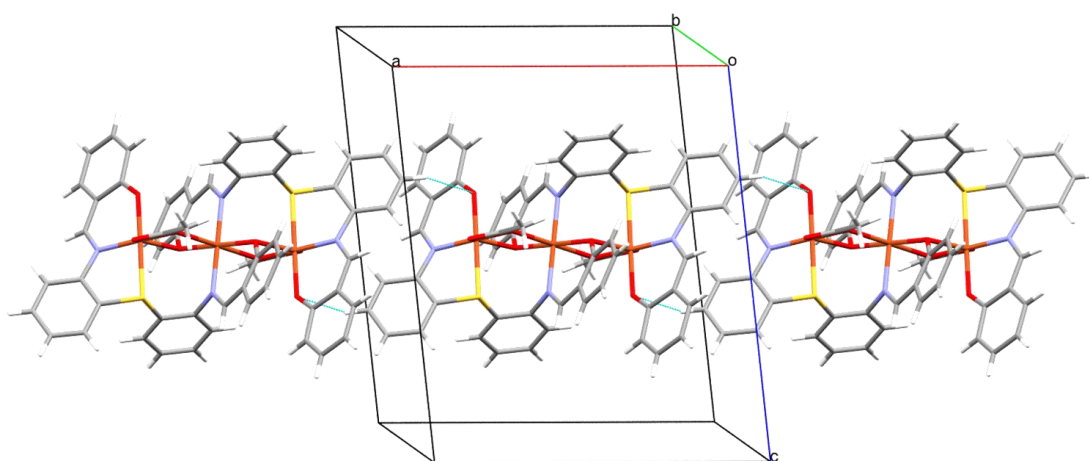


Figura 5.26. Interacciones de puente de hidrogeno $\text{CH}\cdots\text{O}$ a lo largo del eje *a*, del compuesto **5b**.

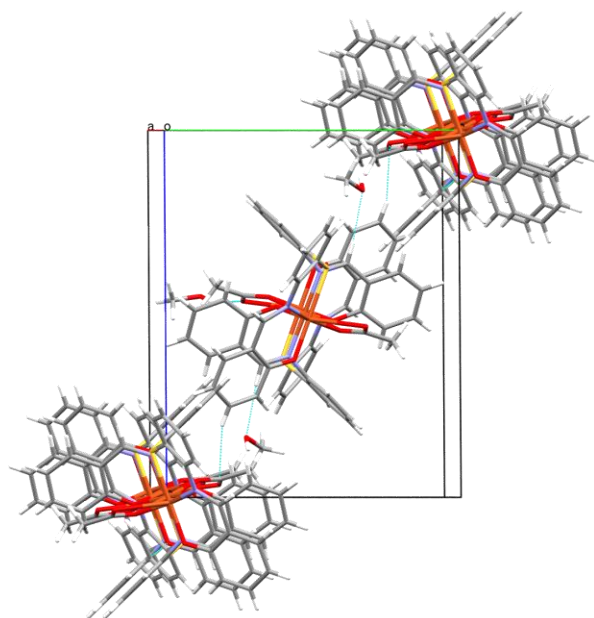


Figura 5.27. Puentes de hidrógeno $\text{CH}_{(\text{aromático})}\cdots\text{O}$ y $\text{CH}_{(\text{imínico})}\cdots\text{O}(\text{MeOH})$ perpendiculares al eje a , que pasa entre los ejes b y c , del compuesto **5b**.

6. Conclusiones

Se estableció una ruta de síntesis para la obtención de los ligantes polidentados **3a** y **3b** con fórmula general $D\{C_6H_4N=C(H)C_6H_4OH\}_2$ en donde $D = O, S$.

Los estudios realizados de espectroscopía vibracional IR, en disolución por RMN de 1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, así como difracción de rayos X de monocristal de los ligantes **3a** y **3b** mostraron que ambos compuestos presentan estructura similar, en la que la colocación de los átomos donadores favorece el comportamiento polidentado.

Fue posible formar los complejos de coordinación **4a**, **4b**, **5a** y **5b** con los ligantes **3a** y **3b** por medio de reacciones con acetato de níquel y acetato de cobre.

Los ligantes **3a** y **3b** forman complejos polinucleares al coordinarse hacia Ni(II) y Cu(II) bajo las condiciones experimentales utilizadas, esto debido a la flexibilidad, número de átomos donadores y tamaño de los ligantes. Sus estructuras fueron confirmadas por difracción de rayos X de monocristal.

Ambos complejos de Ni(II) (**4a** y **4b**) son dinucleares, formados por la coordinación de dos unidades de ligante por medio de los nitrógenos imínicos y los oxígenos del fragmento fenolato actuando como puente entre los metales, además de la interacción del átomo D .

En el caso de **4a** ($D = O$) los iones Ni(II) se encuentran pentacoordinados en una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Para **4b** ($D = S$) los iones Ni(II) se encuentran hexacoordinados en una geometría octaédrica distorsionada. La diferencia de geometrías se debe a la naturaleza del átomo de azufre, que permite una interacción $S \cdots Ni$ más favorecida con respecto a la interacción $O \cdots Ni$.

Los complejos de Cu(II) **5a** y **5b** mostraron gran diferencia en sus estructuras. **5a** es un complejo dinuclear y **5b** es trinuclear, en ambos compuestos participan dos unidades de ligante **3a** o **3b**, pero se puede notar una interacción más marcada del átomo donador D en **3b** ($D = S$) propiciando la unión de tres centros metálicos.