



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

Síntesis y caracterización estructural de compuestos metálicos de Sn(IV), Rh(III), Ir(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) conteniendo ligantes polidentados con un núcleo donador $[DN_2O_x]$ (D = O, S; x = 0, 2). Un estudio experimental y teórico.

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN QUÍMICA

Presenta:

Q. Jovana Pérez Pérez

Asesor:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Deen

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
 P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el Comité Revisor asignado a la alumna, Q. Jovana Pérez Pérez, de la Maestría en Química., con número de cuenta 232906, que presenta el manuscrito de tesis titulado "Síntesis y caracterización estructural de compuestos metálicos de Sn(IV), Rh(III), Ir(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) conteniendo ligantes polidentados con un núcleo donador [DN₂O_x] (D=O, S; x= 0, 2). Un estudio experimental y teórico", después de revisar el trabajo antes referido, ha decidido autorizar la impresión del mismo hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE	Dra. Noemí Andrade López
SECRETARIO	Dr. Julián Cruz Borbolla
VOCAL	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
SUPLENTE	Dr. Diego Martínez Otero

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

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hgo. a 11 de diciembre de 2015



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 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



Dedicatorias

A mis padres, María y Macario por el cariño y amor que me dan, por todo el apoyo brindado, por ser un ejemplo de fortaleza, porque me demostraron que si quieres algo lo puedes conseguir y que nada es imposible, este logro también es de ustedes.

A mis hermanos, Adriana, Eduardo, Clara, Imelda, Oscar y Humberto, por estar siempre a mi lado y por ser un gran ejemplo para mí.

A mis sobrinos Miguel, Macario, Eduardo, Ariadna y Oscar por todas las sonrisas y los momentos de alegría que me dan.

Agradecimientos

A Dios, porque nunca me has dejado sola, por todas las bendiciones recibidas y por permitirme culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres y hermanos por el cariño y amor incondicional que me dan, por todo el apoyo brindado.

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez por abrirme las puertas del laboratorio, por toda su paciencia, por enseñarme el camino de la química inorgánica y por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A mis sinodales. A la Dra. Noemí Andrade López por todo el apoyo brindado en el laboratorio y por sus aportaciones a este trabajo. Al Dr. Al Dr. Diego Martínez Otero, por ayudarme a la resolución de estructuras cristalinas y por su ayuda en la corrección de las tesis. Al Dr. Julián Cruz Borbolla por su paciencia para enseñarme química computacional, por sus valiosos comentarios y correcciones.

A la Dra. Sara Cortés Llamas y a la Dra. Irma Idalia Rangel Salas por permitirme realizar una estancia en su laboratorio y por todas sus enseñanzas.

A la Dra. Yolanda Marmolejo Santillán, por el apoyo brindado para la obtención de los espectros de infrarrojo y Raman.

Al Dr. Uvaldo Hernández Balderas, por ser mi compañero, amigo y maestro en el laboratorio, por toda su paciencia y por la ayuda brindada para la realización de este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio 8, por todas las risas y los momentos que pasamos juntos. A mis compañeros del laboratorio en la Universidad de Guadalajara, por hacer amena mi estancia en esa institución, por la amistad y momentos que compartimos.

A mis amigas. A Cristina y a Reina por escucharme, apoyarme y por todos los consejos que me han dado.

A Viridiana, por la amistad que me brindas y por todo tu apoyo. A Gabriela porque a pesar de la distancia nunca has dejado de estar a mi lado, por ser mi confidente y por tu valiosa amistad.

Quiero agradecer también a esa persona especial, mi serendipia, por todo su apoyo y cariño, por todas sus palabras de aliento, por siempre creer en mí, por hacerme ver mis defectos y por hacerme ser una mejor persona día a día. Gracias por los momentos gratos que hemos pasado juntos, espero que sigan siendo muchos más.

El presente trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez en el laboratorio 8 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y fue desarrollado con el apoyo económico de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), para realizar estudios de maestría con No. de becario 305746.

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

XIII Reunión de la Fisicoquímica Teórica celebrada del 05 al 08 de noviembre del 2014 en Morelia, Michoacán. “Estudio teórico y experimental de ligantes diimínicos conteniendo al núcleo donador $[O_2N_2E]$ (E= O, S).” Presentación en modalidad de cartel.

Séptimo Encuentro de Química Inorgánica celebrado del 22 al 25 de noviembre del 2015 en Saltillo, Coahuila. “Estudio de la interacción transanular $O \cdots Sn$ en un complejo derivado de un ligante diimínico conteniendo al núcleo donador $[O_2N_2O]$.” Presentación en modalidad oral.

Séptimo Encuentro de Química Inorgánica celebrado del 22 al 25 de noviembre del 2015 en Saltillo, Coahuila. “Síntesis y caracterización de complejos de iridio con ligantes potencialmente tridentados conteniendo al núcleo donador $[NDN]$ (D= O, S).” Presentación en modalidad de cartel.

XIV Reunión de la Fisicoquímica Teórica celebrado del 19 al 21 de noviembre del 2015 en Tonalá, Jalisco. “Estudio teórico y experimental de complejos dinucleares de níquel conteniendo al núcleo donador $[O_2N_2D]$ ” Presentación en modalidad de cartel.

Parte de este trabajo ha sido enviado para su consideración a la revista *Inorganic Chemistry Communications* con el título:

"Schiff pentadentate ligands based on an [ON₂O₂] core displaying structural isomerism and their coordination to dibutyltin moieties" **Jovana Pérez-Pérez**, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, Julián Cruz-Borbolla, Diego Martínez-Otero, José M. Vásquez-Pérez.

Resumen

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue estudiar el comportamiento coordinante de ligantes nitrogenados DN_2O_x ($D = O, S$; $x = 0, 2$) donadores de los tipos I, II y III hacia centros metálicos de diferente naturaleza como Sn(IV), Rh(III), Ir(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), figura 1.

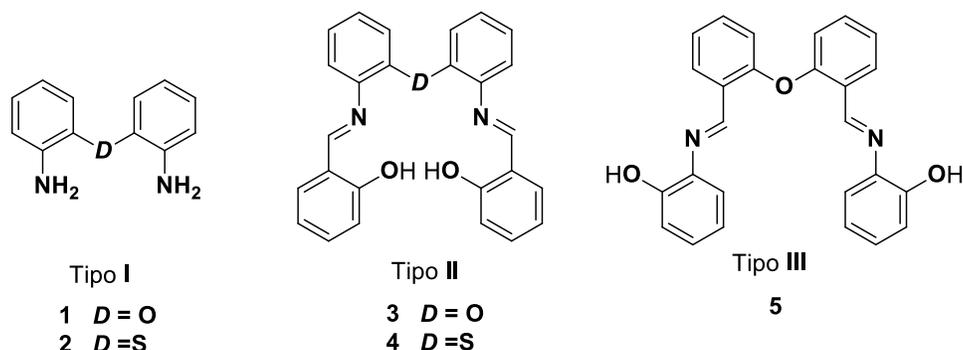
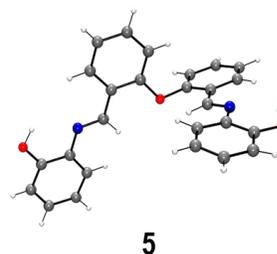
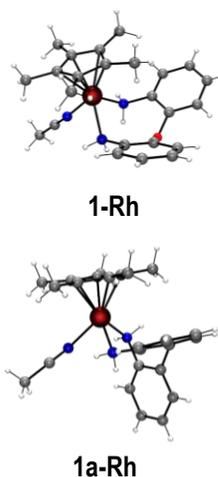


Figura 1. Estructura de los ligantes DN_2O_x ($D = O, S$; $x = 0, 2$) donadores.

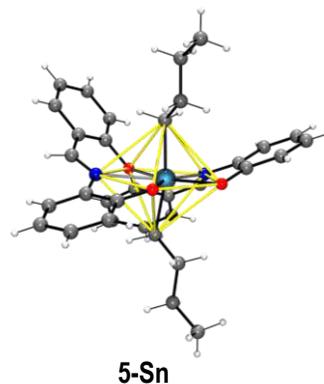
En el capítulo uno se describe la síntesis y caracterización de estos ligantes nitrogenados **1-5**. Se detalla la síntesis de los ligantes **3** y **4** a partir de las dianilinas **1** y **2** mediante reacciones de condensación con salicilaldehído, además de la obtención del ligante **5**. Así también, se incluye la caracterización mediante espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear y estudios de difracción de rayos X de monocristal de los ligantes **3-5**.



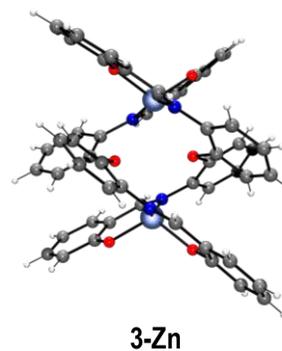
En el capítulo dos se reporta la síntesis de complejos organometálicos de rodio e iridio que contienen en su estructura un ligante con un núcleo donador [NDN] $D = O, S$ y un grupo pentametilciclopentadienilo (Cp^*). Se describe la síntesis de complejos metálicos a partir de la reacción de **1** y **2** con $[M(\mu-Cl)(Cp^*)Cl]_2$ $M = Ir, Rh$. En estos compuestos se observó un modo de coordinación del ligante **1** como N,N bidentado mientras que el del ligante **2** se comporta como N,S,N -tridentado.



En el capítulo tres se describe la síntesis y estudio estructural de dos complejos heptacoordinados de Sn(IV) derivados de la reacción entre óxido de dibutil estaño con los ligantes pentadentados **3** y **5**. Aquí se incluyen los estudios de difracción de rayos X de monocristal los cuales permitieron establecer las estructuras moleculares de los complejos **3-Sn** y **5-Sn**, en los cuales el átomo de estaño presenta una geometría de tipo bipirámide pentagonal cuyo plano ecuatorial está constituido por los átomos donadores del ligante mientras que los sustituyentes orgánicos ocupan las posiciones axiales.



En el capítulo cuatro se reporta la síntesis de complejos polinucleares derivados de la reacción de los ligantes diimínicos **3** y **4** con $M(OAc)_2$ $M = Co, Ni, Cu$ y Zn , así como su caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal y espectroscopía vibracional de infrarrojo. En estos complejos metálicos se observaron diferentes modos de coordinación dependientes de la naturaleza del átomo donador D (duro o blando) así como de la naturaleza del centro metálico.



Abstract

The main goal of this mastery dissertation was the study of the coordinative behavior of nitrogen ligands DN_2O_x ($D = O, S; x = 0, 2$) of types I, II and III towards some metals such as Sn(IV), Rh(III), Ir(III), Sn(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), figure 1.

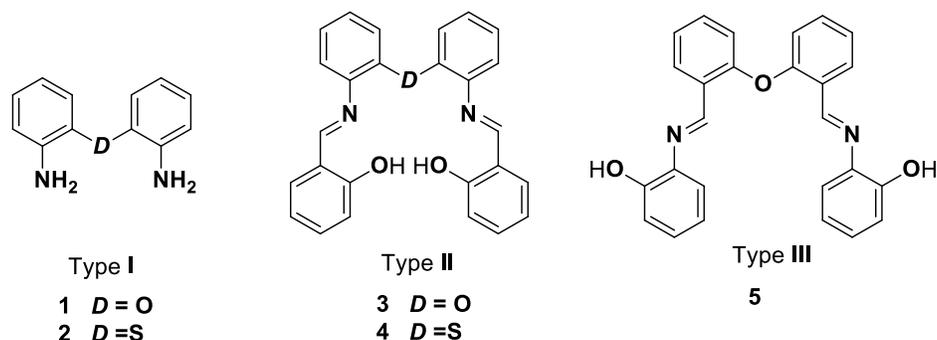
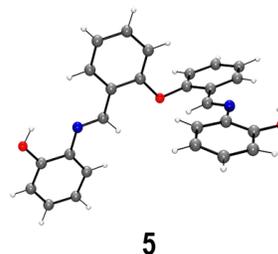
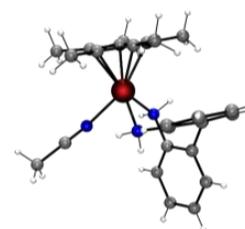
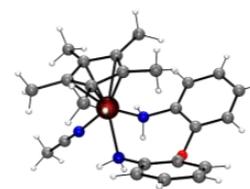


Figure 1. Structure of the ligands DN_2O_x ($D = O, S; x = 0, 2$) donors **1-5**.

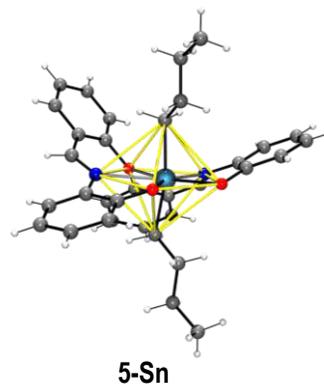
The first chapter describes the synthesis and characterization of polydentate nitrogen ligands **1-5**. Thus, potentially pentadentate ligands **3** and **4** were synthesized by condensation reactions of amide ligands **1** and **2** with salicylaldehyde. By the other hand, pentadentate ligand **5** was synthesized, which is a linkage isomer of diiminic ligand **3**. Compounds **3**, **4** and **5** were characterized by vibrational spectroscopic, nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction.



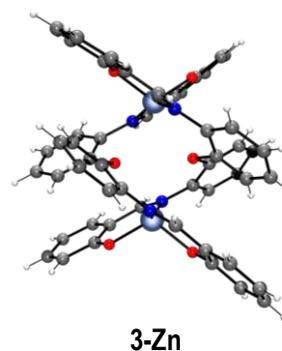
The second chapter describes a series of rhodium and iridium complexes containing a [NDN] amide ligand and one pentamethylcyclopentadienyl group. The complexes were prepared by reaction of **1** or **2** with $[M(\mu-Cl)(Cp^*)Cl]_2$ $M=Ir, Rh$. Organometallic complexes showed a *N,N*-bidentate coordination mode of **1** while ligand **2** showed a *N,S,N*-tridentate coordination mode.



The third chapter describes the preparation and structural study of two heptacoordinated tin(IV) mononuclear complexes, which were synthesized by reaction of di-*n*-butyltin (IV) oxide with the pentadentate Schiff base ligands **3** and **5**. The crystal structures of complexes **3-Sn** and **5-Sn** were determined by X-ray diffraction. The tin atoms exhibit pentagonal-bipyramidal geometries with the *n*-butyl group occupying the axial positions and the donor atoms from the ligand occupying the equatorial positions.



In the last chapter is described the evaluation of coordination capacity of the diiminic ligands **3** and **4** towards $M(OAc)_2$ $M = Co, Ni, Cu$ y Zn . The complexes were characterized by single-crystal X-ray diffraction, this study showed different coordination modes between **3** and **4** depending of donor atom nature (hard or soft) and metallic center nature.



Lista de símbolos, abreviaturas y acrónimos.

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
^1H	Espectro de protón
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Espectro de carbono 13 desacoplado de protón
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	Espectro de estaño 119 desacoplado de protón
ppm	Partes por millón
δ	Desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento
COSY	Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence (por sus siglas en inglés)
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
CDCl_3	Cloroformo deuterado
TMS	Tetrametilsilano
$\sum r_{\text{cov}}$	Suma de radios covalentes
$\sum r_{\text{vW}}$	Suma de radios de van der Waals
Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
PC	Pirámide de base cuadrada
BPT	Bipirámide de base triangular
BPP	Bipirámide de base pentagonal
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
ν	Vibración de tensión
NC	Número de coordinación
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (por sus siglas en inglés)
p. f	Punto de fusión
d	Doble
dd	Doble de doble
m	múltiple
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
D	Átomo donador
A	Átomo aceptor
Ph	Fenilo
Me	Metilo
MeOH	Metanol
DMF	Dimetilformamida
$n\text{-Bu}$	n -Butilo
$n\text{-Oc}$	n -Octilo
ESI	Espectrometría de ionización por electroespray

Contenido

Capítulo 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo	5
1.3 Resultados y Discusión	6
1.3.1 Síntesis de los ligantes diimínicos [HO [∘] N [∘] D [∘] N [∘] OH] (D = O, S) 3, 4 y 5.....	6
1.3.2 Caracterización de los compuestos	7
1.3.2.1 Espectroscopía vibracional	7
1.3.2.2 Resonancia magnética nuclear	11
1.3.2.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	11
1.3.2.2.2 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³ C{ ¹ H})	16
1.3.2.3 Difracción de rayos X de monocristal	20
1.3.2.3.1 Estructura molecular de los compuestos 3 y 4	20
1.3.2.3.2 Estructura molecular del compuesto 5	22
1.3.2.3.3 Estructura cristalina de los compuestos 3 y 4	24
1.3.2.3.4 Estructura cristalina del compuesto 5	26
1.3.2.3.5 Estructura cristalina del compuesto 5a	27
1.4 Conclusiones	29
1.5 Procedimiento experimental	30
1.5.1 Preparación del ligante 3.....	31
1.5.2 Preparación del ligante 4.....	32
1.5.2 Preparación del ligante 5.....	33
Capítulo 2	37
2.1 Antecedentes	37
2.2 Objetivos	41
2.2.1 Objetivo General	41
2.2.2 Objetivos Específicos	41
2.3 Resultados y Discusión	42
2.3.1 Síntesis de los ligantes 1 y 2 y de los precursores de Ir(III) y Rh(III)	42
2.3.2 Síntesis de complejos organometálicos de Ir(III) derivados de 1 y 2	42
2.3.3 Síntesis de complejos organometálicos de Rh(III) derivados de 1 y 2	44
2.3.4 Caracterización estructural	46
2.3.4.1 Espectroscopía de infrarrojo	46
2.3.4.2 Espectrometría de masas	47

2.3.4.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de los compuestos 1-Rh, 1-Ir, 2-Rh, 2'-Rh, 2-Ir y 2''-Ir	49
2.3.4.4 Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{11}B y ^{19}F	49
2.3.4.5 Resonancia Magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	58
2.3.4.6 Difracción de rayos de monocristal	62
2.3.4.6.1 Estructura molecular de los compuestos 1-Rh y 1-Ir	62
2.3.4.6.2 Estructura molecular de los compuestos 2-Rh, 2-Rh', 2-Ir y 2''-Ir	66
2.3.4.6.3 Estructura cristalina de 1-Rh.....	70
2.3.4.6.4 Estructura cristalina de 1a-Rh.	71
2.3.4.6.5 Estructura cristalina de 2-Ir.....	72
2.3.4.6.6 Estructura cristalina de 2-Rh.....	73
2.3.4.6.7 Estructura cristalina de 2'-Rh	74
2.3.4.6.8 Estructura cristalina de 2-Ir.....	75
2.3.4.6.9 Estructura cristalina de 2''-Ir	76
2.4 Conclusiones	77
2.5 Procedimiento experimental	78
2.5.1 Metodología general para la obtención de los complejos 1-Rh, 2-Rh, 2'-Rh, 1-Ir, 2-Ir y 2''-Ir.	79
2.5.2 Síntesis de 1-Rh	79
2.5.3 Síntesis de 2-Rh y 2'-Rh	80
2.5.4. Síntesis de 1-Ir.....	81
2.5.5 Síntesis de 2-Ir y 2''-Ir	82
Capítulo 3	85
3.1 Antecedentes.....	85
3.1.1 Hipervalencia	85
3.1.2 Orden de enlace y enlace secundario	86
3.1.3 Dibenzometalecinas y dibenzometalocinas	87
3.1.4 Complejos de estaño heptacoordinados.....	89
3.2 Objetivos.....	91
3.3 Resultados y Discusión	92
3.3.1 Síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn(IV) derivados de 3 y 5.	92
3.3.2 Caracterización estructural	93
3.3.2.1 Espectroscopía vibracional	93
3.3.2.2 Espectrometría de masas	95
3.3.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C	96
3.3.2.4 Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn	100
3.3.2.5 Difracción de rayos X de monocristal	102
3.3.2.6 Cálculos a nivel DFT	107

3.4 Conclusiones	111
3.5 Procedimiento experimental	112
3.5.1 Metodología general para la preparación de los complejos de estaño 3-Sn y 5-Sn	113
3.5.2 Síntesis de 3-Sn.....	113
3.5.3 Síntesis de 5-Sn.....	114
Capítulo 4	117
4.1 Antecedentes.....	117
4.2 Objetivos.....	121
4.3 Resultados y Discusión	122
4.3.1 Caracterización estructural	123
4.3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	123
4.3.1.2 Espectrometría de masas	125
4.3.1.3 Difracción de rayos	127
4.3.1.3.1 Estructura molecular de 3-Co y 3-Ni.....	127
4.3.1.3.2 Estructura molecular de 3-Cu y 3-Zn	129
4.3.1.3.3 Estructura molecular de 4-Co y 4-Ni.	131
4.3.1.3.4 Estructura molecular de 4-Cu.....	134
4.3.1.3.5 Estructura molecular de 4-Zn.	135
4.3.1.3.6 Estructura cristalina de los complejos derivados de 3 con Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).....	138
4.3.1.3.7 Estructura cristalina	139
4.3.1.4 Cálculos a nivel DFT	142
4.4 Conclusiones	146
4.5 Procedimiento experimental	148
4.5.1 Metodología general para la obtención de los complejos dinucleares con fórmula general $[M^D L]_2$ ($D = O, S$).....	148
4.5.2 Preparación del complejo $[Co^O L]_2$	149
4.5.3 Preparación del complejo $[Ni^O L]_2$	149
4.5.4 Preparación del complejo $[Cu^O L]_2$	149
4.5.5 Preparación del complejo $[Zn^O L]_2$	149
4.5.6 Preparación del complejo $[Co^S L]_2$	150
4.5.7 Preparación del complejo $[Ni^S L Ni]_2$	150
4.5.8 Preparación del complejo $[Cu^S L Cu]_2$	150
4.5.9 Preparación del complejo $[Zn^P L]_2$	150

*Capítulo 1. Síntesis de ligantes
diimínicos*

Capítulo 1

Síntesis de ligantes diimínicos

1.1 Introducción

La síntesis de compuestos nitrogenados resulta de gran importancia e interés en el área de química inorgánica en virtud del gran número de informes que describen la utilización de este tipo de compuestos para la formación de complejos metálicos. Lo anterior es debido a que su versatilidad de síntesis permite la obtención tanto de compuestos cíclicos como acíclicos, en los cuales el átomo de nitrógeno puede presentar diferentes tipos de hibridación (sp , sp^2 y sp^3). Entre los ligantes con hibridación sp^3 se pueden citar a las aminas y a las anilinas, mientras que los nitrilos e isonitrilos integran una clase única de compuestos orgánicos nitrogenados que contienen hibridación sp .¹

Los ligantes que contienen átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 han sido ampliamente estudiados en química de coordinación; los ejemplos más representativos dentro de este tipo de compuestos son las piridinas, así como los ligantes de tipo imínico, estos últimos son considerados una clase importante de compuestos orgánicos ya que desempeñan un papel relevante en la síntesis orgánica, en química de coordinación, así como en el área de catálisis y en el desarrollo de nuevos materiales ópticos.^{2, 3} Las iminas, también conocidas como bases de Schiff, son compuestos que se representan generalmente con la fórmula general $R^3R^2C=NR^1$; los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 pueden ser de tipo alquilo, arilo, heteroarilo o hidrógeno. Las propiedades físicas, así como su reactividad han sido estudiadas desde hace más de cien años.^{4,5}

El método más común para la preparación de iminas fue propuesto por Hugo Schiff en 1864⁵ y consiste en una reacción de condensación entre un aldehído (o una cetona) con una amina primaria (esquema 1-1); esta reacción puede ser acelerada mediante catálisis ácida y es llevada

¹ A. Togni, L. M. Venanzi *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 497-526.

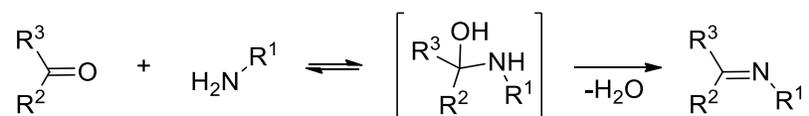
² Z. Hussain, E. Yousif, A. Ahmed, A. Altaie, *Org. Med. Chem. Lett.* **2014**, 4, 1-4.

³ S. Arulmurugan, H.P. Kavitha, B.R. Venkatraman, *Rasayan J. Chem.* **2010**, 3, 385-410.

⁴ R.W Layer, *Chem. Rev.*, **1963**, 63, 489-510.

⁵ H. Schiff, Mitteilungen aus dem universitatlaboratorium in Pisa: Eineneue reihe organischer basen. (in German), *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1864**, 131, 118-119.

a cabo generalmente en un aparato de Dean-Stark. El uso de este aparato tiene la finalidad de remover agua la cual es coproducto de la reacción, para evitar de esta manera la hidrólisis de la base de Schiff ya que la reacción es reversible. Otra alternativa para eliminar el agua es el uso de agentes desecantes como sulfato de sodio y malla molecular.⁶



Esquema 1-1. Reacción general para la obtención de iminas.

Dependiendo de la naturaleza de los grupos sustituyentes R¹, R² y R³, las bases de Schiff pueden presentar diferentes modos de coordinación, dando lugar así a ligantes que pueden ser monodentados, bidentados, tridentados o polidentados. En años recientes, ha resultado de especial interés la síntesis de ligantes acíclicos que puedan dar lugar a complejos metálicos mononucleares o bien polinucleares; por ejemplo en la literatura se ha descrito la obtención de ligantes imínicos mediante la reacción de condensación de salicilaldehído con diferentes tipos de aminas.^{7,8}

Los complejos de metales de transición que contienen en su estructura fragmentos imínicos han mostrado propiedades redox interesantes;⁹ un ejemplo de ello es el trabajo descrito por Durmus y colaboradores¹⁰ en el cual llevaron a cabo la síntesis y caracterización de complejos de Ni(II), Cu(II), Co(II) y Cd(II) con ligantes tridentados ONS de tipo base de Schiff, en presencia de piridina, 4-metilpiridina o 3,5-dimetilpiridina (Esquema 1-2). Así mismo, es importante mencionar que este ligante posee propiedades anticorrosivas de acuerdo a los estudios teóricos y electroquímicos realizados por el grupo de Behpour.¹¹

⁶ F.H. Westheimer, K. Taguchi, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 1570–1572.

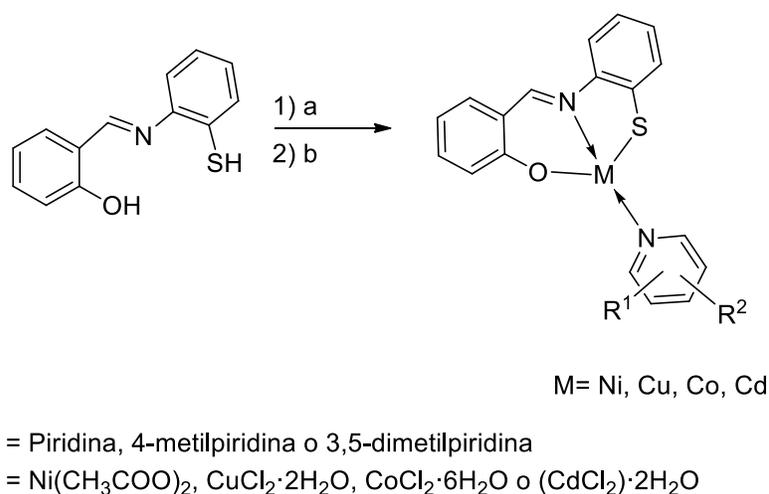
⁷ S.V. Kolotilov, O. Cador, S. Golhen, O. Shvets, V.G. Ilyin, V.V. Pavlishchuk, L. Ouahab, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1883-1889.

⁸ Y. Fan, W. You, W. Huang, J.-L. Liu, Y.-N. Wang, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1149-1155.

⁹ D. Pinho, P. Gomes, C. Freire, B. de Castro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 6, 1483–1493.

¹⁰ S. Durmus, A. Atahana, M. Zenginb, *Spectrochim. Acta Part A*, **2011**, 84, 1–5

¹¹ M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadianian, A. Gandomi, *Corros. Sci.*, **2008**, 50, 2172–2181.



Esquema 1-2. Estructura general de los complejos metálicos con el ligante tridentado ONS.

A pesar de la importancia de este tipo de compuestos, en la literatura se han descrito pocos ejemplos de complejos de elementos del grupo principal con este tipo de ligantes, entre los que se encuentran complejos de B(III)¹² y más recientemente de Sn(IV).¹³

Luna-García y colaboradores realizaron la síntesis de complejos heptacoordinados de estaño a partir de ligantes *N, N'*-bis(saliciliden)tietilentríamina (N₃H₃) y R₂SnCl₂ (R= Me, ⁿ-Bu, Ph); en estos complejos los átomos de estaño muestran un número de coordinación de siete, en donde se observa una geometría de tipo bipirámide pentagonal (BPP) en torno al centro metálico, en la cual los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales mientras que los átomos donadores se encuentran acomodados de tal manera que permiten la formación del plano pentagonal. La estructura general de estos compuestos se muestra en la figura 1-1.¹³

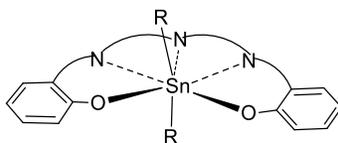
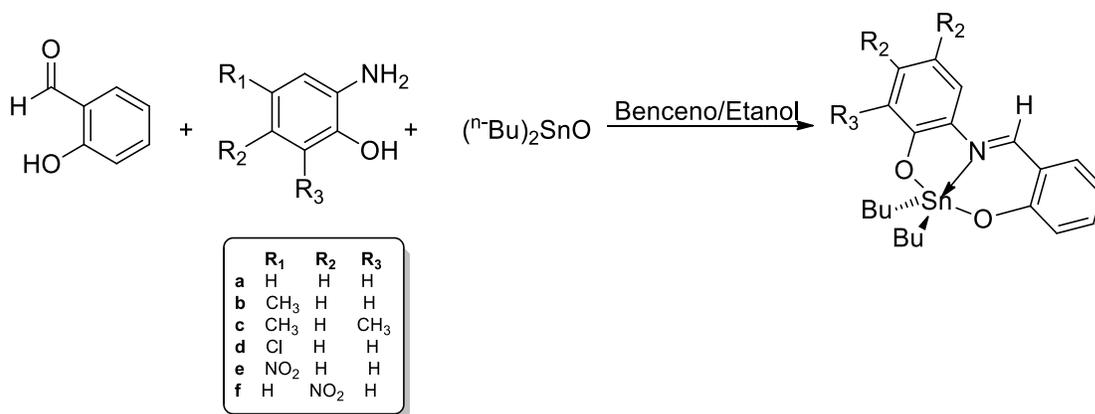


Figura 1-1. Estructura general de los complejos heptacoordinados de Sn con ligantes N₃H₃ pentadentados.

¹² . P. Wei, T. Keizer, D.A. Atwood, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3914–3918

¹³ R. Luna-García, B. M. Damian-Murillo, Barba, V.; H. Höpfl, H. I. Beltran, L.S. Zamudio-Rivera, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3965–3972.

Otro tipo de precursor utilizado comúnmente en la síntesis de ligantes imínicos es el *o*-aminofenol. Farfán y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de complejos de estaño a partir de reacciones de tipo *one-pot* mediante la formación *in situ* de una base de Schiff tridentada (proveniente de la reacción de condensación entre salicilaldehído y *o*-aminofenoles), seguida de la adición de óxido de di-*n*-butilestaño para dar lugar a seis complejos de Sn(IV) con buenos rendimientos químicos, obteniendo tanto complejos mononucleares como especies diméricas (Esquema 1-3).¹⁴



Esquema 1-3. Síntesis de complejos de Sn con bases de Schiff tridentadas.

Con base a los antecedentes descritos, en este trabajo se planteó como objetivo realizar la síntesis de los ligantes nitrogenados **1** y **2** de tipo dianilina, los cuales mediante reacciones de condensación con salicilaldehído permitieran la obtención de sus derivados **3** y **4** de tipo base de Schiff. Adicionalmente se planteó la síntesis del compuesto **5** el cual es un isómero de enlace del ligante **3**. Debido a sus características estructurales, estos compuestos pueden comportarse como ligantes polidentados ya que pueden dar lugar a complejos metálicos mononucleares o bien polinucleares. En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los ligantes diimínicos **3**, **4** y **5**.

¹⁴ N. Farfán, T. Mancilla, R. Santillan, A. Gutiérrez, L.S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltrán *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3481–3491

1.2 Objetivo

Realizar la síntesis de ligantes nitrogenados topológicamente diferentes conteniendo al núcleo donador **[NDM]** $D = O, S$ de los tipos I, II y III para evaluar su capacidad coordinante hacia diferentes centros metálicos mediante análisis estructurales basados en técnicas de fase condensada como RMN, difracción de rayos X de monocristal, entre otras.

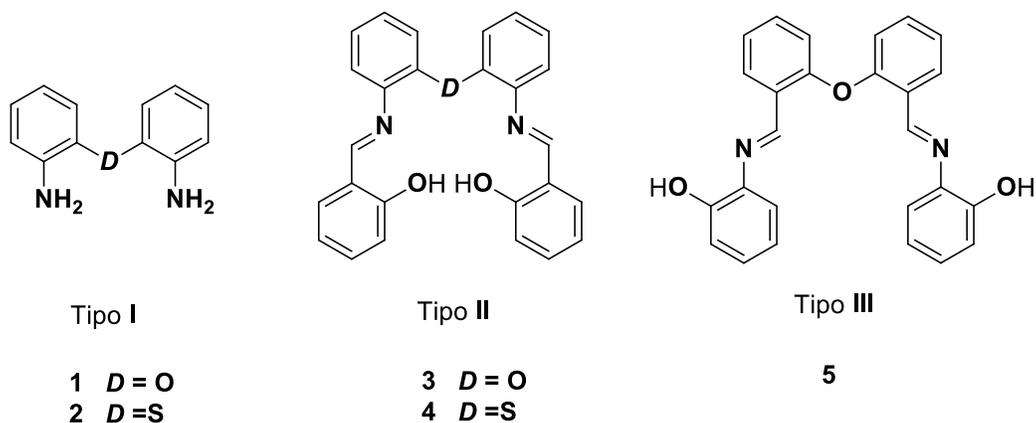
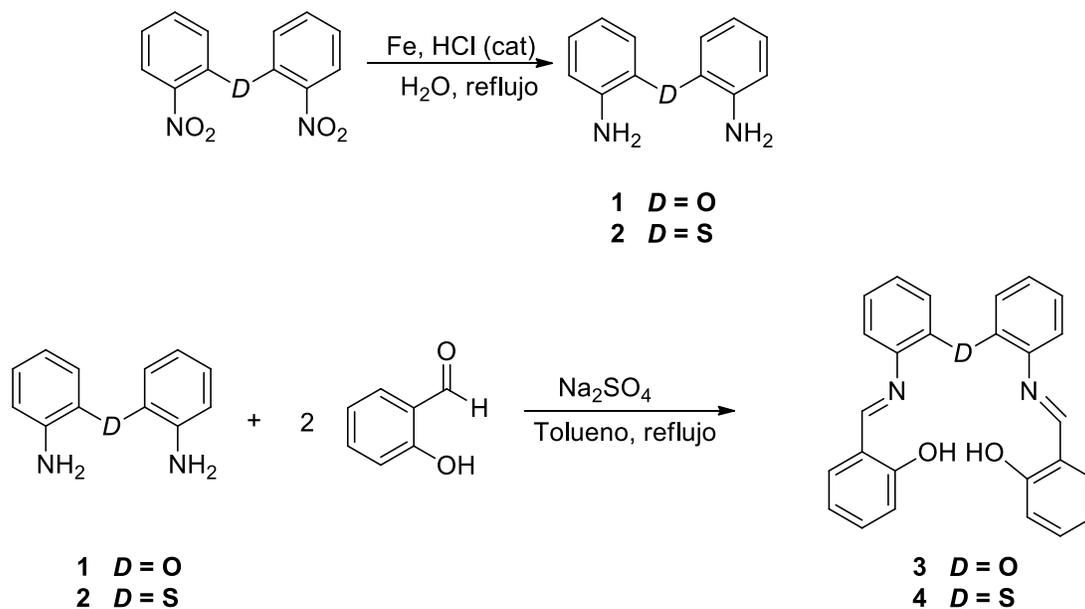


Figura 1-2. Ligantes nitrogenados de los tipos I, II y III.

1.3 Resultados y Discusión

1.3.1 Síntesis de los ligantes diimínicos $[HO^{\wedge}N^{\wedge}D^{\wedge}N^{\wedge}OH]$ ($D = O, S$) 3, 4 y 5.

La síntesis de los ligantes diimínicos **3** y **4** comenzó con la obtención de los precursores de tipo dianilina **1** y **2**, los cuales se prepararon de acuerdo a las condiciones descritas por nuestro grupo de investigación;¹⁵ cabe mencionar que estas dianilinas se utilizaron como ligantes para la formación de complejos organometálicos, los cuales se describen en el capítulo 2. Una vez obtenidos los compuestos **1** y **2** se sintetizaron las iminas **3** y **4** mediante la reacción de condensación de las aminas **1** y **2** con dos equivalentes de salicilaldehído; las condiciones de reacción se muestran en el esquema 1-4.

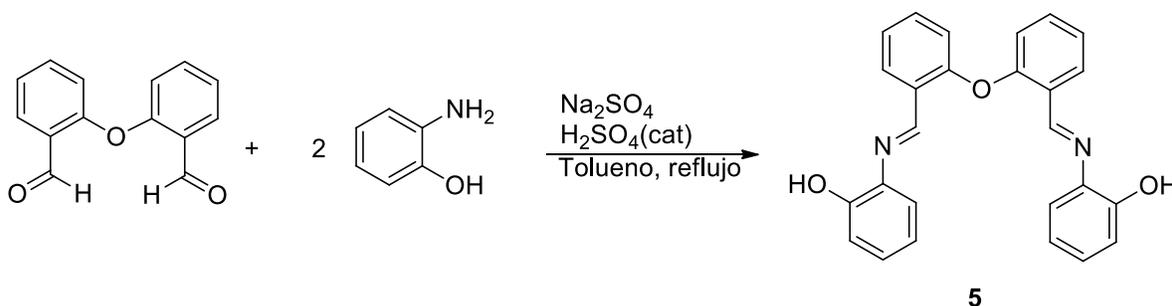


Esquema 1-4. Obtención de las bases de Schiff **3** y **4**.

¹⁵ U.Hernández-Balderas. Tesis de doctorado. *Compuestos de coordinación y organometálicos de rodio, iridio paladio y platino con ligantes donadores (D= O, S): Síntesis reactividad y análisis estructural de interacciones no-covalentes*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2015.

Los compuestos **3** y **4** se obtuvieron con rendimientos en la última etapa de síntesis del 94% y 92%, respectivamente.

Por otro lado, la síntesis del ligante **5** se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre *bis*-(2-formilfenil)éter con *o*-aminofenol; las condiciones de reacción se muestran en el esquema 1-5. El compuesto dialdehídico fue preparado mediante una reacción de doble litación empleando como compuesto de partida difeniléter, siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de trabajo.¹⁶ El compuesto **5** se obtuvo como un sólido de color naranja con un rendimiento del 85%.



Esquema 1-5. Ruta de síntesis del ligante **5**.

Los ligantes fueron caracterizados por diferentes técnicas como espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C, determinación de análisis elemental, así como difracción de rayos X.

1.3.2 Caracterización de los compuestos

1.3.2.1 Espectroscopía vibracional

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo y Raman con el objetivo de identificar los grupos funcionales característicos de cada compuesto. Las bandas de vibración más importantes en los compuestos diimínicos sintetizados son las de tensión C-H aromáticas en el intervalo de 3100 a 3000 cm⁻¹, estos números de onda son similares a los que se encuentran

¹⁶ Martínez-Otero, D.; Flores-Chávez, B.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Pandiyan, T.; Jancik, V.; González-Jiménez, E.; Jardinez, C. *Polyhedron*, **2012**, *40*, 1-10.

reportados,¹⁷ las bandas de tensión del anillo aromático en el intervalo de 1597 a 1576 cm^{-1} , la banda de tensión C-O-C en el intervalo de 1250 a 1230 cm^{-1} y la banda de tensión C-S-C en 755 cm^{-1} .

Los ligantes **3** y **4** se caracterizaron mediante IR en cuyo espectro no se observó la banda ancha correspondiente al grupo amino de **1** y **2**. En los espectros se observó la aparición de una banda ancha en el intervalo de 3200-2500 que se atribuye a la presencia del grupo OH y una banda correspondiente a la vibración C=N en 1622 cm^{-1} para **3** y en 1616 cm^{-1} para **4**, lo cual indicó que efectivamente se habían transformado las materias primas para dar lugar a la formación de la imina.

En los compuestos **3** y **4** se observaron las bandas de vibración de tensión C=N en 1622 cm^{-1} y en 1616 cm^{-1} , respectivamente. Respecto a las bandas de tensión para el grupo OH, es importante mencionar que la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares en los compuestos **3** y **4** origina que las bandas de tensión de este grupo se localicen a números de onda bajos, debido a que estas interacciones permiten la formación de anillos quelatos intramoleculares ocasionando un cambio notable en el número de onda. De acuerdo a lo descrito en la literatura,¹⁷ para un grupo OH de esta naturaleza se suele observar bandas anchas en IR en el intervalo de 2500-3200, lo cual es congruente con lo observado experimentalmente.

En el espectro de IR del compuesto **5** se puede observar la desaparición de la banda intensa en 1690 cm^{-1} que es característica del grupo funcional aldehído y la aparición de una banda ancha en el intervalo de 3367-3240, asignada a la vibración de tensión del grupo OH, y una banda en 1622 cm^{-1} que es característica de la vibración de tensión de un fragmento C=N, lo cual es congruente con el número de onda reportado en la literatura para un fragmento imínico,¹⁷ y que indicó que efectivamente se habían transformado las materias primas para dar lugar a la formación de la imina.

¹⁷ G. Sócrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3ª edición. Editorial Wiley, 2001, 95.

En la tabla 1-1 se muestran las frecuencias de vibración en infrarrojo y en la tabla 1-2 las frecuencias de vibración en Raman características de los compuestos sintetizados, las cuales se encuentran dentro de los intervalos reportados.

Compuesto	ν C-H	ν C=N	ν C=C	ν C-D-C	ν O-H*
3	3066	1622	1579	1236	2500-3230
4	3063	1616	1576	755	2500-3100
5	3063	1620	1597	1248	3240-3367

*Se presenta un intervalo debido a que la banda de tensión de OH se observa como una banda ancha.

Compuesto	ν C-H	ν C=N	ν C=C	ν C-D-C
3	3066	1622	1579	1236
4	3063	1616	1576	755
5	3063	1622	1597	1248

En las figuras 1-3, 1-4 y 1-5 se muestran los espectros de infrarrojo y Raman de los compuestos 3, 4 y 5, respectivamente.

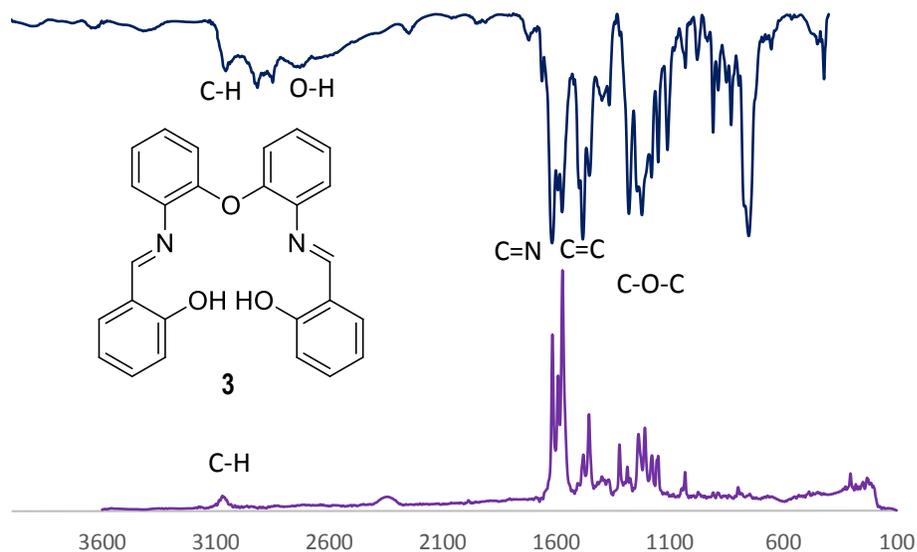


Figura 1-3. Espectro de IR en película delgada y espectro Raman del compuesto 3.

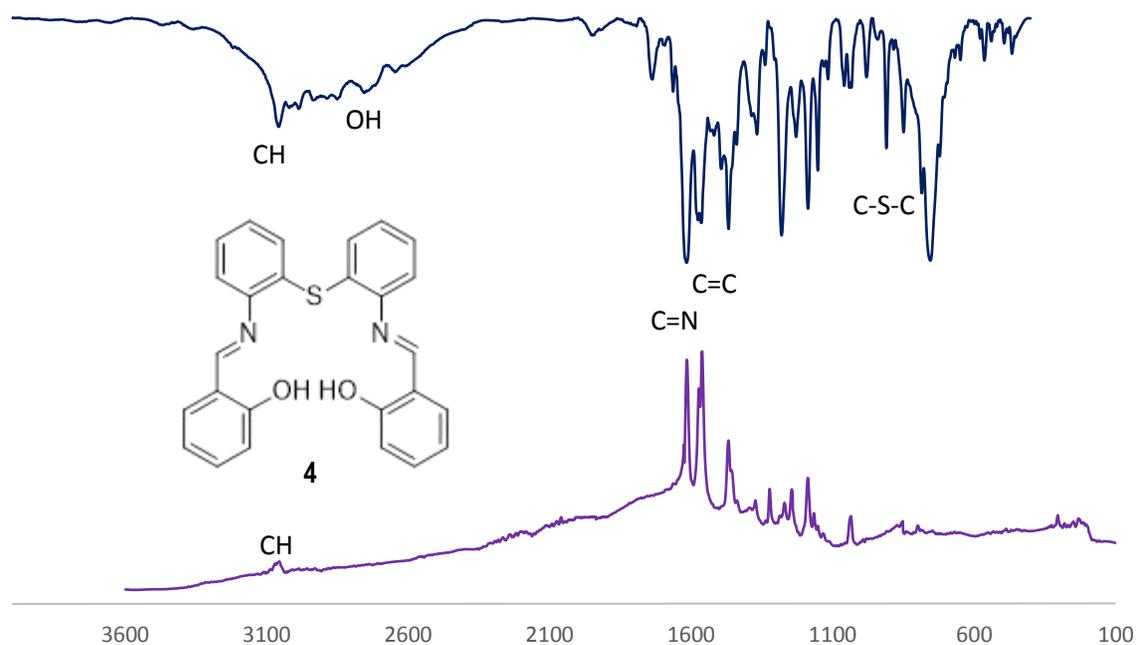


Figura 1-4. Espectro de IR en película delgada y espectro Raman del compuesto 4.

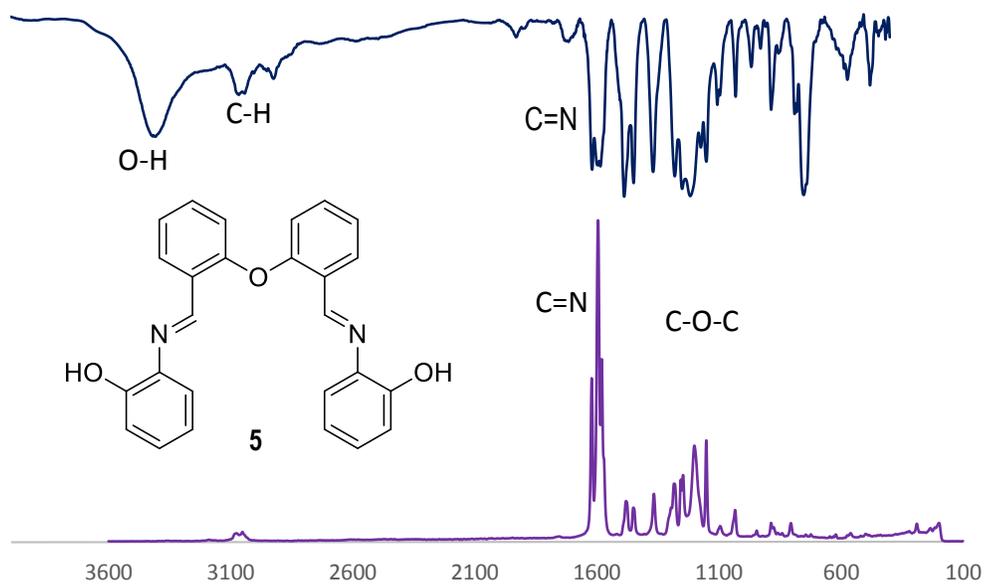


Figura 1-5. Espectro de IR en película delgada y espectro Raman del compuesto 5.

1.3.2.2 Resonancia magnética nuclear

Todos los compuestos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón (^1H), de carbono 13 desacoplado de hidrógeno ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y experimentos de correlación de dos dimensiones COSY, NOESY, HSQC y HMBC para la asignación inequívoca de señales.

1.3.2.2.1 Resonancia magnética nuclear de ^1H

En los espectros de ^1H de los compuestos **3**, **4** y **5** se observa la señal del protón del grupo imino como una señal simple en 8.67 ppm para el compuesto **3**, en 8.52 ppm para **4** y en 9.19 ppm para **5**. Con respecto a la señal correspondiente al grupo OH, en el compuesto **5** no es posible observarla; lo anterior se atribuye a que el protón es fácilmente intercambiable, con el deuterio de CDCl_3 sin embargo, para los compuestos **3** y **4** sí es posible observarla como una señal simple en 13.15 ppm y 12.85 ppm, respectivamente.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** (Figura 1-6) mostró una señal simple que integra para dos protones en 13.15 ppm que se asignó para el hidrógeno del grupo OH y una señal simple que integra para dos protones en 8.67 ppm que se asignó para H7. En 7.31 ppm se observa una señal triple de dobles que se asignó para H11. En 7.30 ppm se observa la señal correspondiente a H13 como una señal doble. En 7.26 ppm se observa la señal correspondiente a H3 como una señal doble de dobles. Para H5 se observa una señal triple de dobles en 7.20 ppm. Para H4 se observa en 7.16 ppm una señal doble de dobles. En 6.98 ppm se observa una señal doble de dobles que se asignó a H6. En 6.94 ppm se observa una señal múltiple que se asignó para H10 y en 6.85 ppm se observa una señal doble de doble de dobles para H12.

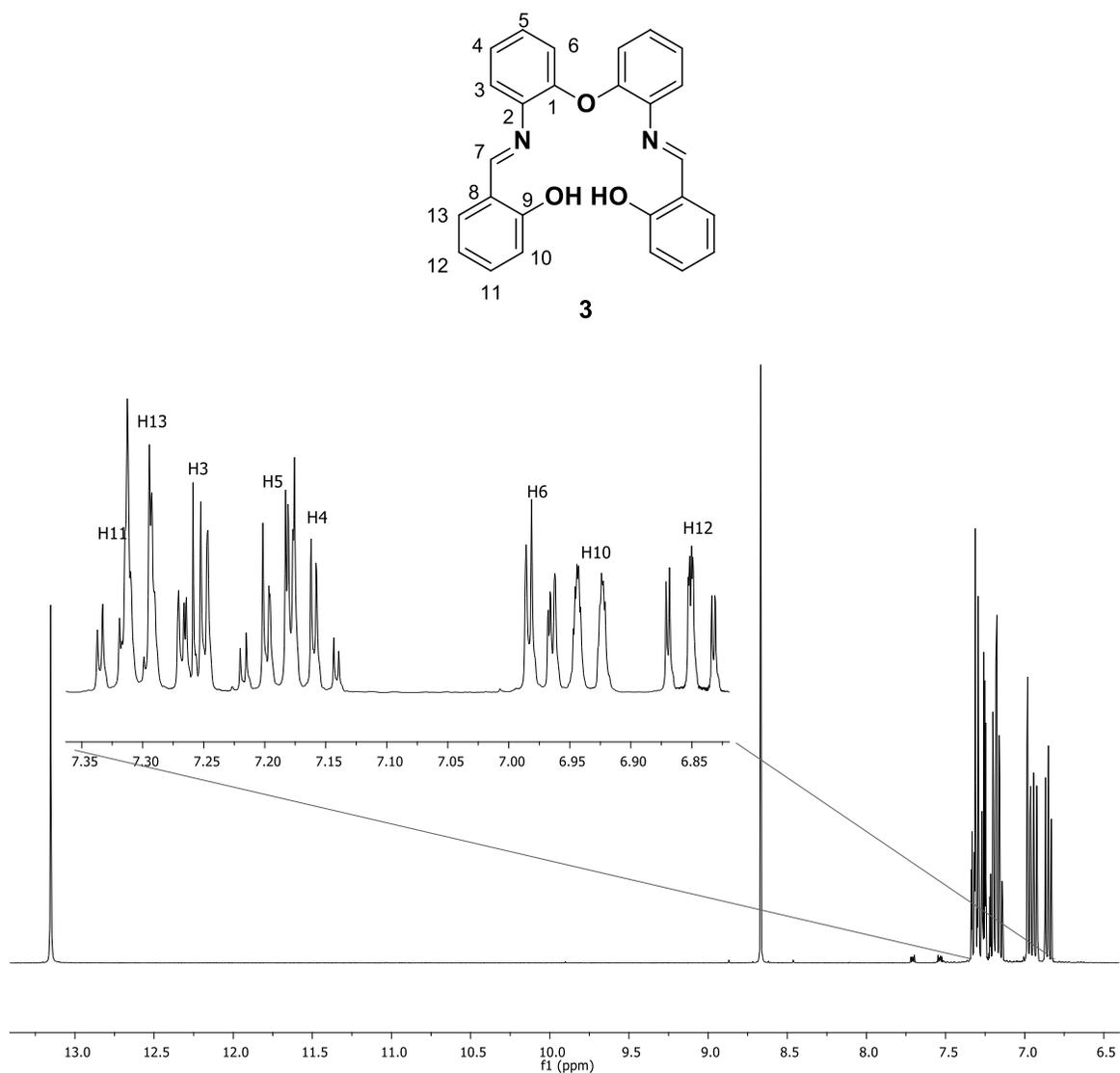


Figura 1-6. Espectro de RMN ¹H (400 MHz) del compuesto **3** en CDCl₃ a 25° C.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** (Figura 1-7) mostró una señal simple que integra para dos protones en 12.85 ppm que se asignó para el hidrógeno del grupo OH, una señal simple que integra para dos protones en 8.52 ppm que se asignó para H7. En 7.33 ppm se observa una señal múltiple que integra para seis protones y que se asignó para H5, H13 y H4. Para H6 se observa una señal doble de dobles en 7.25 ppm. Para H3 se observa en 7.17 ppm una señal triple de dobles. En 7.16 ppm se observa una señal triple de dobles que se asignó a H11. En 6.95 ppm se observa una señal doble que se asignó para H10 y en 6.89 ppm se observa una señal doble de doble de dobles para H12.

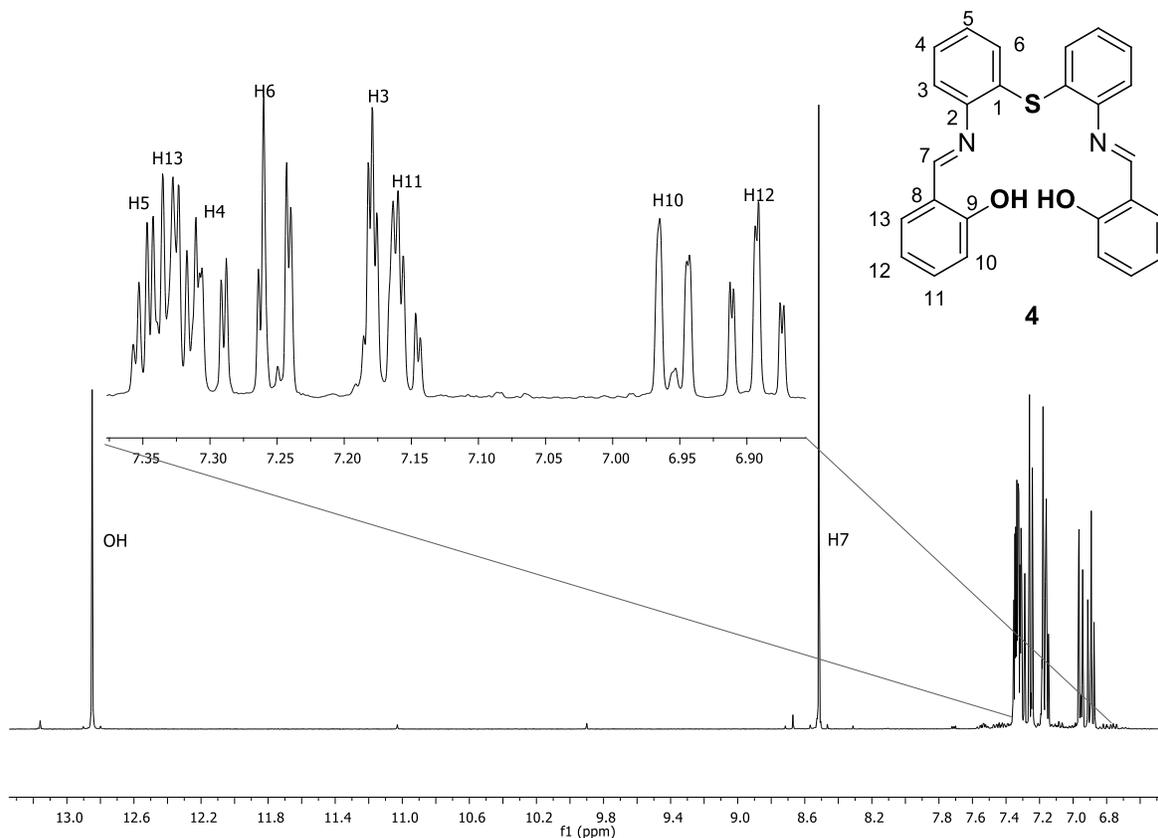


Figura 1-7. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) del compuesto **4** en CDCl_3 a 25°C .

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** (Figura 1-8) mostró una señal simple que integra para dos protones en 9.19 ppm que se asignó para H-7. En 8.31 ppm se observa una señal doble de dobles que se asignó para H-3. En 7.47 ppm se observa la señal correspondiente a H5 como una señal doble de dobles de dobles. Las señales de H4 y H13 se encuentran traslapadas; en 7.29 ppm se observa la señal correspondiente a H4 como una señal triple de dobles y para H13 se observa una señal doble de dobles en 7.28 ppm. Para H11 se observa en 7.20 ppm una señal doble de dobles de dobles. En 7.02 ppm se observa una señal doble de dobles que se asignó a H10. En 6.93 ppm se observa una señal doble de dobles que se asignó para H6 y en 6.87 ppm se observa una señal doble de doble de dobles para H12.

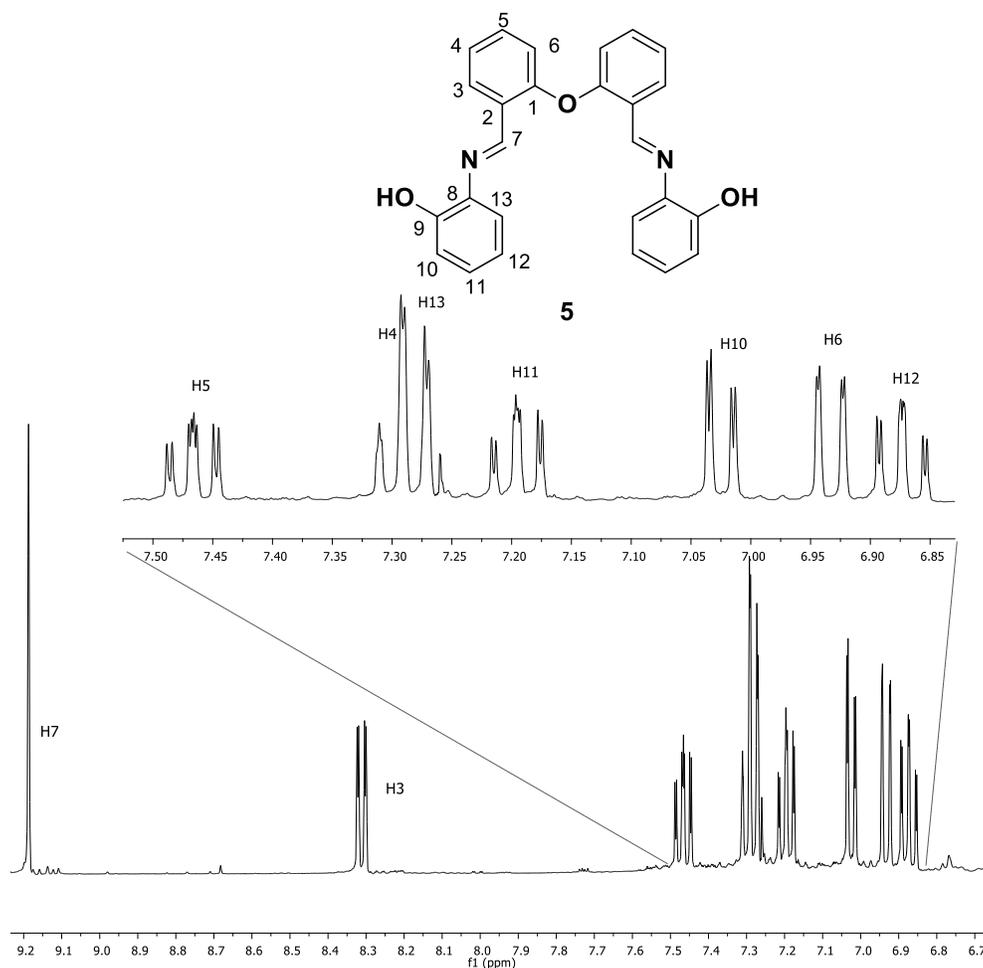


Figura 1-8. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) del compuesto **5** en CDCl_3 a 25°C .

En la tabla 1-3 se muestran los desplazamientos químicos de ^1H y las constantes de acoplamiento de los compuestos diimínicos.

Los compuestos imínicos poseen un enlace doble por lo que pueden presentar dos isómeros posibles (Figura 1-9). Con base en el arreglo de los sustituyentes es posible encontrar al isómero *E* (del alemán *Entgegen* "En posición de") o bien al isómero *Z* (del alemán *Zusammen* "juntos").



Figura 1-9. Isómeros *E* (a) y *Z* (b) para compuestos imínicos, considerando que $R^2 = H$, $R^1 \neq H$

Los compuestos **3**, **4** y **5** se analizaron mediante experimentos de correlación NOESY con el objetivo de conocer su isomería geométrica. En este experimento se observó una correlación a través del espacio entre H7 y H13 para los compuestos **3**, **4** y **5**, determinándose así que los tres ligantes diimínicos poseen una conformación *E/E*. A manera de ejemplo, en la figura 1-10 se muestra el espectro NOESY del compuesto **5**.

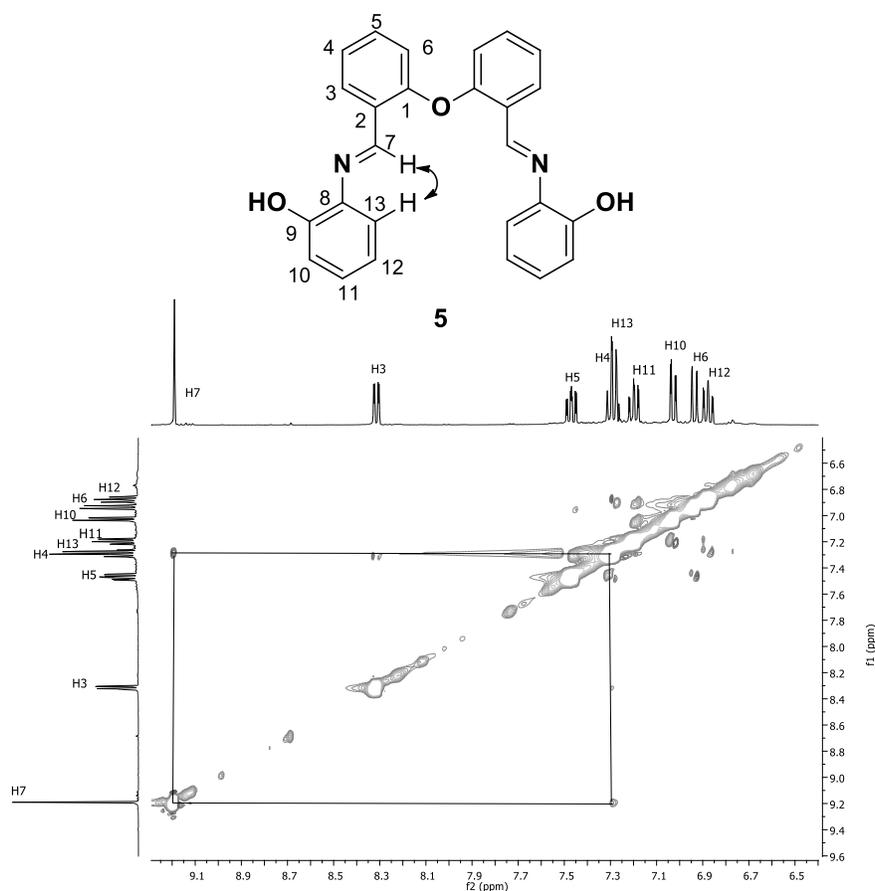


Figura 1-10. Espectro de correlación ^1H - ^1H NOESY del compuesto **5** en CDCl_3 a 25°C .

1.3.2.2 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)

Los ligantes **3**, **4** y **5** se caracterizaron mediante $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, cuyas señales se asignaron con ayuda de experimentos bidimensionales HSQC y HMBC. Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **3**, **4** y **5** mostraron doce señales en la zona de carbonos aromáticos; adicionalmente en 163.0 ppm se observa una señal para el carbono del fragmento imínico (C7) en el compuesto **3**, una señal en 164.1 ppm para C7 en **4** y en 151.8 ppm para **5**.

Para la diimina **3**, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostró doce señales en la zona de carbonos aromáticos y una señal en 164.1 ppm debida a la presencia del grupo imino. La señal en 161.4 ppm se asigna a C9, la señal en 149.7 ppm a C1, la señal en 139.7 ppm a C2, en 133.2 ppm se encuentra a C11, en 132.5 ppm a C13, en 127.8 ppm a C5, en 124.4 ppm a C4, en 121.0 ppm a C3, en 119.5 ppm a C6, en 119.4 a C8, en 119.0 a C12 y en 117.4 ppm a C10. El espectro de ^{13}C para el compuesto **3** se muestra en la figura 1-11.

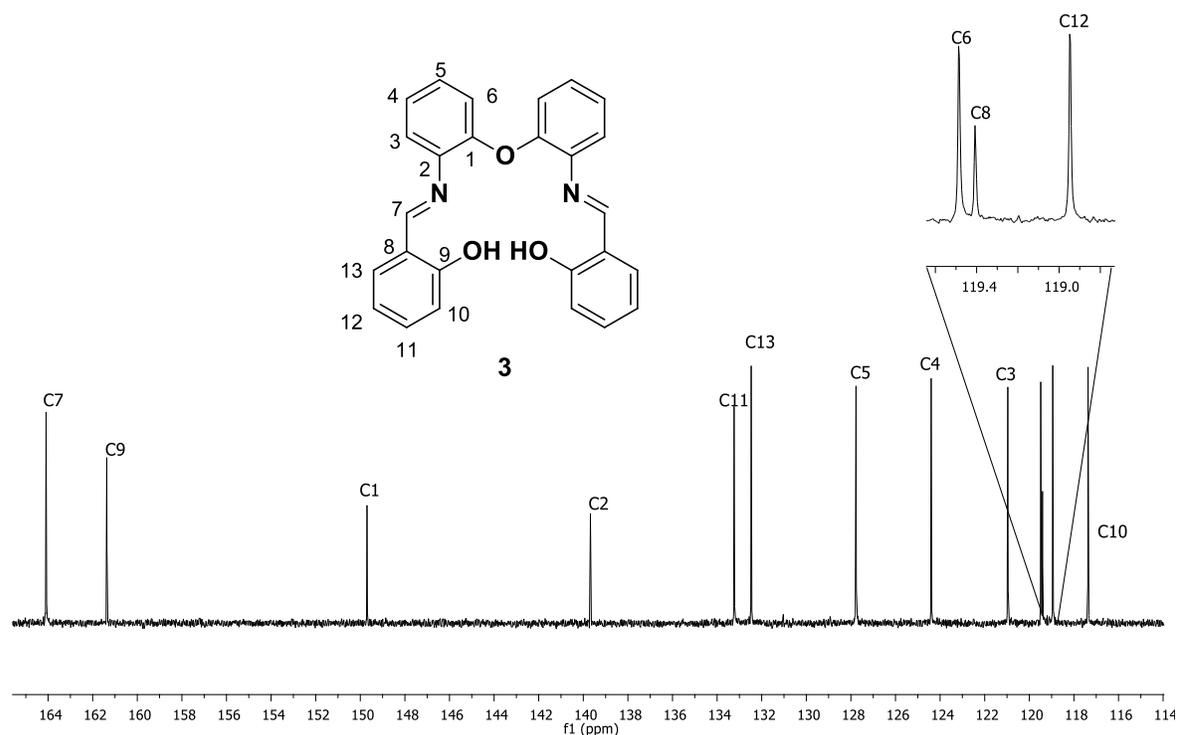


Figura 1-11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) del compuesto **3** en CDCl_3 a 25° C.

Para la imina **4**, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan doce señales en la zona de carbonos aromáticos, así como la señal correspondiente al grupo imino. La señal en 161.2 ppm se asigna a C9, la señal en 148.4 ppm a C1, la señal en 133.4 ppm a C11, en 132.5 ppm se encuentra a C13, en 132.1 ppm a C4, en 130.3 ppm a C2, en 128.5 ppm a C6, en 127.4 ppm a C5, en 119.3 ppm a C8, en 119.0 a C12, en 118.6 a C3 y en 117.4 ppm a C10. El espectro de ^{13}C para el compuesto **5** se presenta en la figura 1-12.

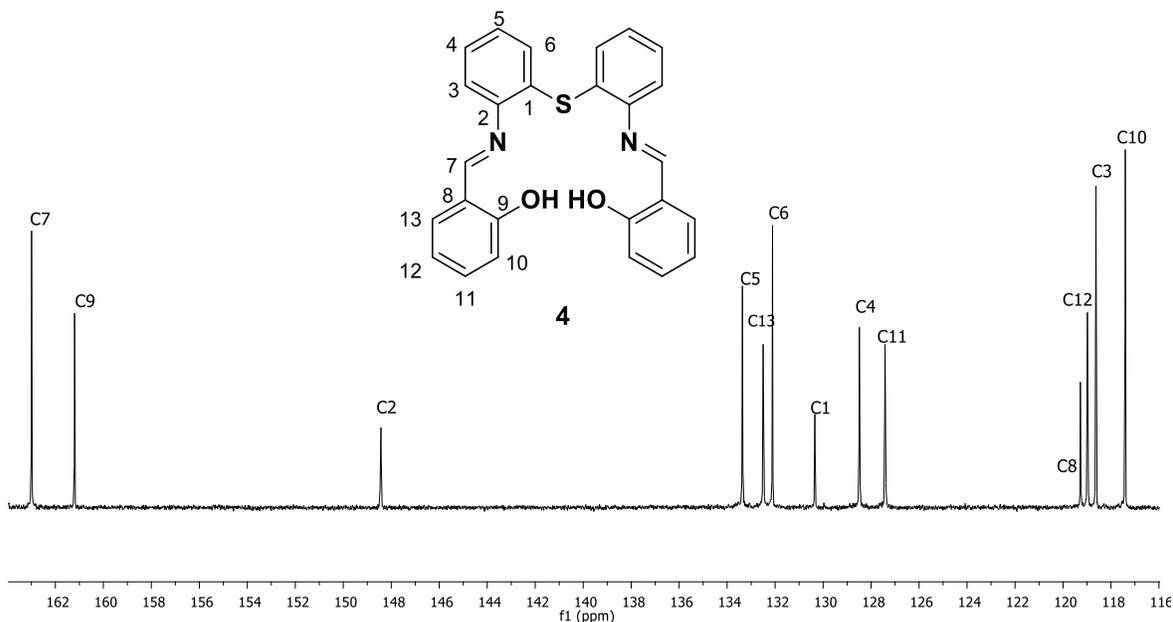


Figura 1-12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) del compuesto **4** en CDCl_3 a 25° C.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la imina **5** mostró doce señales en la zona de carbonos aromáticos y una señal en 151.8 ppm debida a la presencia del grupo imino. El carbono más desplazado hacia frecuencias altas es C1 en 157.3 ppm, la señal en 152.55 ppm se asigna a C9, la señal en 151.8 ppm a C7, la señal en 135.7 ppm a C8, en 133.3 ppm se encuentra a C5, en 129.4 ppm a C11, en 128.1 ppm a C3, en 127.2 ppm a C2, en 124.5 ppm a C13, en 120.3 ppm a C12, en 119.1 ppm a C6, en 116.2 a C4 y en 115.6 ppm a C10. El espectro de ^{13}C para el compuesto **5** se muestra en la figura 1-13, cuyas señales fueron asignadas con ayuda de experimentos de dos dimensiones HSCQ (Figura 1-14) y HMBC.

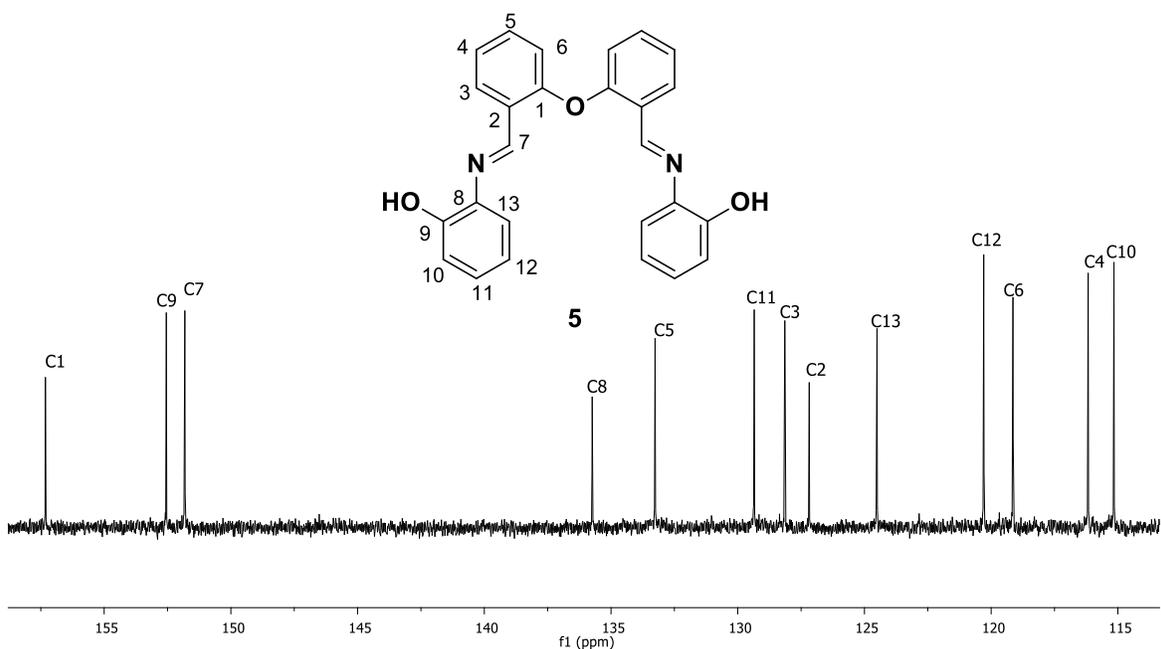


Figura 1-13. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) del compuesto **5** en CDCl_3 a 25°C .

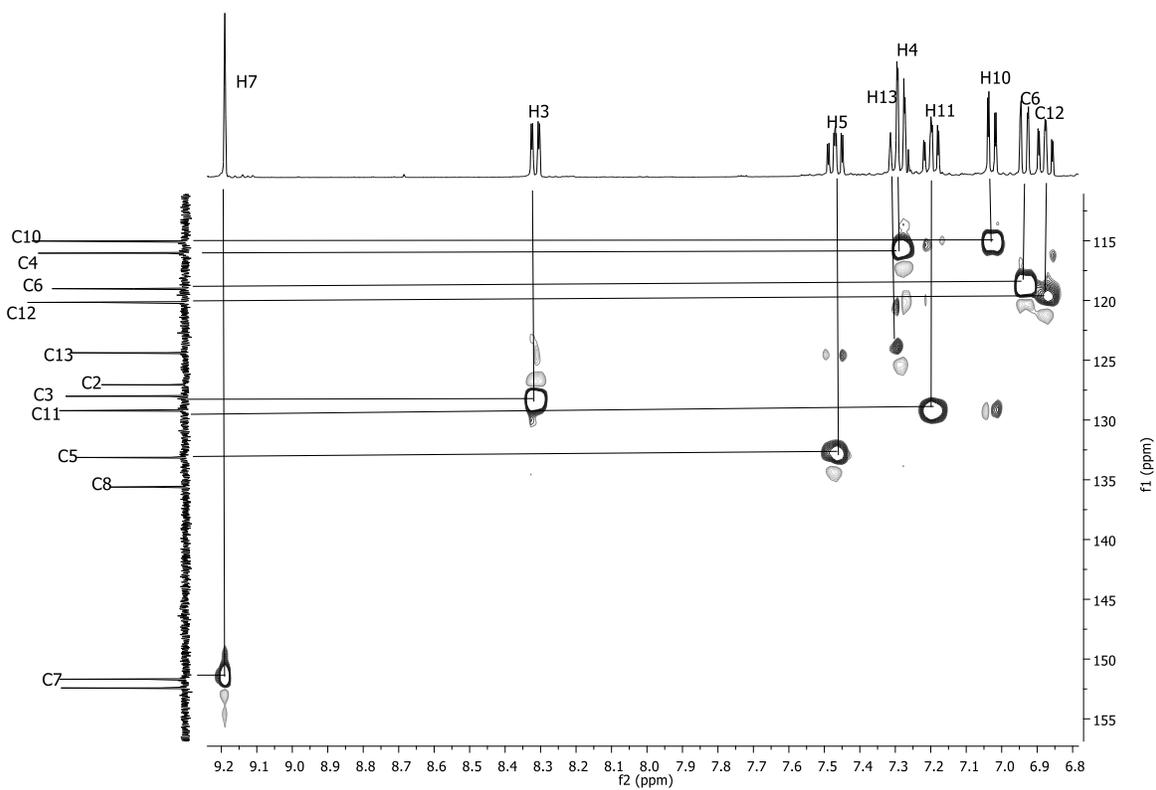
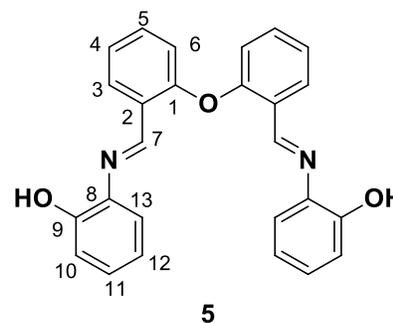
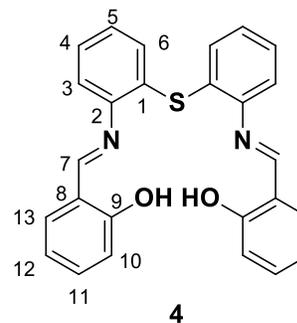
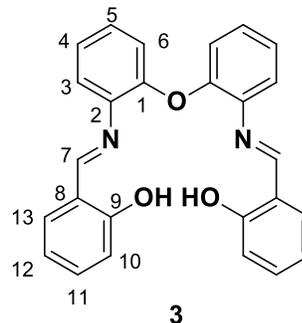


Figura 1-14. Espectro de correlación ^{13}C - ^1H HSQC en CDCl_3 del compuesto **5**.

En la tabla 1-3 se tabulan los desplazamientos químicos de ^{13}C de los compuestos diimínicos.

Tabla 1-3. Datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para 3, 4 y 5

	^1H	^{13}C	Numeración
3	13.15 (s, 2H, OH)	8.67 (s, 2H, H7)	164.1 (C7)
	7.31 (td, 2H, $J = 7.6$ Hz, $J = 2.1$ Hz, H11)		161.4 (C9)
	7.30 (d, 2H, $J = 7.3$ Hz, H13)		149.7 (C1)
	7.26 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 2.1$ Hz, H3)		139.7(C2)
	7.20 (td, 2H, 7.5 Hz, $J = 2.1$ Hz, H5)		133.2(C11)
	7.16 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, H4)		132.5(C13)
	6.98 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, H6)		127.8(C5)
	6.94 (m, 2H, H10)		124.4(C4)
	6.85 (ddd, 2H, $J=7.6$ Hz, $J=7.3$ Hz $J = 1.2$ Hz, H12)		121.0 (C3)
			119.5(C6)
			119.4(C8)
			119.0(C12)
			117.4(C10)
4	12.85 (s, 2H, OH)	8.52 (s, 2H, H7)	163.0 (C7)
	7.33 (m, 6H, H5, H13, H4)		161.2 (C9)
	7.25 (dd, 2H, 8.5 Hz, $J = 1.2$ Hz, H6)		133.4(C5)
	7.17 (dd, 2H, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H3)		132.5(C13)
	7.16 (td, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H11)		132.1 (C6)
	6.5(d, 2H, $J = 8.5$ Hz, H10)		130.3(C1)
	6.89 (ddd, 2H, $J=8.5$ Hz, $J= 7.5$ Hz $J = 1.2$ Hz, H12)		128.5(C4)
			127.4 (C11)
			119.3 (C8)
			119.0(C12)
			118.6(C3)
			117.4(C10)
	5	9.19 (s, 2H, H7)	
8.31 (dd, 2H, $J=7.6$ Hz, $J=1.8$ Hz, H3)			152.6(C9)
7.47 (ddd, 2H, $J=8.3$ Hz, $J = 7.6$ Hz, $J=1.8$ Hz, H5)			151.8 (C7)
7.29 (td, 2H, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.0$ Hz, H4)			135.7(C8)
7.28 (dd, 2H, 7.9 Hz, $J = 1.3$ Hz, H13)			133.3(C5)
7.20 (ddd, 2H, $J=8.1$ Hz, $J=7.4$ Hz, $J=1.3$ Hz, H11)			129.4(C11)
7.02 (dd, 2H, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz, H10)			128.1(C3)
6.93 (dd, 2H, $J = 8.3$ Hz, 1.0 Hz, H6)			127.2(C2)
8.87 (ddd, 2H, $J=8.1$ Hz, $J=7.9$ Hz, $J=7.4$ Hz, H12)			124.5(C13)
			120.3(C12)
			119.1(C6)
			116.2(C4)
			115.6(C10)



1.3.2.3 Difracción de rayos X de monocristal

Se lograron obtener cristales adecuados de los compuestos **3**, **4** y **5** para realizar su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. A continuación, se describen y analizan las estructuras moleculares y cristalinas de estos compuestos.

1.3.2.3.1 Estructura molecular de los compuestos **3** y **4**.

Para el compuesto **3** se obtuvieron cristales prismáticos anaranjados mediante evaporación lenta de una mezcla tolueno/cloroformo. Fue posible obtener la estructura molecular y cristalina del compuesto **3** (Figura 1-15), el cual cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial P-1, presentando dos moléculas en la celda unitaria. En la tabla 1-5 se resumen los datos cristalográficos.

En este compuesto se observan interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno entre O2-H...N1 con una distancia de 1.75(2) Å y para O3-H...N2 con una distancia de 1.81(2) Å. En la figura 1-14 se muestran estas interacciones. En el estado sólido se observa que la configuración en torno al enlace imínico es *E*, como fue establecido también en disolución, muy probablemente debido al puente de hidrógeno O2-H...N1 intramolecular.

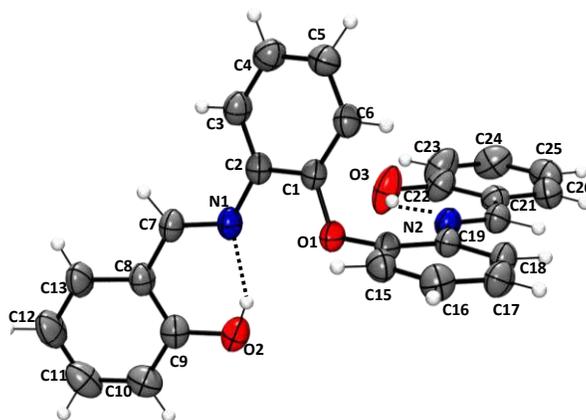


Figura 1-15. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto **3**.

En el caso del compuesto **4** se obtuvieron cristales prismáticos amarillos mediante evaporación lenta de una mezcla tolueno/cloroformo, lo que permitió obtener la estructura molecular y cristalina del compuesto **4** (Figura 1-16), el cual cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial P-1 con dos moléculas de **4** en la celda unitaria. En la tabla 1-5 se resumen los datos cristalográficos.

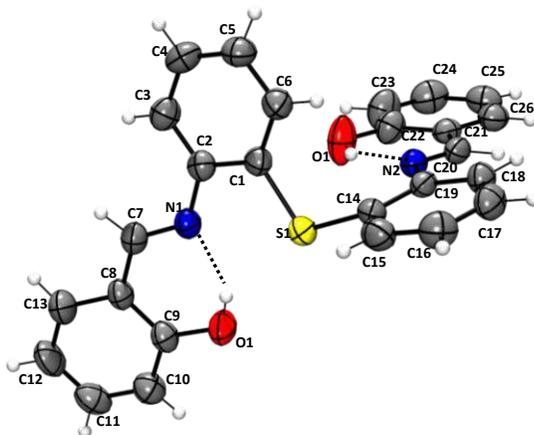


Figura 1-16. Interacciones intramoleculares encontradas en la estructura cristalina de **4**.

En el compuesto **4** se observan interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno entre O1-H...N1 con una distancia de 1.85(3)Å y para O2-H...N2 con una distancia de 1.84(2)Å. En la figura 1-17 se muestran estas interacciones. La configuración del grupo imino es *E*.

En la tabla 1-4 se muestran las distancias de las interacciones moleculares presentes en los compuestos **3** y **4**.

1.3.2.3.2 Estructura molecular del compuesto 5.

Para el compuesto **5** se obtuvieron cristales prismáticos amarillos mediante evaporación lenta de una mezcla tolueno/pentano. Como resultado fue posible obtener la estructura molecular (Figura 1-17) y cristalina del compuesto **5**. El compuesto **5** cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial P-1, obteniendo dos moléculas en la celda unitaria. En la tabla 1-5 se resumen los datos cristalográficos.

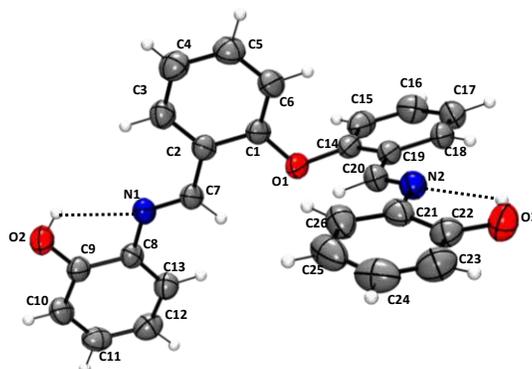


Figura 1-17. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto **5**.

En el compuesto **5** se observan interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno entre O2-H...N1 con una distancia de 2.19(4) Å y para O3-H...N2 con una distancia de 2.30(6) Å, así mismo se observan interacciones de tipo puente de hidrógeno no convencionales C-H...O entre C7-H...O1 con una distancia de 2.466 Å y para C20-H...O1 con una distancia de 2.594 Å. En la figura 1-17 se observan estas interacciones y en la tabla 1-4 se muestran los valores para las distancias de estas interacciones. Estas interacciones favorecen la configuración *E* del grupo imínico.

Adicionalmente, para este compuesto se logró obtener otro tipo de cristales mediante evaporación lenta de una mezcla THF/pentano; bajo estas condiciones el compuesto **5** cristalizó en un sistema ortorrómbico, en el grupo espacial P2₁2₁2₁, obteniendo cuatro moléculas en la celda unitaria. En la figura 1-18 se muestra la estructura molecular de **5a** y en la tabla 1-6 se resumen los datos cristalográficos; es importante señalar que para esta estructura se describe como **5a** para poder diferenciarla de su polimorfo **5**.

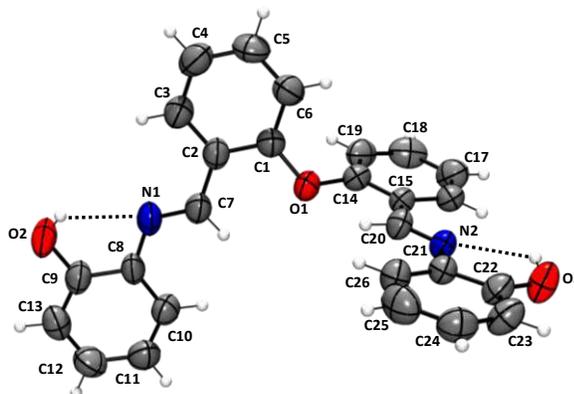


Figura 1-18. Estructura de rayos X de monocristal de **5a**.

En **5a** se observan interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno O2-H...N1 con una distancia de 2.653(10) Å y para O3-H...N2 de 2.664 (10) Å, así mismo se observan interacciones de tipo puente de hidrógeno no convencionales C1-H...O1 con una distancia de 2.504 Å y para C14-H...O1 con una distancia de 2.489 Å. En la figura 1-18 se observan estas interacciones.

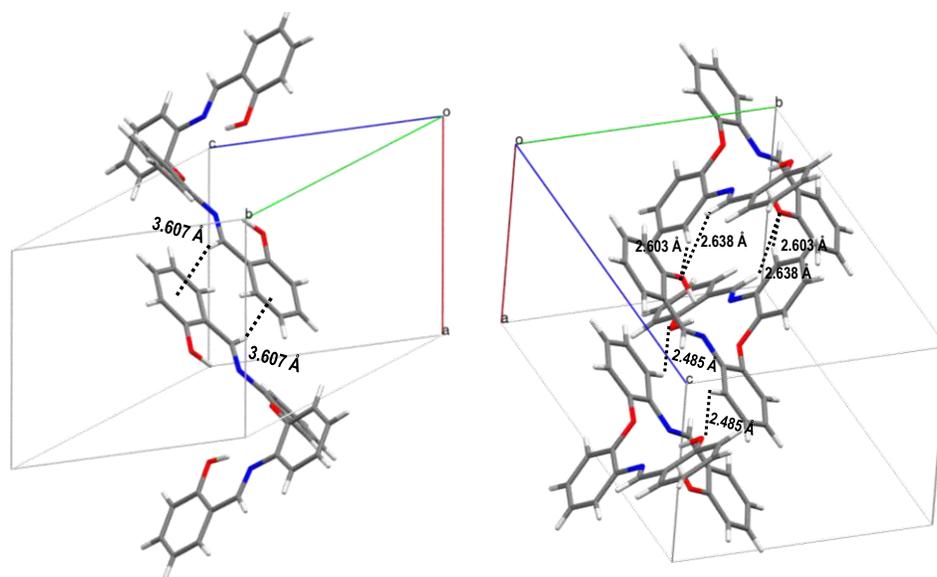
La diferencia fundamental entre las estructuras moleculares de **5** y de **5a** es el ángulo que se forma entre los planos formados por las mitades C₆H₄C(H)=NC₆H₄OH (75.96° en **5** vs 101.11° en **5a**), lo cual indica que el ligante es flexible y puede ajustarse a los requerimientos que un átomo central requiera o imponga.

Tabla 1-4. Distancias de enlace para las interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno para **3**, **4** y **5**.

	D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
3	O2	H2	N1	0.870(18)	1.75(2)	2.553(3)	152(3)
	O3	H3	N2	0.882(18)	1.81(2)	2.626(3)	153(3)
4	O1	H1	N1	0.859(18)	1.85(3)	2.603(3)	146(4)
	O2	H2	N2	0.859(18)	1.84(2)	2.622(3)	151(4)
5	O2	H2	N1	0.848(19)	2.19(4)	2.657(3)	115(4)
	O3	H3	N2	0.87(2)	2.30(6)	2.713(3)	110(4)

1.3.2.3.3 Estructura cristalina de los compuestos 3 y 4.

En la celda unitaria del compuesto **3** y a lo largo del eje *a* se observan interacciones no convencionales de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ entre el C-H de los fragmentos imínicos y el anillo aromático de una molécula adyacente, con distancias de 3.607 Å (Figura 1-19). En el plano *bc* se observan interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno C-H \cdots O con una distancia de 2.60 Å entre C7-H de uno de los fragmentos imínicos y el O3 de un grupo hidroxilo de una molécula adyacente; este mismo grupo hidroxilo presenta una interacción $\text{CH}\cdots\text{O}$ con C3-H a 2.64 Å. Así mismo se observa una interacción de tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre C16-H y O2 con una distancia de 2.49 Å.



a) Interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ en el eje *a*.

b) Interacciones $\text{CH}\cdots\text{O}$ y $\text{CH}\cdots\pi$ en el plano *bc*.

Figura 1-19. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **3**.

En la celda unitaria del compuesto **4**, en el plano *bc* se observan interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre el H7 del fragmento imínico y O2 de un grupo hidroxilo de una molécula adyacente con distancias de 2.703 Å y entre H16 y O1 con una distancia de 2.590 Å. Así mismo, se observan interacciones intermoleculares de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ con una distancia de 3.756 Å entre H4 y el anillo aromático constituido por C8-C13; estas interacciones se muestran en la figura 1-20.

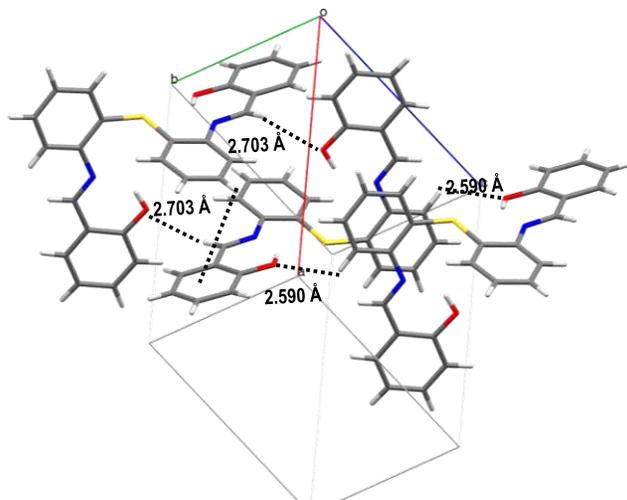


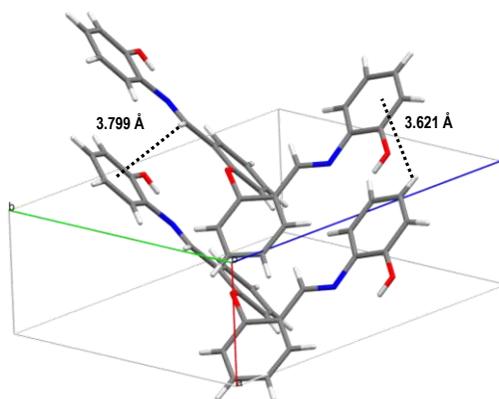
Figura 1-20. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de 4.

Tabla 1-5. Datos cristalográficos y de refinamiento para 3 y 4

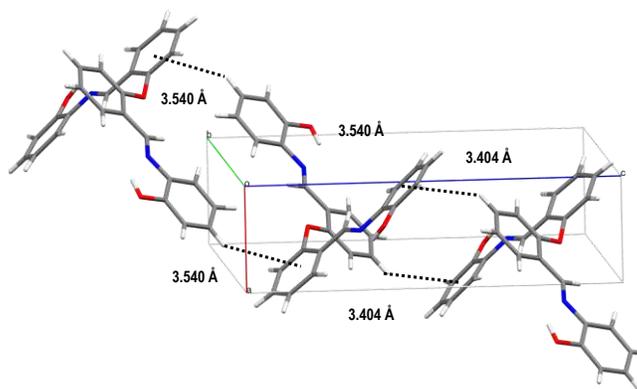
	3	4
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S
Peso molecular	408.44	424.50
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Tamaño del cristal (mm ³)	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.2 × 0.1
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a (Å)	10.101(6)	10.2613(5)
b (Å)	10.464(6)	10.5841(4)
c (Å)	11.344(7)	11.3669(6)
α(°)	68.00(8)	70.218(4)
β(°)	68.07(10)	67.814(5)
γ(°)	85.22(5)	84.279(4)
V (Å ³)	1029.1(11)	1075.09(9)
Z	2	2
Longitud de onda (Å)	1.54180	0.71073
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.701	0.176
F(000)	428.0	444.0
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	9.06 a 144.24	5.84 a 52.74
Completitud para θ	100	100
Datos/ restricciones/ parámetros	4035/2/360	4402/0/354
Bondad de ajuste en F ²	1.142	1.031
Índice final de R [<i>I</i> >2(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0690, wR ₂ = 0.1552	R ₁ = 0.0537, wR ₂ = .1043
Índices R (para 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 (eÅ ⁻³)	0.20/-0.27	0.17/-0.21

1.3.2.3.4 Estructura cristalina del compuesto 5.

En la celda unitaria del compuesto **5** a lo largo del eje *a* se observan interacciones de tipo CH \cdots π entre H11 y el anillo aromático constituido por C8-C13 de una molécula adyacente con una distancia de 3.621 Å. Además, se observa otra interacción CH \cdots π entre H2O y el anillo aromático constituido por C21-C26 a 3.799 Å (Figura 1-21). En el eje *b* se observan interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno O-H \cdots O con una distancia de 2.203 Å, así como una interacción CH \cdots O con una distancia de 2.278 Å. En el plano *bc* (Figura 1-22), existen interacciones del tipo CH \cdots π entre un átomo de hidrógeno de C11 y un anillo aromático de una molécula cercana, con una distancia de 3.540 Å.



a) Interacciones intermoleculares de tipo CH \cdots π en el eje *a*.



b) Intermoleculares de tipo CH \cdots π intermoleculares en el plano *bc*.

Figura 1-21. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **5**.

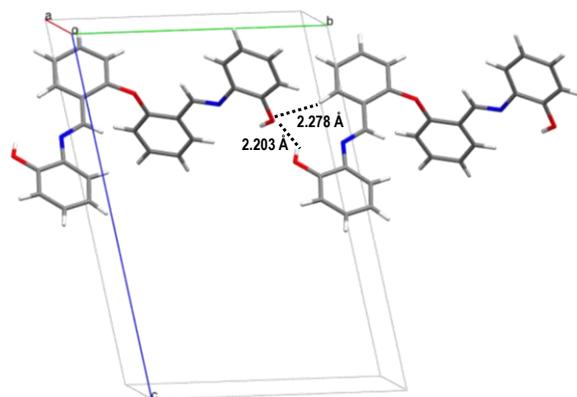
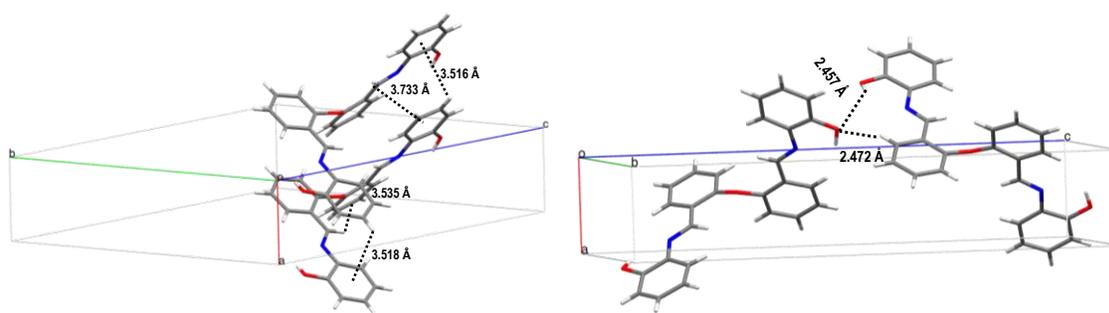


Figura 1-22. Intermoleculares de tipo puente de hidrógeno O-H...O y de tipo C-H...O en el eje *b*.

1.3.2.3.5 Estructura cristalina del compuesto 5a.

En la celda unitaria del compuesto **5a**, en el eje *a* existen interacciones del tipo CH... π entre el CH de los fragmentos imínicos y el anillo aromático de una molécula adyacente con distancias de 3.535 Å y de 3.733 Å, adicionalmente se observan interacciones de tipo entre CH... π entre H11 y el anillo aromático constituido por C8-C13 de una molécula adyacente con una distancia de 3.518 Å y también entre H24 y el anillo aromático constituido por C21-C26 a 3.516 Å. En el eje *c* se observan interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno O-H...O con una distancia de 2.457 Å, así como una interacción CH...O con una distancia de 2.472 Å. En la figura 1-23 se muestran estas interacciones.



a) Interacciones de tipo CH... π intermoleculares en el eje *a*.

b) Interacciones de tipo CH... π intermoleculares en el eje *c*.

Figura 1-23. Interacciones intermoleculares en la estructura de **5a**.

Tabla 1-6. Datos cristalográficos y de refinamiento para 5 y 5a

	5	5a
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃
Peso molecular	408.44	408.44
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Tamaño del cristal (mm ³)	0.50 × 0.40 × 0.30	0.15 × 0.06 × 0.04
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	4.8521(6)	4.6558(4)
b (Å)	12.4554(10)	18.6425(17)
c (Å)	12.4554(10)	23.8131(12)
α(°)	75.424(7)	90
β(°)	85.134(9)	90
γ(°)	86.229(8)	90
V (Å ³)	1046.92(18)	2066.9(3)
Z	2	4
Longitud de onda (Å)	1.54180	1.54180
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.689	0.698
F(000)	428.0	856.00
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	7.34 a 149°	8.046 a 134.116°
Complejidad para θ	99.97	99.97
Datos/ restricciones/ parámetros	4257/0/354	4152/0/280
Bondad de ajuste en F ²	1.034	0.964
Índice final de R [<i>I</i> >2(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0702, wR ₂ = 0.1941	R ₁ = 0.0806, wR ₂ = 0.1435
Índices R (para todos los datos)	R ₁ = 0.0986, wR ₂ = 0.2340	R ₁ = 0.2149, wR ₂ = 0.2309
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e(Å) ⁻³)	0.33/-0.21	0.20/-0.21

1.4 Conclusiones

Se estableció una ruta de síntesis para la obtención de los compuestos flexibles **3**, **4** y **5** los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones y estudios de difracción de rayos X de monocristal.

Los estudios de RMN mediante experimentos de correlación NOESY permitieron determinar que la conformación que adoptan en solución los tres ligantes imínicos es de tipo *E/E*, siendo esta conformación la más favorable para permitir la unión de los átomos donadores de nitrógeno hacia algún átomo central, al estar menos impedido estéricamente si se compara con los isómeros *E/Z* o *Z/Z*. La conformación descrita es congruente con lo observado mediante difracción de rayos X de monocristal, la cual es debida a la presencia de los puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo O-H \cdots N, los cuales ocasionan que el ligante se oriente de esa manera y adopte ese tipo de conformación.

En estado sólido se observa que las interacciones predominantes en la estructura cristalina de los ligantes **3**, **4** y **5** son de tipo entre CH \cdots O y CH \cdots π , las cuales permiten que la estructura molecular crezca en las tres dimensiones y proporcionen cohesión al cristal.

1.5 Procedimiento experimental

Todas las reacciones de condensación para la formación de iminas se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno (99.99 % pureza) mediante el uso de técnicas de Schlenk y/o cánulas. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron obtenidos en el espectrómetro VARIAN VNMR de 400 MHz utilizando CDCl_3 como disolvente. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron registrados a 399.78 MHz y 100.53 MHz respectivamente. Los valores de desplazamientos químico (δ) se presentan en partes por millón y son relativas a $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; las constantes de acoplamiento se indican en Hz. Para indicar la multiplicidad se utilizaron las abreviaturas: s, para una señal simple; d para una señal doble, t para una señal triple, dd para una señal doble de dobles, dt para una señal doble de triples, td para una señal triple de dobles y m para señales múltiples.

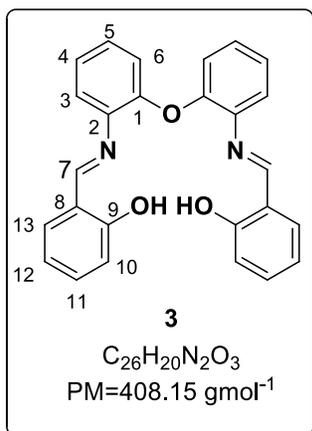
Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Gx por transformada de Fourier en disolución en CH_2Cl_2 en película de CsI y los valores se expresan en cm^{-1} . Los espectros de Raman se obtuvieron en el intervalo de $3600\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ en un espectrofotómetro GX NIR FT-RAMAN.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Mel Temp II digital en tubos capilares abiertos y se reportan sin corrección.

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), con detector Atlas. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2 y el paquete de programas de Shelxtl.

El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

1.5.1 Preparación del ligante 3.



En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó un equivalente de amina (0.500 g, 2.50 mmol), seguido de dos equivalentes de salicilaldehído (0.52 mL, 5.0 mmol) y un exceso de Na_2SO_4 anhidro, disueltos en tolueno (25 mL). La reacción se dejó agitar a reflujo durante 24 horas. Al término de la reacción se retiró el Na_2SO_4 mediante filtración y se evaporó el disolvente a presión reducida en el rotavapor. Se obtuvieron 0.959 g (94% de rendimiento) de cristales de color naranja y p.f. de 178-179 ° Análisis elemental

calculado para $C_{26}H_{20}N_2O_3$: C, 76.45; H, 4.94. Determinado: C, 76.25; 4.91%

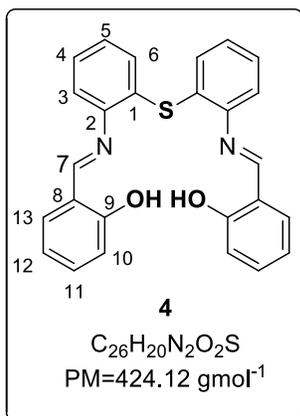
1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°) δ ppm: : 13.15 (s, 2H, OH) 8.67 (s, 2H, H7), 7.31 (td, 2H, $J = 7.6$ Hz, $J = 2.1$ Hz, H11), 7.30 (d, 2H, $J = 7.3$ Hz, H13), 7.26 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 2.1$ Hz, H3), 7.20 (td, 2H, 7.5 Hz, $J = 2.1$ Hz, H5), 7.16 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, H4), 6.98 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, H6), 6.94 (m, 2H, H10), 6.85 (ddd, 2H, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, H12).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25°) δ ppm: 164.1 (C7), 161.4 (C9), 149.7 (C1), 139.7 (C2), 133.2(C11), 132.5(C13), 127.8 (C5), 124.4(C4), 121.0 (C3), 119.5 (C6), 119.4(C8), 119.0 (C12), 117.4(C10).

IR ν_{max} (Csl), cm^{-1} : 3066 (CH_{arom}), 2500-3230 (O-H), 1622 (C=N), 1579 (C=C), 1236 (C-O-C).

Raman (200 mV) ν cm^{-1} 3066 (CH_{arom}), 1622 (C=N), 1580 (C=C), 1236 (C-O-C).

1.5.2 Preparación del ligante 4.



En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó un equivalente de amina (0.500 g, 2.3 mmol), seguido de dos equivalentes de salicilaldehído (0.48 mL, 4.6 mmol) y un exceso de Na_2SO_4 anhidro, disueltos en tolueno (25 mL). La reacción se dejó agitar a reflujo durante 24 horas. Al término de la reacción se retiró el Na_2SO_4 mediante filtración y se evaporó el disolvente a presión reducida en el rotavapor. Se obtuvieron 0.975 g (92% de rendimiento) de cristales de color amarillo y p.f. de 163.8°C-164.5°C. Análisis elemental calculado para $C_{26}H_{20}N_2O_2S$: C, 73.56; H, 4.75, Determinado: C, 73.56; H 4.75%.

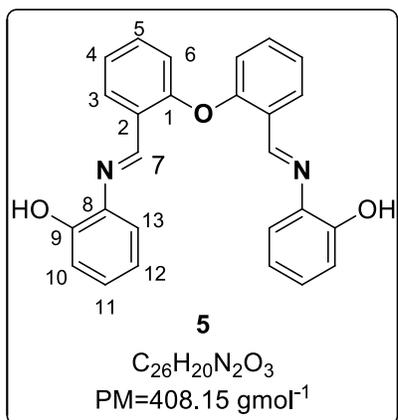
1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°) δ ppm: 12.85 (s, 2H, OH) 8.52 (s, 2H, H7), 7.34 (td, 2H, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H4), 7.33 (dd, 2H, $J = 8.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, H11), 7.30 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H6), 7.25 (dd, 2H, 8.5 Hz, $J = 1.2$ Hz, H13), 7.17 (dd, 2H, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H3), 7.16 (td, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H5), 6.95(d, 2H, $J = 8.5$ Hz, H10), 6.89 (ddd, 2H, $J = 8.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, H12)

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25°) δ ppm: 163.0 (C7), 161.2 (C9), 148.3 (C2), 133.4 (C11), 132.5 (C13), 132.1 (C6), 130.3 (C1), 128.5(C4), 127.4 (C11), 119.3 (C8), 119.0 (C12), 118.6 (C3), 117.4(C10).

IR ν_{max} (Csl), cm^{-1} 3063 (CH_{arom}), 2500-3100 (O-H), 1616 (C=N), 1576 (C=C), 755 (C-S-C).

Raman (150 mV) ν cm^{-1} 3063 (CH_{arom}), 1616 (C=N), 1576 (C=C), 755 (C-O-C).

1.5.2 Preparación del ligante 5.



En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó un equivalente del dialdehído (0.500 g, 2.21 mmol), seguido de 2.2 equivalentes de *o*-aminofenol (0.530 g, 4.87 mmol) y un exceso de Na_2SO_4 anhidro, disueltos en tolueno (25 mL); posteriormente se adicionó H_2SO_4 en cantidades catalíticas. La reacción se dejó agitar a reflujo durante 24 horas. Al término de la reacción se retiró el Na_2SO_4 mediante filtración y se evaporó el disolvente a presión reducida en el

rotavapor. La mezcla de reacción fue extraída con diclorometano ($3 \times 15 \text{ mL}$). La fase orgánica se separó, se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida en el rotavapor. Se obtuvieron 0.766 g (85% de rendimiento) de un sólido de color naranja con p.f. de 168.8°C - 169°C . Análisis elemental calculado para $C_{26}H_{20}N_2O_3$: C, 76.45; H, 4.94. Determinado: 76.77%; H 5.02%.

$^1\text{H RMN}$ ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°) δ ppm: 9.19 (s, 2H, H7), 8.31 (dd, 2H, $J = 7.6 \text{ Hz}$, $J = 1.8 \text{ Hz}$, H3), 7.47 (ddd, 2H, $J = 8.3 \text{ Hz}$, $J = 7.6 \text{ Hz}$, $J = 1.8 \text{ Hz}$, H5), 7.29 (td, 2H, $J = 7.6 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, H4), 7.28 (dd, 2H, 8.0 Hz, $J = 1.3 \text{ Hz}$, H13), 7.20 (ddd, 2H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, $J = 7.4 \text{ Hz}$, $J = 1.3 \text{ Hz}$, H11), 7.02 (dd, 2H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, $J = 1.8 \text{ Hz}$, H10), 6.93 (dd, 2H, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1.0 Hz, H6), 8.87 (m, 2H, H12).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25°) δ ppm: 157.3 (C1), 152.5(C9), 151.8 (C7), 135.7(C8), 133.3(C5), 129.4(C11), 128.1 (C3), 127.2(C2), 124.5(C13), 120.3(C12), 119.1(C6), 116.2(C4), 115.6(C10).

IR ν_{max} (Csl), cm^{-1} 3063 (CH_{arom}), 3240-3367 (O-H), 1620 (C=N), 1597 (C=C), 1248 (C-O-C).

Raman (50 mV) ν cm^{-1} 3079 (CH_{arom}), 1620 (C=N), 1580 (C=C), 1248 (C-O-C).

*Capítulo 2. Síntesis de complejos
organometálicos de Rh(III) e Ir(III)*

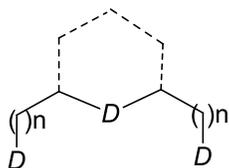
Capítulo 2

Síntesis de complejos organometálicos de Rh(III) e Ir(III)

2.1 Antecedentes

La síntesis y reactividad de complejos organometálicos que contienen en su estructura ligantes η^5 -ciclopentadienilo (Cp) y η^5 -pentametilciclopentadienilo (Cp*) ha sido de gran importancia en el desarrollo de la química organometálica de metales de transición, entre los cuales destacan Ir(III) y Rh(III).¹⁸ En la literatura se han reportado ampliamente este tipo de compuestos cuya característica principal es que los ligantes Cp y Cp* estabilizan al centro metálico actuando como ligantes tridentados mediante una coordinación (η^5) de tipo facial.¹⁹

En años recientes, la química de complejos organometálicos que contienen ligantes de tipo pinza con diferentes átomos donadores ha sido investigada ampliamente²⁰ debido a la actividad catalítica que presentan en la hidrogenación de cetonas y aldehídos.²¹ El término de ligante de tipo pinza se refiere a especies que contienen en su estructura átomos donadores en posiciones estratégicas que le permiten coordinarse a un centro metálico de manera tridentada; la estructura general de estos ligantes se muestra en la figura 2-1.²²



D= Átomo donador
n= variable

Figura 2-1. Estructura general de un ligante de tipo pinza.

¹⁸ R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3ª edición. Wiley-Interscience: New York, **2001**; Capítulo 5, p 129.

¹⁹ O. Prakash, P. Singh, G. Mukherjee, A. K. Singh, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3379–3388.

²⁰ E. W. Abel, F.A Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press. Oxford, U.K. **1995**.

²¹ Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4113.

²² David Morales-Morales, *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338-346

La versatilidad de estos ligantes hacia la coordinación metálica se atribuye a los diferentes efectos estéricos y electrónicos que estos ligantes proporcionan para modular las propiedades de los centros metálicos.²³ La alta estabilidad térmica de los complejos con ligantes de tipo pinza permite que estos puedan actuar como catalizadores en reacciones muy endotérmicas; esta propiedad es la responsable de su efectividad en reacciones catalíticas de hidrogenación y deshidrogenación.²⁴

Los compuestos con fórmula general $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ ($D = O, S$) que pueden formar anillos de tipo quelato de cinco y seis miembros poseen una estructura adecuada para ser considerados buenos candidatos para llevar a cabo la formación de complejos organometálicos, ya que presentan una combinación de átomos donadores duros y blandos lo cual es favorable para una amplia variedad de transformaciones químicas. En particular, estos ligantes son capaces de formar enlaces fuertes hacia metales de transición con estados de oxidación altos a través de los átomos de nitrógeno, mientras que el átomo D puede asistir en la formación de un enlace adicional con el centro metálico lo cual ayuda a modular su densidad electrónica; estas modificaciones pueden alterar las propiedades electrónicas así como la reactividad de los complejos formados.²⁵

Con respecto a la obtención de complejos organometálicos derivados de ligantes $[NDN]$ y que contienen en su estructura al fragmento pentametilciclopentadienilo (Cp^*), se han reportado dos complejos organometálicos de tántalo derivados del ligante **2**.²⁶ En ese estudio se ha descrito que el compuesto **2** se comporta como un ligante tridentado ocupando una cara triangular en los complejos organometálicos obtenidos, los cuales muestran una geometría pseudooctaédrica alrededor del centro metálico, en donde el ligante Cp^* se encuentra en una posición *trans* al átomo de azufre (Figura 2-2).

²³ J. Choi, A. H. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761–1779.

²⁴ F. Hanasaka, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4322.

²⁵ M.F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, John Wiley & Sons. New York, **2008**.

²⁶ R. Fandos, R., J. Fernández-Gallardo, A. Otero, A.; J. Rodríguez, M. J. Ruiz, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1551–1557.

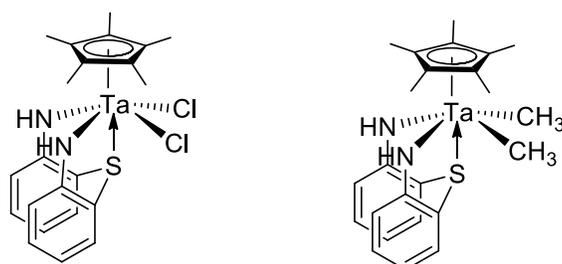


Figura 2-2. Complejos organometálicos de tántalo derivados del ligante 3.

También ha sido informada la síntesis de compuestos organometálicos de iridio con ligantes **NDN** donadores ($D = O, S$) derivados de **1** y **2**,²⁷ la cual es una modificación de metodologías reportadas para la formación de compuestos de Ir(I) derivados de ligantes *tris*-pirazolilborato.^{28, 29} Así, cuando $D = O$, el ligante se encuentra unido a dos átomos de iridio diferentes mediante los átomos de nitrógeno; en este complejo el ligante **1** actúa como un ligante monodentado hacia cada centro metálico mientras que, cuando $D = S$, el ligante **2** actúa como un ligante tridentado hacia el centro metálico, completando así la esfera de coordinación de iridio (Figura 2-3).

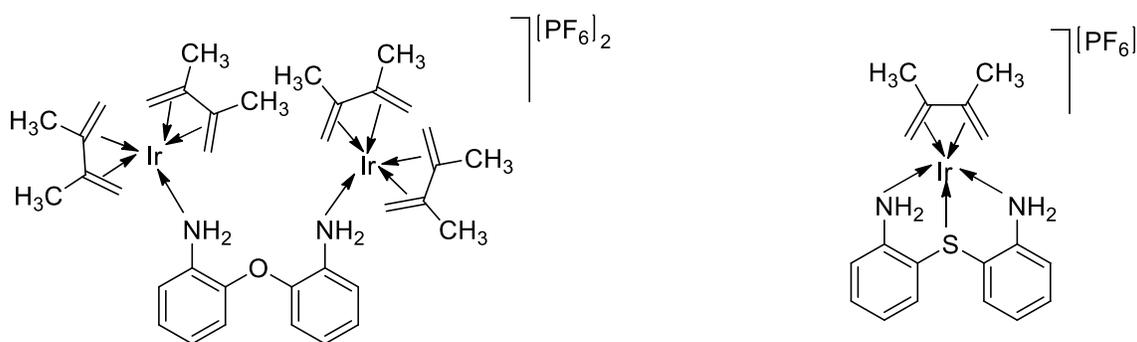


Figura 2-3. Complejos organometálicos de iridio derivados de los ligantes **1** y **2**.

²⁷ U. Hernández-Balderas. Tesis de doctorado. *Compuestos de coordinación y organometálicos de rodio, iridio paladio y platino con ligantes donadores (D= O, S): Síntesis, reactividad y análisis estructural de interacciones no-covalentes*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2015**.

²⁸ I.I. Padilla-Martínez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Organometallics*, **2002**, 21, 93.

²⁹ M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics*, **2000**, 19, 3120.

Los complejos organometálicos con ligandos que contienen en su estructura elementos del grupo 16 (calcógenos) han recibido una especial atención, debido a su aplicación en catálisis.³⁰ Prakash⁷ y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de complejos de rodio e iridio (III) con ligandos calcogenados de tipo media pinza (figura 2-4), los cuales resultaron catalizadores eficientes en la reacción de oxidación de alcoholes secundarios con óxido de *N*-metilmorfolina, así como en la reacción de hidrogenación de cetonas con isopropanol. Estos compuestos muestran una geometría de tipo octaédrica, en donde el anillo $\eta^5\text{-Cp}^*$ ocupa una cara triangular del octaedro, mientras que se forma un anillo quelato a través del átomo **D** y del átomo de nitrógeno. Así mismo, un átomo de cloro completa la esfera de coordinación del centro metálico. El orden de reactividad observado de manera experimental en los complejos obtenidos es Rh>Ir; estos resultados se corroboraron mediante cálculos DFT.

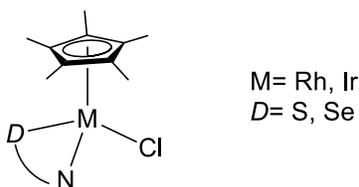


Figura 2-4. Estructura general de los complejos organometálicos con ligandos calcogenados de tipo media pinza.

Basándose en lo anterior, se plantea el uso de los compuestos **1** y **2** que contienen en su estructura dos grupos aminofenil y un átomo donador que actúa como puente entre ellos; en la figura 2-5 se muestra la estructura de estos ligandos.

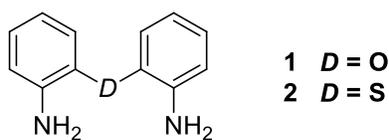


Figura 2-5. Estructura de los ligandos **1** y **2**.

Así mismo, se pretende llevar a cabo la coordinación de estos ligandos tridentados con fórmula general $[\text{N}^{\wedge}\text{D}^{\wedge}\text{N}]$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$) hacia derivados organometálicos de iridio y rodio para analizar las diferencias estructurales en los compuestos organometálicos formados en función del átomo donador y del centro metálico.

³⁰ O. Pamies, M. Dieguez, G. Net, A. Ruiz, C. Claver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 24, **1999**, 3439.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

- Estudiar la capacidad coordinante de los ligantes **1** y **2** mediante su reacción con compuestos diméricos $[M(Cp^*)Cl_2]_2$ en presencia de $Ag[BF_4]$ para formar compuestos de coordinación de tipo iónico que contengan en su estructura al fragmento pentametilciclopentadienilo (Cp^*).

2.2.2 Objetivos Específicos

- Comparar la reactividad de los dímeros $[M(Cp^*)(\mu-Cl)Cl]_2$ ($M = Rh, Ir$) hacia los ligantes **1** y **2**.
- Analizar las diferencias estructurales en los compuestos organometálicos formados en función del átomo donador **D** y del centro metálico.

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1 Síntesis de los ligandos 1 y 2 y de los precursores de Ir(III) y Rh(III).

Siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de trabajo,²⁷ se llevó a cabo la síntesis de los ligandos 1 y 2 cuyas estructuras se muestran en la figura 2-6.

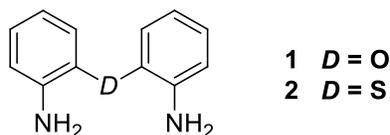
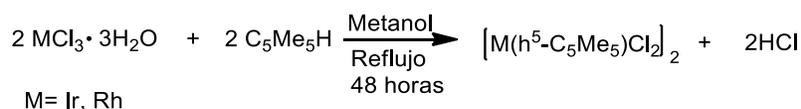


Figura 2-6. Estructura de los ligandos 1 y 2.

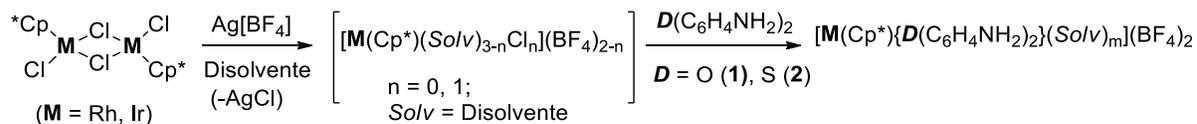
Para iniciar con las reacciones de coordinación hacia iridio, se realizó la síntesis de los compuestos precursores de iridio y rodio $[M(Cp^*)(\mu\text{-Cl})Cl]_2$ ($M=Ir, Rh$) de acuerdo a las condiciones de reacción descritas en la literatura (Esquema 2-1).³¹



Esquema 2-1. Ruta de síntesis de los precursores organometálicos de Ir(III) y Rh(III).

2.3.2 Síntesis de complejos organometálicos de Ir(III) derivados de 1 y 2.

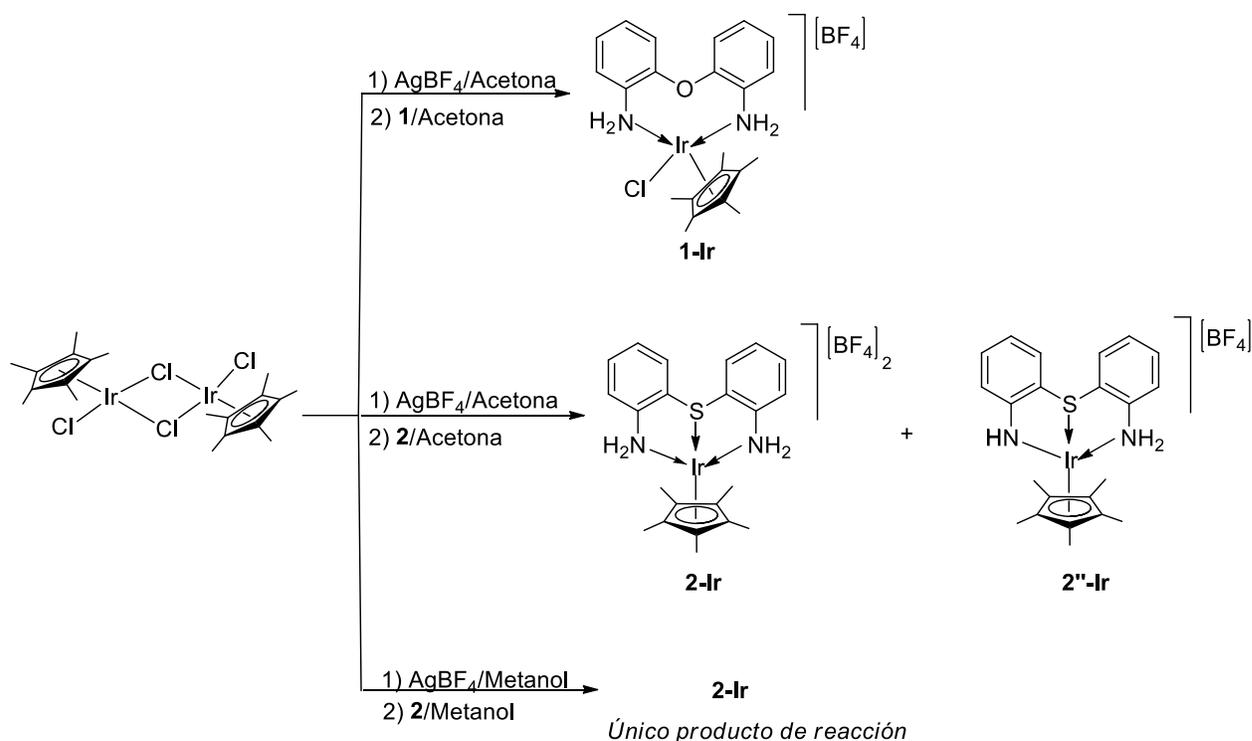
La síntesis de los complejos **1-Ir** y **2-Ir** se realizó con base en lo revisado en los antecedentes,³¹ mediante dos etapas como se muestra en el esquema 2-2.



Esquema 2-2. Reacción propuesta para preparar los complejos iónicos de rodio e iridio.

³¹ C. White, A. Yates, P.M. Maiti, *Inorg. Synth*, **1992**, 29, 228-234.

En la primera etapa se hace reaccionar el precursor organometálico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ utilizando como disolvente acetona, metanol o acetonitrilo para formar la especie reactiva que ha sido descrita de forma general como alguna de las siguientes especies: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{Sol}/\nu)_3](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{Sol}/\nu)_2\text{Cl}](\text{BF}_4)$ o incluso $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{Sol}/\nu)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ en donde los ligantes lábiles de disolvente (Sol/ν) o de cloro pueden ser sustituidos. En la segunda etapa se incorpora el ligante (disuelto en acetona, metanol o acetonitrilo, según sea el caso) a la mezcla de reacción; ambos pasos se realizan a temperatura ambiente. Con base en esta reacción, así como en los antecedentes se esperaba que cuando $D = \text{O}$ la coordinación $\text{M} \leftarrow \text{O}$ fuera débil y que probablemente una molécula de disolvente Sol/ν completara la esfera de coordinación del centro metálico. Por el contrario, cuando $D = \text{S}$, este átomo donador se debería coordinar a M completando así la esfera de coordinación del metal y, por tanto, no habría ninguna molécula de disolvente unida al centro metálico. Los resultados de las reacciones realizadas y las condiciones de reacción se muestran en el esquema 2-3, en donde se observa que, además de los complejos esperados, se obtuvo a un compuesto con una situación de enlace diferente a la esperada ($2''\text{-Ir}$).



Esquema 2-3. Ruta de síntesis de los complejos de iridio derivados de **1** y **2**.

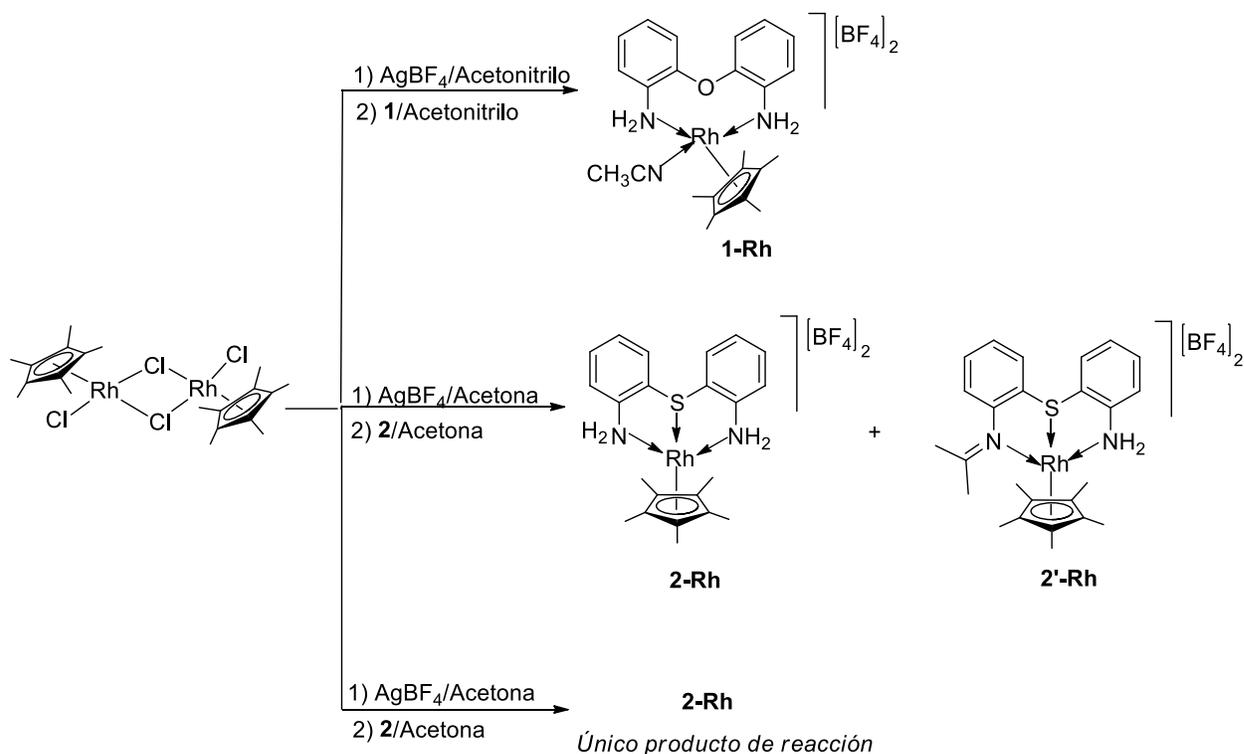
Se determinó que los complejos **2-Ir** y **2''-Ir** se encuentran en una relación aproximada 3:1 respectivamente, lo anterior de acuerdo a lo observado en el espectro de RMN ^1H con base en la relación de las integrales para los hidrógenos correspondientes a los metilos del fragmento Cp* de cada uno de los complejos anteriormente mencionados.

Para evitar la formación del complejo **2''-Ir** se realizó una modificación en el disolvente empleado; al utilizar metanol como disolvente se obtuvo solamente al complejo **2-Ir** como producto de reacción.

2.3.3 Síntesis de complejos organometálicos de Rh(III) derivados de 1 y 2.

La síntesis de los complejos **1-Rh**, **2-Rh** y **2'-Rh** se realizó de manera análoga a la descrita para los complejos de iridio (Esquema 2-4), realizando únicamente modificaciones en el disolvente. En el caso del compuesto **1-Rh** se utilizó como disolvente acetonitrilo debido a que, al utilizar acetona, se obtenía una mezcla compleja de compuestos.

En la reacción del ligante **2** con el precursor organometálico de rodio se observó que si se utilizaba acetona como disolvente se obtenía la mezcla de los compuestos **2-Rh** y **2'-Rh**, ya que uno de los grupos amina de **2** reacciona con una molécula de acetona mediante una reacción de condensación para dar lugar a un compuesto de tipo imínico, por lo que se propuso emplear otro disolvente para evitar la formación de la imina **2'-Rh**, así al utilizar metanol se logró la obtención del compuesto **2-Rh** como único producto de reacción.



Esquema 2-4. Ruta de síntesis de los complejos **1-Rh**, **2-Rh** y **2'-Rh**.

Se determinó que los complejos **2-Rh** y **2'-Rh** se encuentran en una relación aproximada 2:3 respectivamente, lo anterior con base en la relación de las integrales observadas para los hidrógenos correspondientes a los metilos del fragmento Cp^* en el espectro de RMN ^1H .

2.3.4 Caracterización estructural

2.3.4.1 Espectroscopía de infrarrojo

Los complejos de **1-Rh**, **2-Rh**, **1-Ir**, **2-Ir** fueron analizados en estado sólido por espectroscopía vibracional de infrarrojo, en pastilla de KBr. Los complejos **2'-Rh** y **2''-Ir** no se analizaron mediante esta técnica debido a que estaban en mezcla, sin embargo, sí se analizaron mediante RMN y difracción de rayos X ya que se pudieron separar los cristales adecuados. En la tabla 2-1 se presentan las frecuencias en que fueron observadas las bandas de vibración más representativas para los ligantes libres **1** y **2**, así como para los complejos correspondientes.

Tabla 2-1. Número de onda (cm^{-1}) para los ligantes **1**, **2** y sus derivados organometálicos de Rh(III) e Ir(III).

	ν N-H	ν C-H	ν C=C	ν C-O-C
1	3442	3036	1621, 1495	1203
1-Rh	3453	3287	1619, 1495	1207
1-Ir	3454	3297	1619, 1497	1209
2	3455	3059	1611, 1492	-
2-Rh	3453	3260	1622, 1479	-
2-Ir	3440	3251	1615, 1478	-

En los espectros de IR de los complejos derivados de los ligantes **1** y **2**, se puede notar que la coordinación de éstos hacia el centro metálico no ejerce un efecto notable en los grupos N-H ya que el número de onda en los complejos organometálicos no se modifica considerablemente en comparación con el ligante libre, mientras que la banda de vibración de tensión del grupo C-H se desplaza ligeramente hacia frecuencias mayores en comparación a lo observado para **1** y **2**.

Los números de onda para las bandas de tensión C=C correspondientes a los anillos aromáticos no se modifican considerablemente ni tampoco las bandas de vibración de tensión C-O-C, por lo que se puede decir que la coordinación del ligante hacia el centro metálico no ejerce un efecto pronunciado en estos fragmentos.

2.3.4.2 Espectrometría de masas

Se obtuvieron los espectros de masas de los complejos derivados de **1** y **2** mediante la técnica de ionización por electroespray (ESI), encontrando el patrón isotópico típico del metal (Rh o Ir) en los complejos obtenidos. En la figura 2-7 se muestra, a manera de ejemplo, el histograma obtenido para el complejo **2-Ir** y en la figura 2-8 la ampliación de los picos correspondientes al catión molecular de **1-Rh**, **1-Ir**, **2-Rh**, **2-Ir** así como el patrón isotópico calculado³², observando que los datos experimentales empatan bien con los calculados. Así mismo, en la tabla 2-2 se muestran los picos encontrados en los histogramas de los compuestos, en el compuesto **1-Rh** solo fue posible observar el pico correspondiente al ion molecular, mientras que en el compuesto **1-Ir** se lograron observar dos picos adicionales que corresponden a los cationes $[\text{MCp}^*\text{LCl}]^+$ y $[\text{MCp}^*\text{Cl}]^+$ y que en los compuestos **2-Rh**, **2'-Rh** y **2-Ir** derivados del ligante **2** se observa la fragmentación del ligante dando lugar a la pérdida de un fragmento Ph-NH₂.

Tabla 2-2. Picos de iones moleculares y fragmentaciones en espectrometría de masas de los compuestos 1-Rh , 1-Ir , 2-Rh , 2'-Rh y 2-Ir .			
	$[\text{MCp}^*\text{LCl}]^+$	$[\text{MCp}^*\text{Cl}]^+$	$[\text{MCp}^*\text{L}]^+ - \text{PhNH}_2$
1-Rh			437.10
1-Ir	563.100	363.100	527.10
2-Rh			453.00
2'-Rh			402.00
2-Ir			452.100

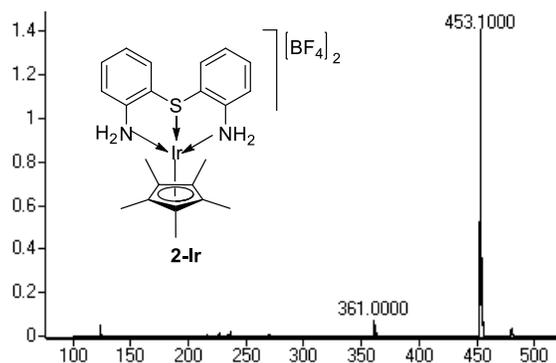


Figura 2-7. Espectro de masas del compuesto **2-Ir**.

³² Los patrones isotópicos para los complejos organometálicos se calcularon en la página <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm> (acceso diciembre 2015).

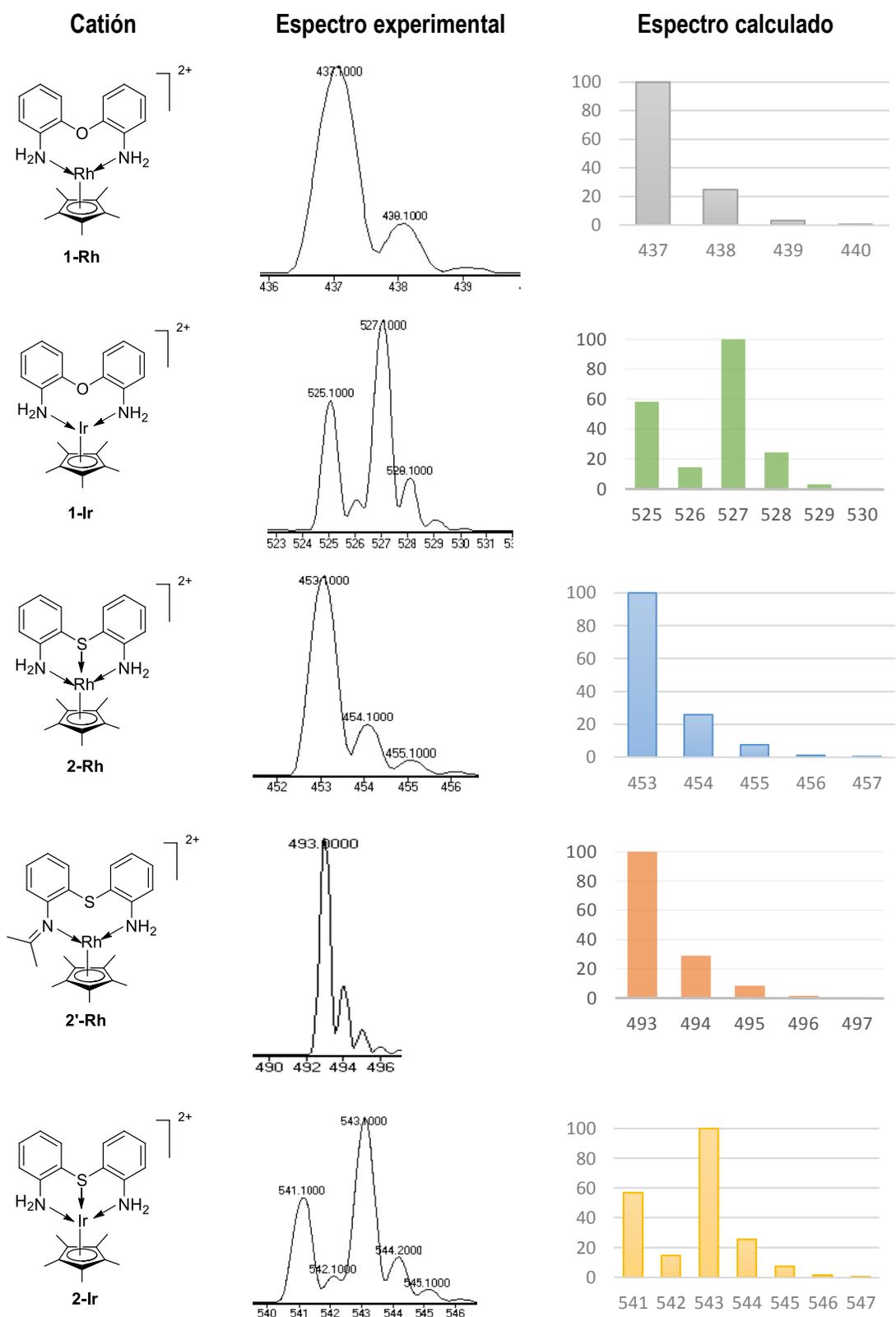


Figura 2-8. Ampliaciones de los histogramas de m/z de los cationes moleculares de los complejos 1-Rh, 1-Ir, 2-Rh, 2'-Rh y 2-Ir comparados con la distribución isotópica calculada.³²

2.3.4.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de los compuestos 1-Rh, 1-Ir, 2-Rh, 2'-Rh, 2-Ir y 2''-Ir.

Todos los compuestos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{19}F y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectros de correlación COSY, HSQC y HMBC para una asignación inequívoca de las señales. El compuesto **1-Ir**, así como las mezclas de los compuestos **2-Rh/ 2'-Rh** y **2-Ir/ 2''-Rh** fueron caracterizadas en solución de acetona- d_6 , mientras que los espectros de los compuestos **1-Rh** y **2-Rh** en metanol- d_4 .

2.3.4.4 Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{11}B y ^{19}F .

En los espectros de ^1H de los productos de reacción de **1** y **2** con $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ (M= Ir, Rh) se observan todas las señales de los anillos aromáticos desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a los ligantes. Este desplazamiento puede atribuirse a la coordinación del ligante hacia el centro metálico originando un efecto de desprotección de las señales de protón hacia frecuencias altas.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón de compuesto **1-Rh** (Figura 2-9) se identificaron cuatro señales en la zona de aromáticos, una señal doble en 7.33 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H6, una señal doble traslapada en 7.28 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H3, una señal triple (traslapada con H3) en 7.25 ppm que integra para dos protones y que corresponde a H4, una señal triple en 7.18 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H5 y finalmente en 1.49 ppm se observa una señal simple que integra para quince protones y que corresponde a los metilos del fragmento Cp*. Este complejo no se caracterizó mediante RMN de ^{13}C debido a que el ligante **1** se descoordina rápidamente en solución, lo anterior es propuesto pues se observa que al cabo de unos minutos comienzan a aparecer las señales correspondientes al ligante libre, en el rango de 6.70 a 7.00. ppm aproximadamente

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de **1-Ir** (Figura 2-10) mostró cuatro señales en la zona de aromáticos, una señal doble en 7.55 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H6, una señal doble en 7.41 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H3, una señal triple en 7.35 ppm que integra para dos protones y que corresponde a H4, una señal triple en 7.29 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H5 y finalmente en 1.52 ppm se observa una señal simple que integra para quince protones y que corresponde a los metilos del fragmento Cp*.

Las señales en la zona de aromáticos se observan ensanchadas tanto para el compuesto **1-Rh** como para **1-Ir**; se plantea que lo anterior es debido a la flexibilidad que presenta el anillo quelato de ocho miembros formado entre el ligante y el centro metálico.

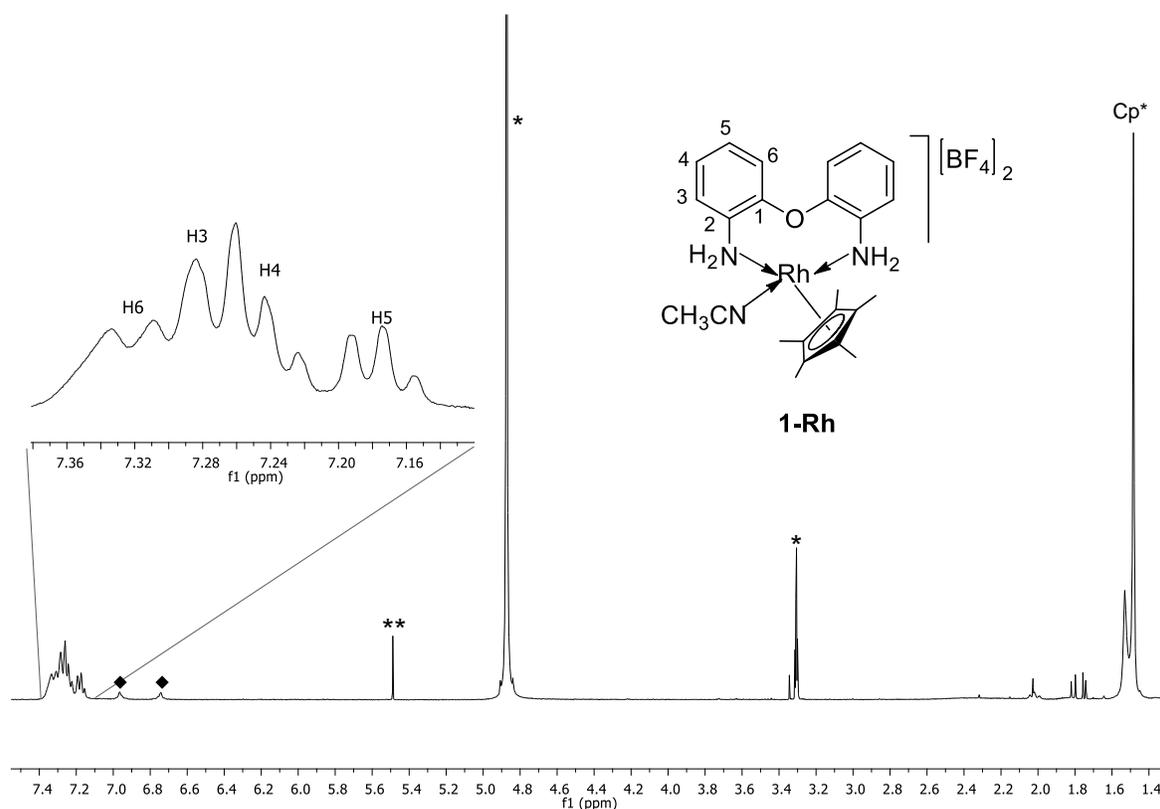


Figura 2-9. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) de **1-Rh** en metanol- d_4 a 25°C . *Señales correspondientes a metanol- d_4 . **Señal residual de CH_2Cl_2 . ♦ Señales de ligante libre.

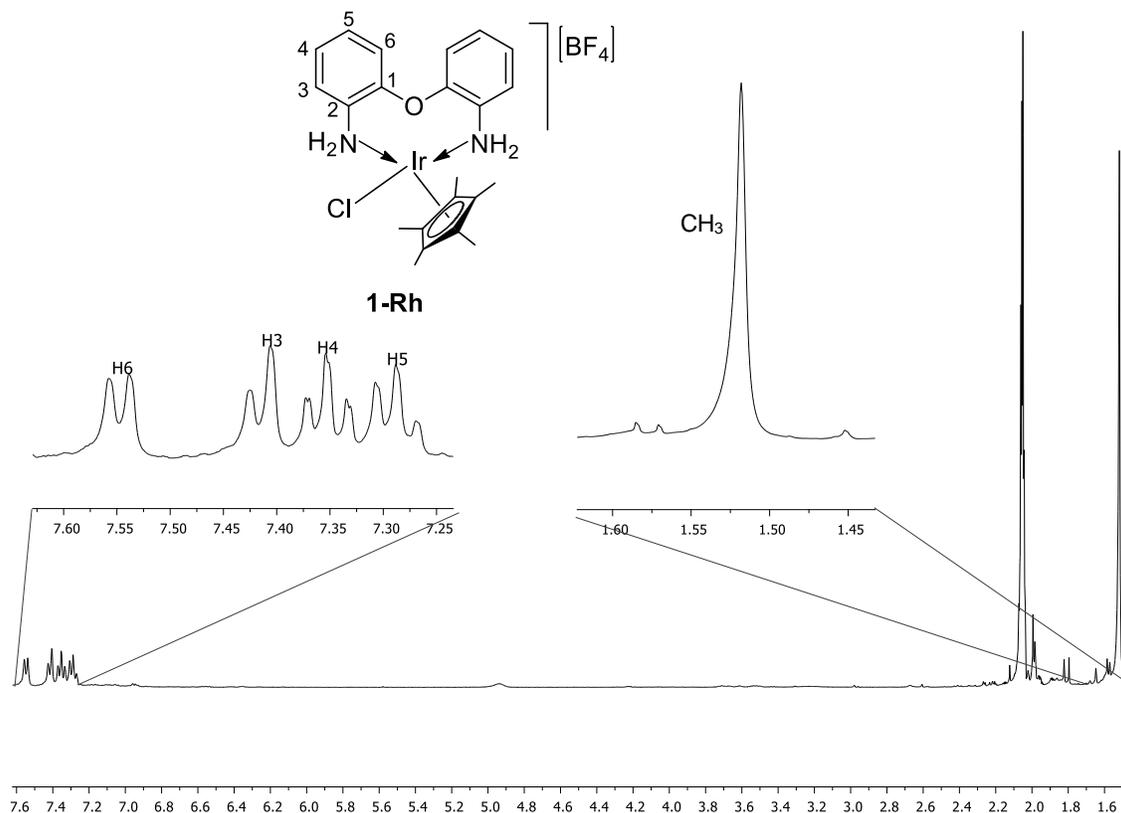


Figura 2-10. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) del compuesto **1-Ir** en acetona- d_6 a 25°C .

En los espectros de ^1H de los productos de reacción del ligante **2** con $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) se observan las señales de los anillos aromáticos desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto al compuesto **2** por la coordinación del ligante hacia el centro metálico la cual origina la desprotección de las señales de protón.

En el espectro de ^1H (Figura 2-11) del producto de reacción de **2** con $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ se observó la presencia de dos complejos organometálicos **2-Rh** y **2'-Rh**, cuya estructura molecular fue confirmada mediante difracción de rayos X de monocristal.

Para el complejo **2-Rh** se identificaron cuatro señales en la zona de aromáticos que integraron para dos protones cada una de ellas, una señal múltiple en 8.14 ppm que se asignó a H6, una señal doble de dobles para H3, señales triples de dobles en 7.54 ppm y 7.46 ppm para H4 y H5 respectivamente y una señal simple en 2.01 ppm que se asignó para los metilos del fragmento Cp^* .

Para el complejo **2'-Rh** se observó una señal doble de dobles en 8.30 ppm y que se asignó a H12, una señal múltiple en 7.69 ppm que se asignó a H9, una señal triple de dobles en 7.65 ppm que se asignó a H11, una señal doble de dobles en 7.54 ppm que integró para dos protones y que se asignó a H4 y H10, para H6 se observó una señal doble de dobles en 7.48 ppm, en 7.33 ppm se observó una señal múltiple la cual se asignó a H5, también se observó una señal en 2.09 ppm que integró para seis protones y que corresponde a los dos metilos del fragmento imina y finalmente se observó una señal simple que integra para quince protones correspondientes a los cinco metilos de Cp*. Esta mezcla de compuestos se caracterizó únicamente mediante RMN de ^1H y difracción de rayos X de monocristal.

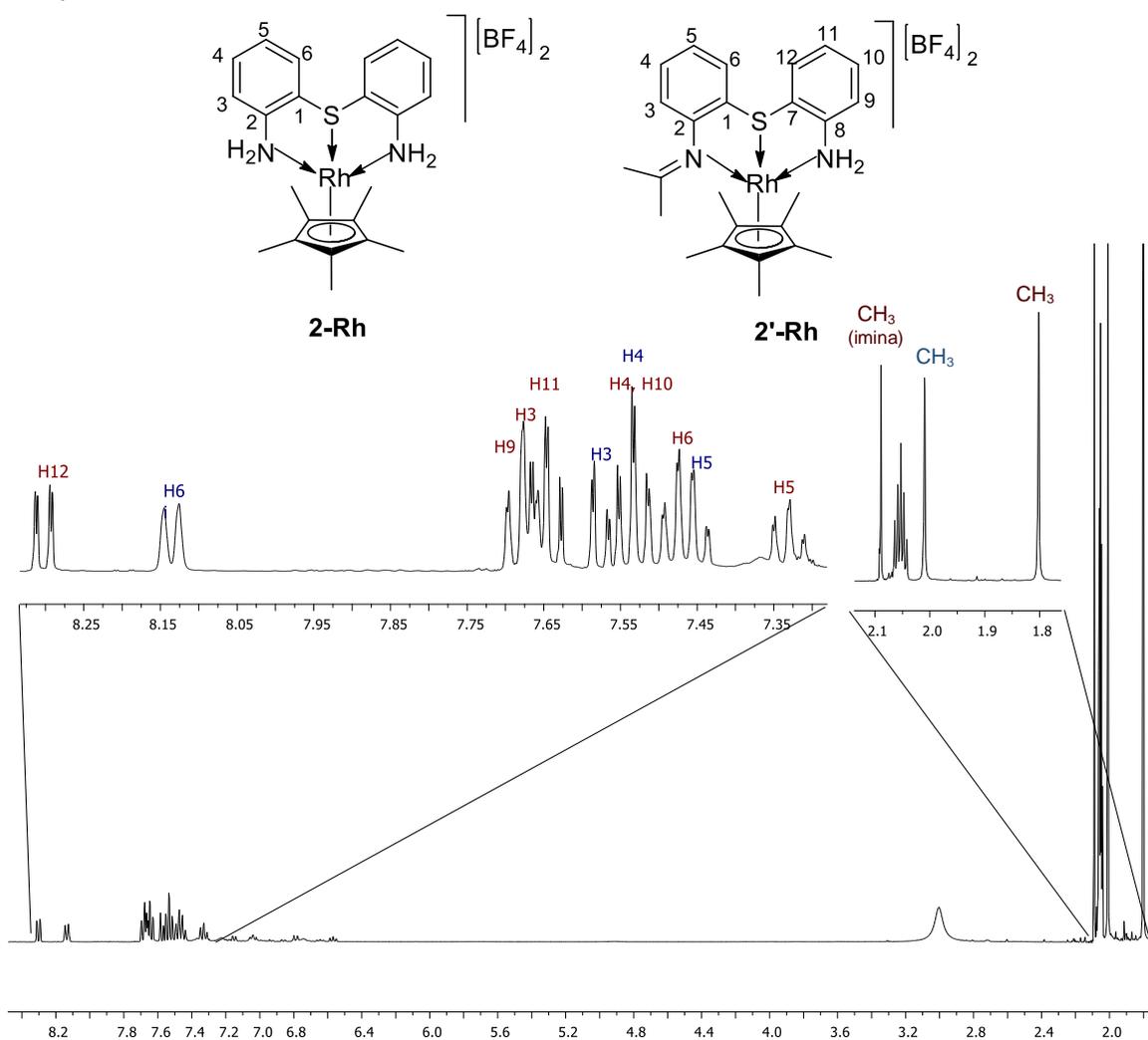


Figura 2-11. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) de los compuestos **2-Rh**(azul) y **2'-Rh**(rojo) en acetona- d_6 a 25°C.

Para evitar la formación del complejo **2-Rh** se llevó a cabo la reacción de **2** con el precursor organometálico utilizando como disolvente metanol, en el espectro de ^1H (Figura 2-12) se observa la presencia **2-Rh** como único producto de reacción, cuya naturaleza se corroboró mediante difracción de rayos X de monocristal.

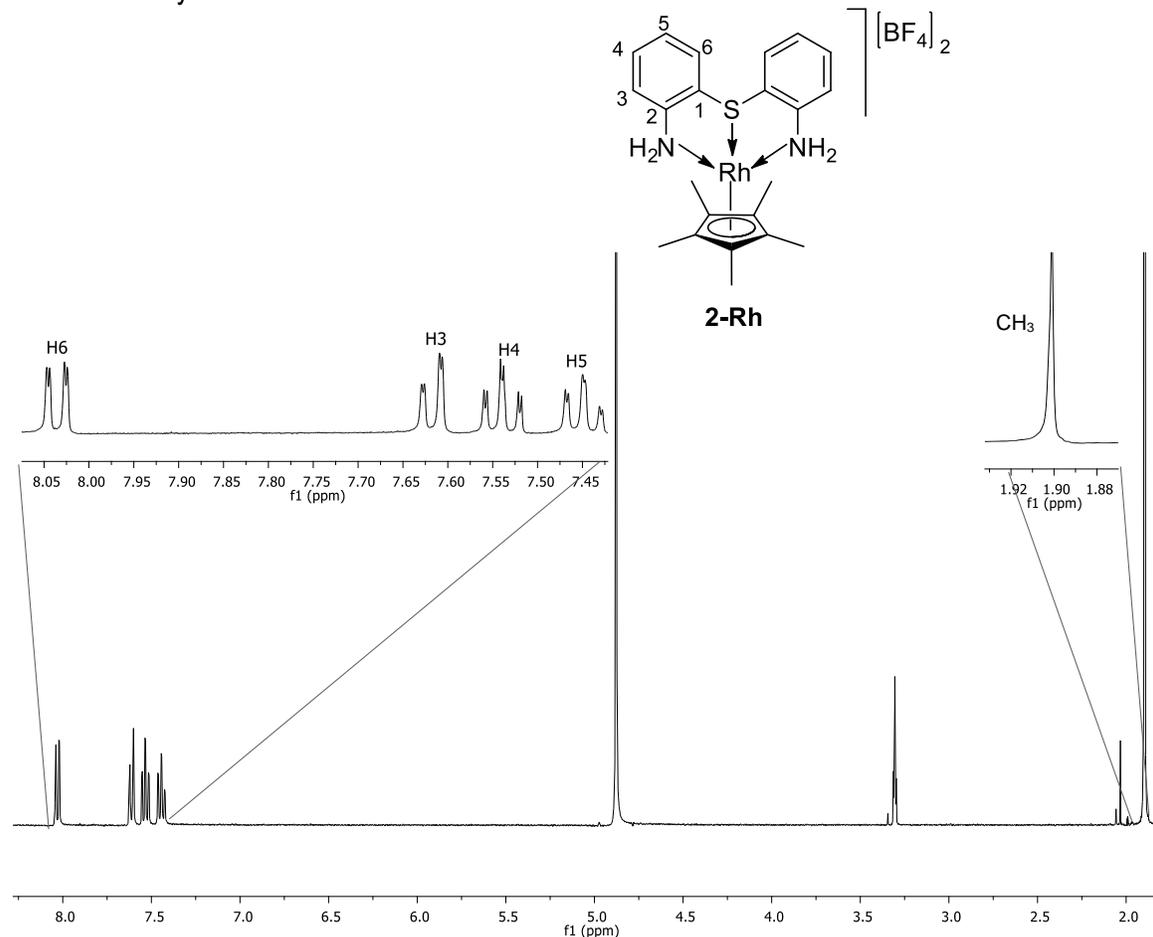


Figura 2-12. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) del compuesto **2-Rh** en metanol- d_4 en 25 °C.

El espectro del producto de reacción de **2** con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ indicó la presencia de dos complejos organometálicos los cuales se denominaron **2-Ir** y **2''-Ir**; la mezcla de éstos se analizó mediante RMN ^1H (Figura 2-13). Cabe mencionar que esta propuesta concuerda con lo observado en el espectro de ^{13}C del producto de reacción. La estructura de los productos mencionados fue confirmada posteriormente mediante difracción de rayos X de monocristal.

Para el compuesto **2-Ir** se observan tres señales en la zona de aromáticos, una señal en 8.26 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H6, una señal en 7.74 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H3 y una señal en 7.48 ppm que integra para cuatro protones y que corresponde a H4 y H5. Así mismo en la zona de alifáticos en 2.07 ppm se observa una señal simple que integra para quince protones y que corresponde a los cinco grupos metilos del fragmento Cp*. Para el complejo **2''-Ir**, se observan dos señales en la zona de aromáticos una señal en 8.01 ppm que integra para cuatro protones y que corresponde a H6/H12, H3/H9 y una señal que integra para cuatro protones en 7.62 ppm y que se asignó para H4/H10 y H5/H11. Se observa también una señal simple en 2.09 ppm que integra para quince protones correspondientes al fragmento Cp*.

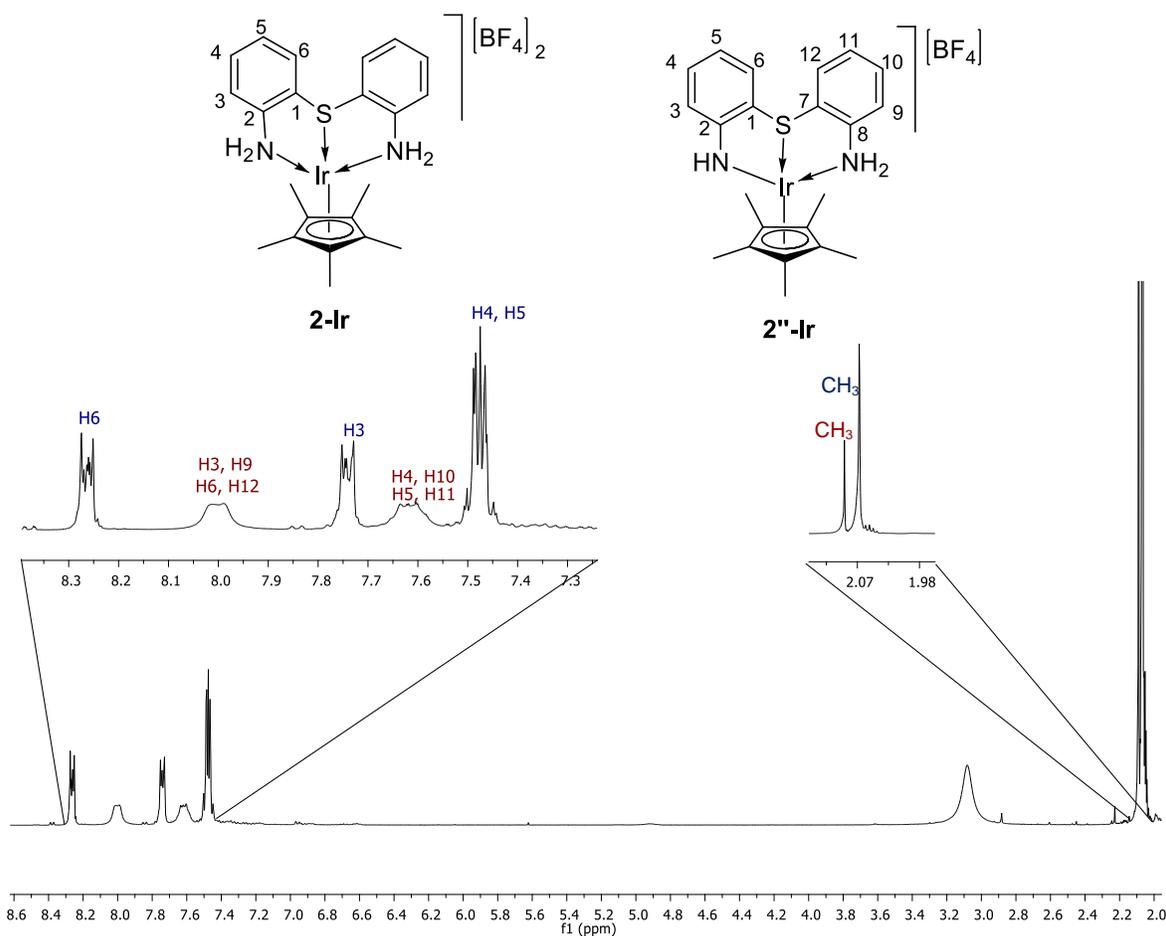


Figura 2-13. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) del compuesto **2-Ir** (color azul) y del compuesto **2''-Ir** (color rojo) en acetona- d_6 a 25° C.

Como se mencionó en la sección 2.3.2, se llevó a cabo la reacción entre **2** y el precursor organometálico de iridio utilizando metanol como disolvente para obtener un solo producto de reacción; el análisis mediante ^1H RMN permitió corroborar la obtención de **2-Ir** como un único producto de reacción, el espectro de protón se observa en la figura 2-14. En este espectro se logra apreciar adicionalmente una señal ancha en 8.05 ppm que se propone es debida al fragmento NH_2 del ligante.

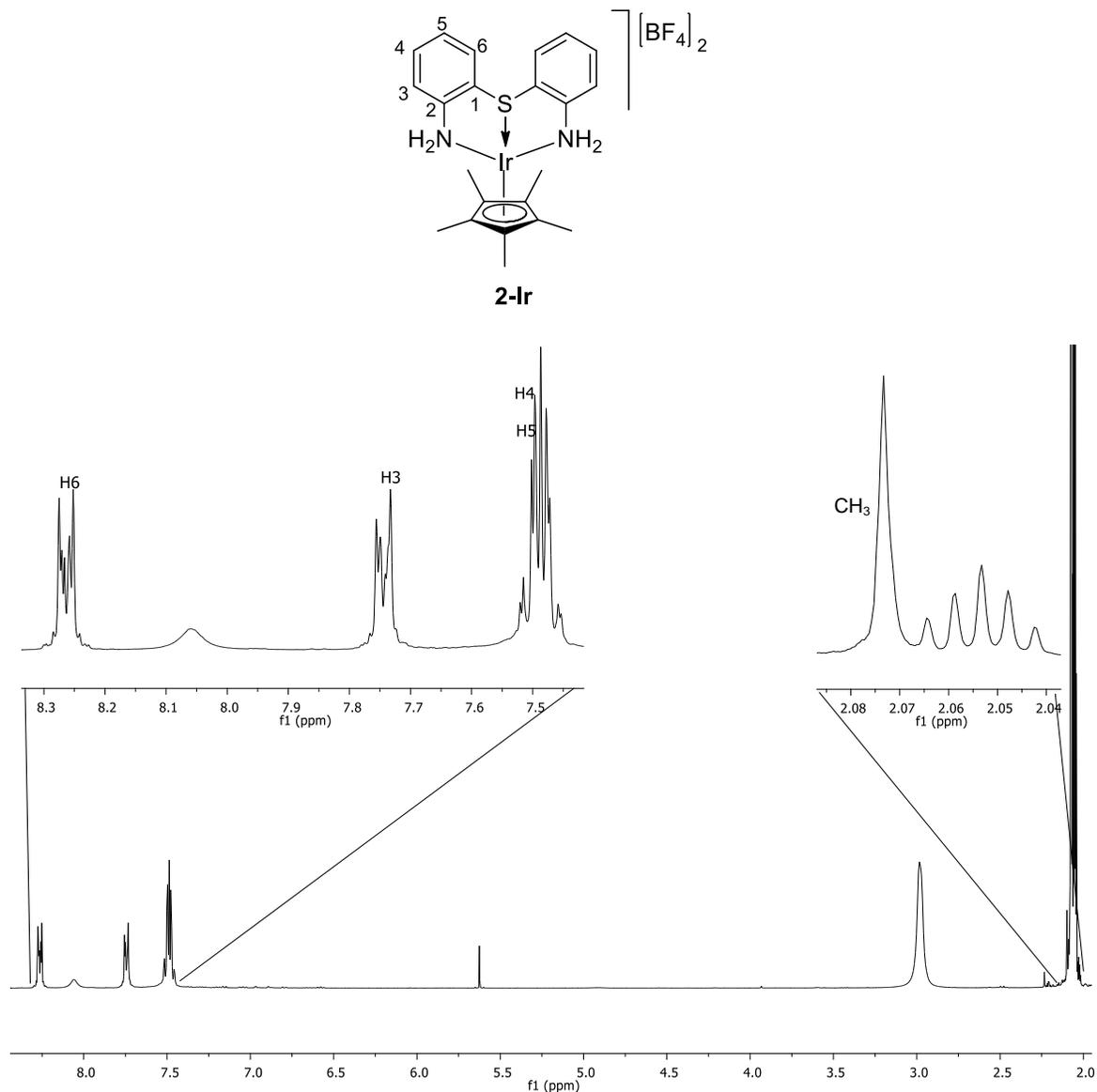


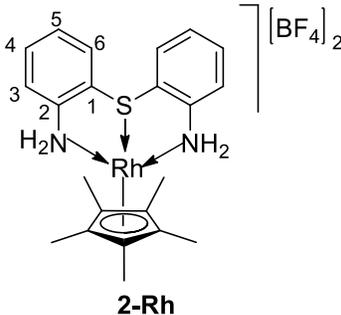
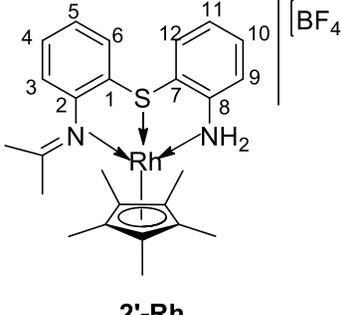
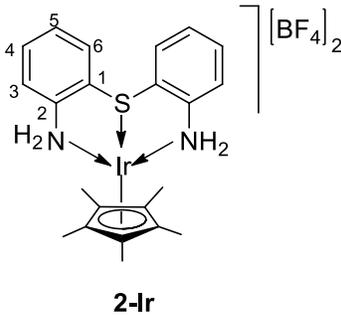
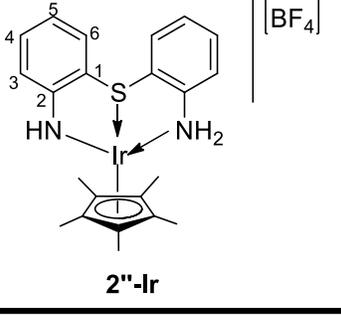
Figura 2-14. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) del compuesto **2-Ir** en acetona- d_6 a 25 ° C.

En la tabla 2-3 se muestran los desplazamientos químicos correspondientes a las señales observadas, así como las constantes de acoplamiento determinadas. La asignación de las señales observadas en los espectros de ^1H se realizó mediante el análisis de la multiplicidad de las mismas, las constantes de acoplamiento y espectroscopía de correlación homonuclear COSY. Asimismo, se muestran también los desplazamientos químicos observados en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los complejos organometálicos sintetizados.

Tabla 2-3. Desplazamientos químicos en ^1H , ^{11}B y ^{19}F para los complejos 1-Rh , 1-Ir , 2-Rh , 2'-Rh , 2-Ir y 2''-Ir .				
	^1H	^{11}B	^{19}F	Numeración
1-Rh^a	7.33(d, 2H, $J=7.5$ Hz, H6), 7.28(d, 2H, $J=7.5$ Hz, H3) 7.25(t, 2H, $J=7.5$ Hz, H4), 7.18(t, 2H, $J=7$. Hz, H5), 1.49 (s, 15H, CH ₃).	-1.16	-154.0	<p style="text-align: center;">1-Rh</p>
1-Ir^b	7.55(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H6), 7.41(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H3) 7.35(t, 2H, $J=7.6$ Hz, H4), 7.29(t, 2H, $J=7.6$ Hz, H5), 1.52 (s, 15H, CH ₃).	-0.97	-149.8	<p style="text-align: center;">1-Ir</p>
2-Rh^a	8.03(dd, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H6), 7.61(dd, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H3) 7.53 (td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H4) 7.44(td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H5), 1.90 (s, 15H, CH ₃).	-1.2	-153.8	<p style="text-align: center;">2-Rh</p>

*Continúa

Tabla 2-3. Desplazamientos químicos en ^1H , ^{11}B y ^{19}F para los complejos 1-Rh, 1-Ir, 2-Rh, 2'-Rh, 2-Ir y 2''-Ir.

	^1H	^{11}B	^{19}F	Numeración
2-Rh^b	8.14 (m, 2H, H6), 7.58(dd, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H3) 7.54 (td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H4) 7.46 (td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H5), 2.01 (s, 15H, CH ₃).	-0.9	-150.2	
2'-Rh^b	8.30(dd, 1H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H12), 7.69(m, 1H, H9) 7.65(td, 1H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H11) 7.54(dd, 2H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H4, H10), 7.48(dd, 1H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H6) 7.33 (m, 1H, H5) 2.09 (s, 6H, CH _{3(imina)}) 1.80 (s, 15H, CH ₃).	-0.9	-150.0	
2-Ir^b	8.27 (m, 2H, H6) 7.75 (m, 2H, H3) 7.48 (m, 4H, H4, H5) 2.09 (s, 15H, CH ₃).	-0.9	-150.0	
2''-Ir^b	8.00 (m, 4H, H6, H3) 7.62 (m, 4H, H4, H5) 2.07 (s, 15H, CH ₃).	-0.9	-150.2	

^a Desplazamientos químicos utilizando como disolvente metanol-*d*4^b Desplazamientos químicos utilizando como disolvente acetona-*d*6

2.3.4.5 Resonancia Magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1-Ir**, **2-Rh**, **2-Ir** y **2''-Ir** mostraron seis señales en la zona de carbonos aromáticos asignadas a los carbonos del anillo bencénico del ligante; estas señales se observan a frecuencias más altas en comparación al ligante libre. A frecuencias más bajas, entre 88.3 y 94.6 ppm, se encontró una señal que fue asignada al carbono del anillo ciclopentadienilo mientras que, en la zona de alifáticos, en el intervalo de 8.5 a 9.0 ppm, se encontró a la señal correspondiente a los metilos del fragmento Cp*.

La asignación de las señales observadas en los espectros de RMN de ^{13}C se realizó con ayuda de espectroscopía de correlación heteronuclear HSQC y HMBC.

Para el complejo de iridio derivado del ligante **1**, se puede observar que el átomo de carbono desplazado a frecuencias más altas es el correspondiente a C1 el cual se encuentra en 150.5 ppm, la señal en 133.0 ppm se asigna a C2, la señal en 129.3 ppm a C3, la señal en 126.7 ppm a C6, en 125.8 ppm se encuentra a C5, en 122.7 ppm a C4, en 88.3 ppm a los carbonos de Cp* y en 8.5 ppm al carbono correspondiente al fragmento metílico. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **1-Ir** se muestra en la figura 2-15.

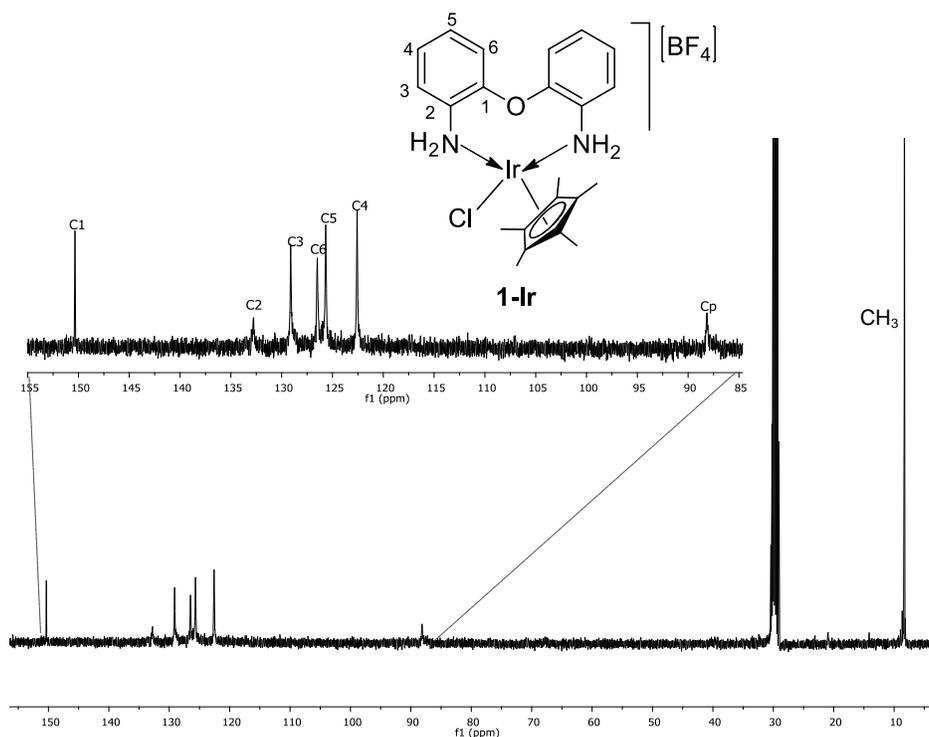


Figura 2-15. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) del compuesto **1-Ir** en acetona- d_6 a 25°C.

El espectro de ^{13}C para **2-Rh** (Figura 2-16) mostró seis señales en la zona de carbonos aromáticos, en 145.2 ppm a C2, en 134.1 ppm a C6, en 133.6 a C4, en 131.1 ppm a C1, en 130.8 a C5, en 128.9 ppm a C3, en 101.2 ppm y con una constante de acoplamiento a un enlace ($^1J_{\text{C-Rh}}$)= 8.6 Hz con los carbonos del anillo Cp* y en 9.3 ppm a los carbonos de los grupos metilo.

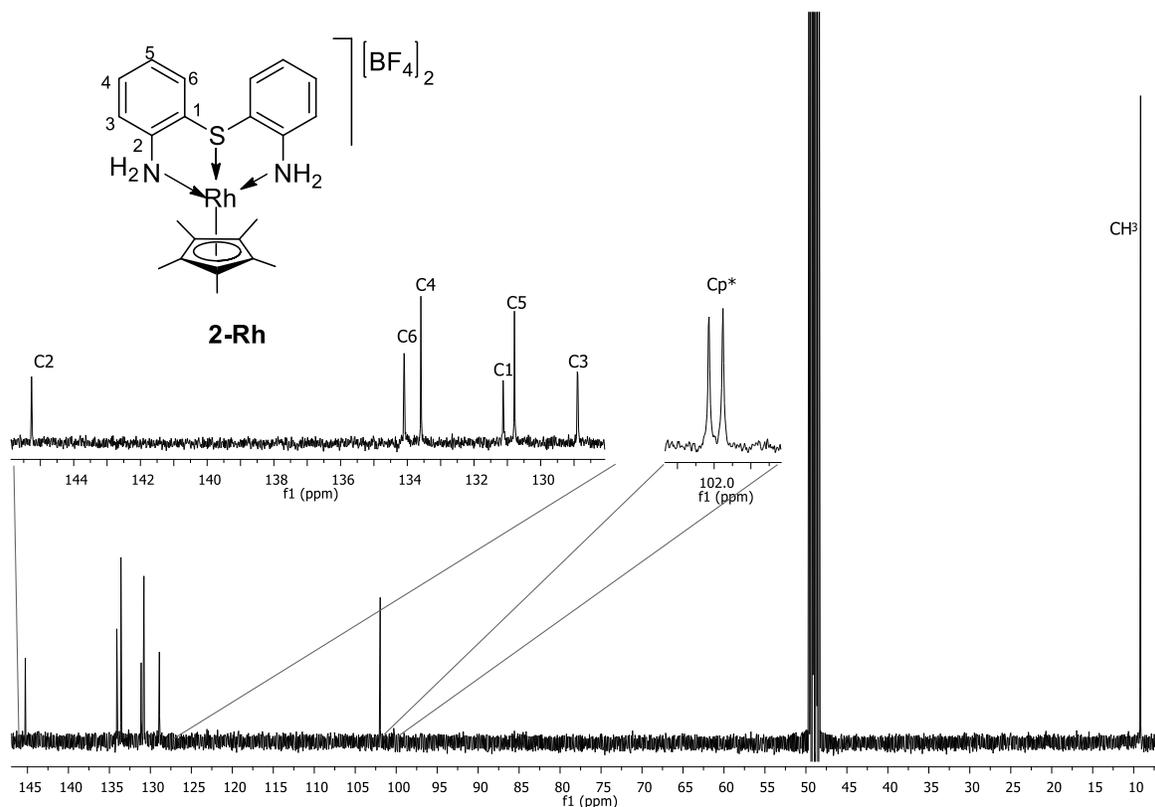


Figura 2-16. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) del compuesto **2-Rh** en metanol-*d*₄ a 25 °C.

La mezcla de los compuestos de iridio derivados de **2** se analizó también mediante $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Para **2-Ir** se observan seis señales en la zona de carbonos aromáticos; en 144.8 ppm a C1, en 133.4 ppm a C4, en 133.1 a C6, en 132.9 ppm a C2, en 133.1 a C5, en 128.7 ppm a C3, en 94.7 ppm al carbono correspondiente a Cp* y en 8.9 ppm el carbono del fragmento metílico. Para el complejo **2-Ir''**, el átomo de carbono desplazado a frecuencias más altas se encuentra en 144.7 ppm y se asigna a C1, la señal en 133.3 ppm se asigna a C4, la señal en 133.2 ppm a C6, la señal en 131.1 ppm a C2, en 130.4 ppm a C5, en 126.3 ppm a C3, en 93.7 ppm a la señal correspondiente para los carbonos del anillo Cp* y en 9.0 ppm al carbono de CH₃. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos derivados del ligante **2** se observa en la figura 2-17.

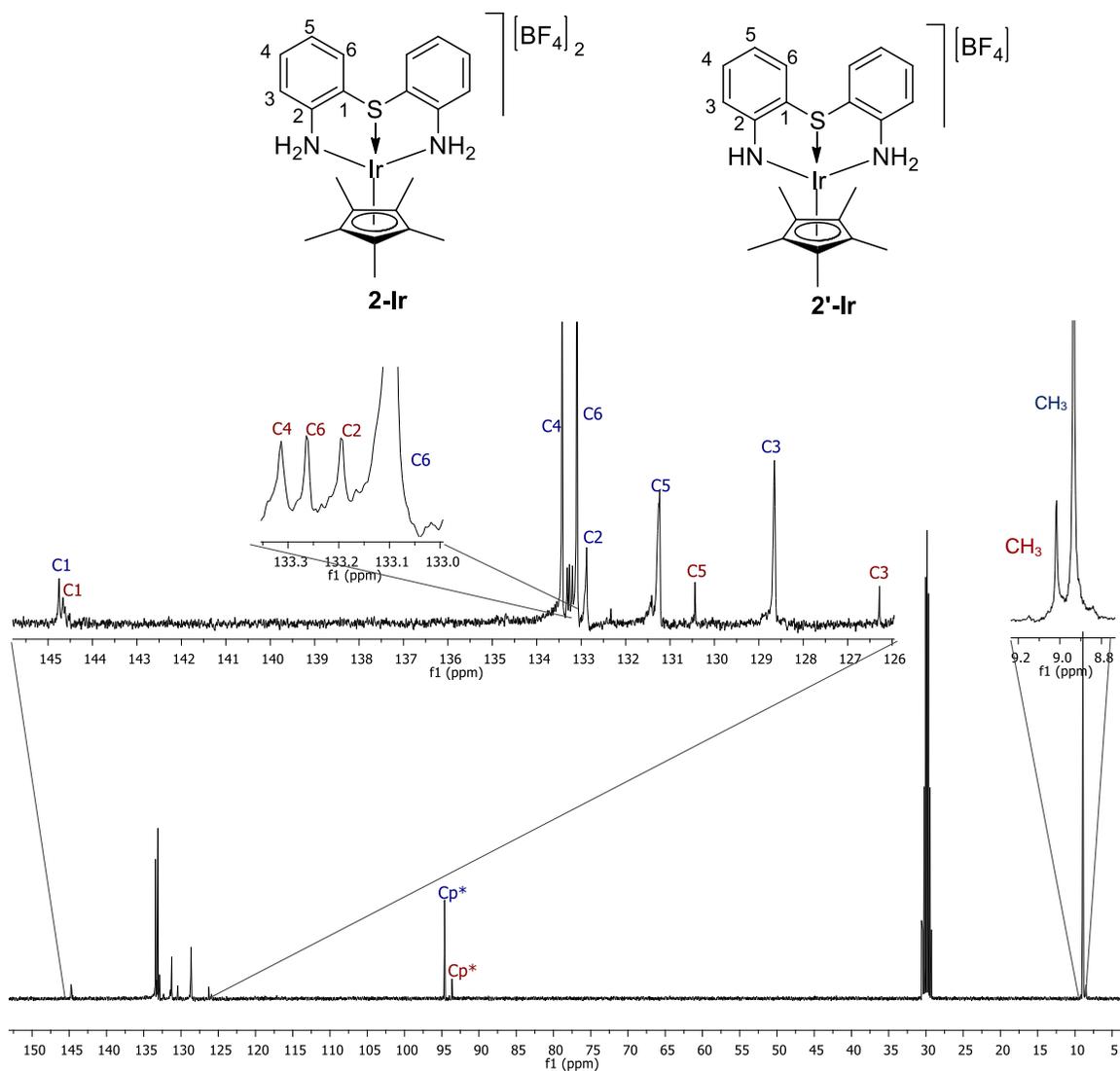
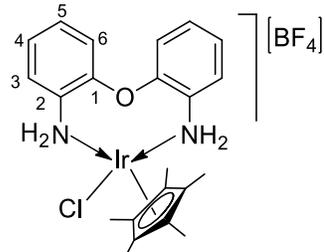
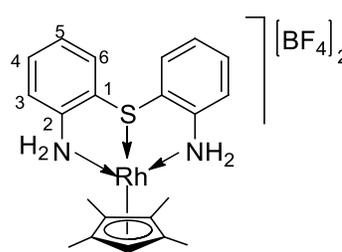
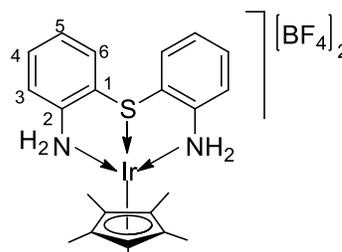
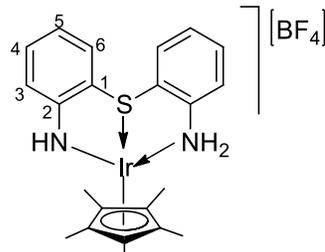


Figura 2-17. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) del compuesto **2-Ir** (color azul) y del compuesto **2'-Ir** (color rojo) en acetona- d_6 a 25° C.

En la tabla 2-4 se muestran los desplazamientos químicos correspondientes a las señales observadas en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Tabla 2-4. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 1-Ir, 2-Rh, 2'-Rh, 2-Ir, 2''-Ir ^a		
	^{13}C	Numeración
1-Ir ^b	150.5 (C1)	
	133.0 (C2)	
	129.3 (C3)	
	126.7 (C6)	
	125.8 (C5)	
	122.7 (C4)	
	88.3 (Cp*)	
8.5 (CH ₃)		
2-Rh ^a	145.2 (C2)	
	134.1 (C6)	
	133.6 (C4)	
	131.1 (C1)	
	130.8 (C5)	
	128.9 (C3)	
	102.0 ($J=8.6\text{Hz}$) (Cp*)	
	9.3 (CH ₃)	
2-Ir ^b	144.8 (C2)	
	133.4 (C4)	
	131.1 (C6)	
	132.9 (C1)	
	133.1 (C5)	
	128.7 (C3)	
	94.7 (Cp*)	
	8.9 (CH ₃)	
2''-Ir ^b	144.7 (C1)	
	133.2 (C4)	
	133.1 (C6)	
	133.2 (C2)	
	130.4 (C5)	
	126.3 (C3)	
	93.7 (Cp*)	
	9.0 (CH ₃)	

^a Desplazamientos químicos utilizando como disolvente metanol-*d*₄

^b Desplazamientos químicos utilizando como disolvente acetona-*d*₆

2.3.4.6 Difracción de rayos de monocristal

2.3.4.6.1 Estructura molecular de los compuestos 1-Rh y 1-Ir

Los compuestos **1-Rh** y **1-Ir** cristalizaron por evaporación lenta de soluciones saturadas en los disolventes diclorometano y acetona/éter, respectivamente. Las estructuras moleculares de estos compuestos fueron determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal; ambos compuestos cristalizaron en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$; adicionalmente se obtuvo un polimorfo de **1-Rh** mediante la evaporación lenta de una solución saturada de acetonitrilo, el cual cristalizó en el grupo espacial $I2/a$ (estructura **1a-Rh**). En las tres estructuras anteriormente mencionadas, los aniones $[BF_4]^-$ presentaron problemas de desorden. Los datos cristalográficos de estos compuestos se muestran en la tabla 2-5.

Tabla 2-5. Datos cristalográficos y de refinamiento para 1-Rh, 1a-Rh y 1-Ir			
	1-Rh	1a-Rh	1-Ir
Fórmula empírica	$C_{24}H_{30}N_3OB_2F_8Rh$	$C_{24}H_{30}N_3OB_2F_8Rh$	$C_{24}H_{30}N_3OB_2F_8Rh$
Peso molecular	653.04	653.04	653.04
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Tamaño del cristal (mm^3)	$0.32 \times 0.14 \times 0.10$	$0.21 \times 0.19 \times 0.16$	$0.21 \times 0.19 \times 0.16$
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	$I2/a$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	19.0330(6)	11.9494(2)	11.9494(2)
b (Å)	9.2847(3)	14.9790(2)	14.9790(2)
c (Å)	32.0179(12)	15.5730(2)	15.5730(2)
β (°)	96.599(3)	99.7610(16)	99.7610(16)
V (Å) ³	5620.6(3)	2747.06(8)	2747.06(8)
Z	8	4	4
Longitud de onda (Å)	1.54184	1.54184	1.54184
Coefficiente de absorción (mm^{-1})		5.732	5.732
F(000)	2640.0	1320.0	1320.0
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	9.356 a 148.976	7.506 a 146.406	7.506 a 146.406
Compleitud para θ			
Datos/restricciones/ parámetros	5747/693/509	5440/200/416	5440/200/416
Bondad de ajuste en F^2	1.047	1.023	1.023
Índice final de R [$I > 2(I)$]	0.0312, $wR_2 = 0.0824$	$R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0690$	$R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0690$
Índices R (para todos los datos)	$R_1 = 0.0348$, $wR_2 = 0.0864$	$R_1 = 0.0294$, $wR_2 = 0.0721$	$R_1 = 0.0294$, $wR_2 = 0.0721$
Máximos y mínimos de densidad electrónica ($e(\text{Å})^{-3}$)	0.49/-0.46	0.40/-0.27	0.40/-0.27

En la estructura molecular de los complejos **1-Rh**, **1a-Rh** y **1-Ir** (figura 2-18) se observa que **2** se comporta como un ligante bidentado con los dos átomos de nitrógeno de los grupos amino formando enlaces de coordinación con iridio o rodio, mientras que el átomo de oxígeno no logra coordinarse, cabe mencionar que las distancias de enlace N-M (M=Ir, Rh) son similares las descritas en nuestro grupo de investigación para compuestos análogos. La geometría adoptada por el centro metálico en estas tres estructuras moleculares es de tipo pseudooctaédrica en donde el fragmento pentametilciclopentadienilo ocupa una cara triangular del octaedro. En la tabla 2-6 se incluyen algunos datos de distancias y ángulos de enlace observados para estos compuestos.

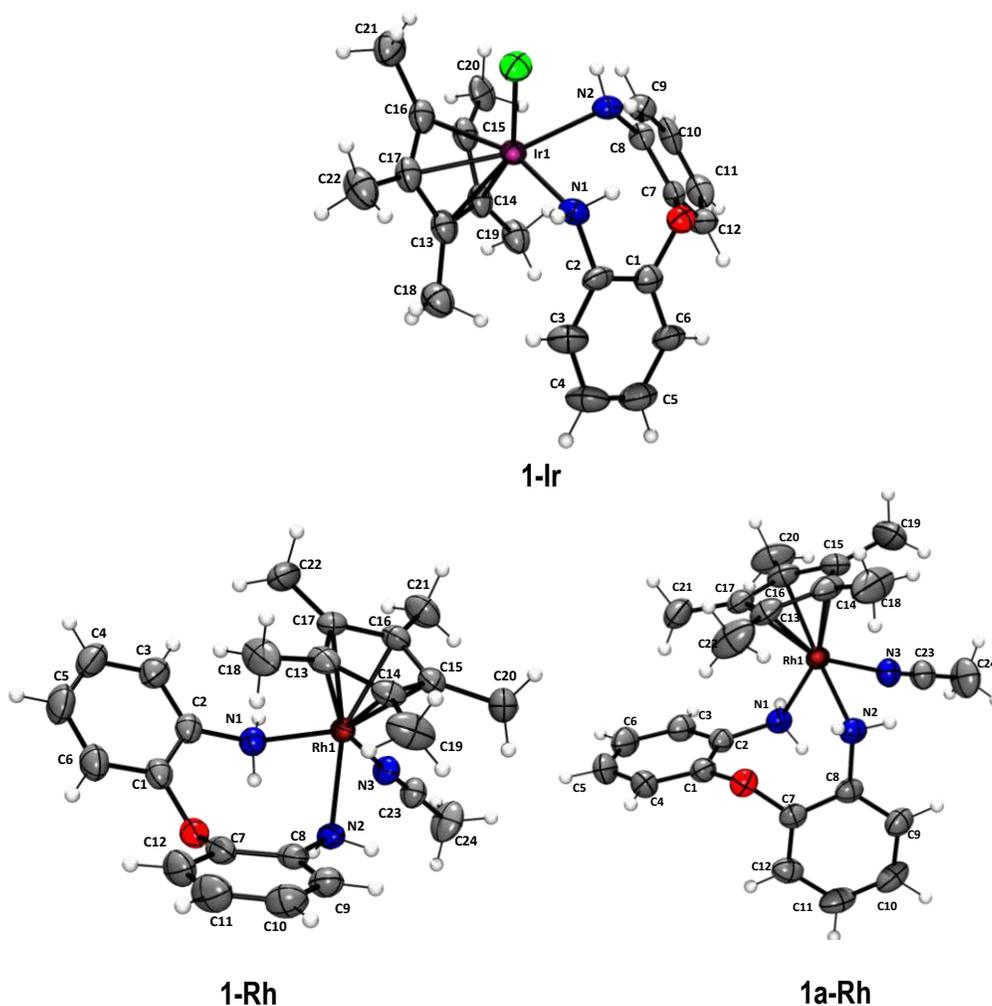


Figura 2-18. Estructura molecular de los complejos **1-Rh**, **1a-Rh** y **1-Ir**. Por claridad, se omiten los aniones $[\text{BF}_4]^-$ y las moléculas de disolvente. Representación ORTEP al 40% de probabilidad.

Tabla 2-6. Distancias de enlace y ángulos selectos para 1-Rh , 1a-Rh y 1-Ir .			
	1-Rh	1a-Rh	1-Ir
M-N1	2.200(2)	2.199(2)	2.174(7)
M-N2	2.206(2)	2.1966(18)	2.189(8)
M-N3	2.091(2)	2.0912(17)	-
M-Cl	-	-	2.407(2)
M-O			
M-C13	2.141(3)	2.152(2)	2.164(11)
M-C14	2.179(2)	2.149(2)	2.145(12)
M-C15	2.142(3)	2.180(2)	2.161(11)
M-C16	2.152(3)	2.139(2)	2.156(11)
M-C17	2.132(3)	2.174(2)	2.149(11)
N1-M1-N2	90.27(8)	86.31(8)	81.47(6)
N1-M1-N3-	81.59(8)	84.33(7)	79.9(3)
N2-M1-N3	86.68(9)	81.83(7)	-

Para el complejo de rodio derivado del ligante **1** una molécula de acetonitrilo completa la esfera de coordinación, tal y como se había propuesto para un donador $D = O$. En estos compuestos, la geometría local alrededor del centro metálico es descrita como octaédrica distorsionada. Se realizó el análisis de la estructura molecular del compuesto **1-Rh** y de su polimorfo **1a-Rh** observando que, dependiendo de las condiciones de cristalización, este compuesto presenta dos conformaciones diferentes (Figura 2-21), así si el disolvente de cristalización es acetonitrilo el anillo quelato de ocho miembros presente en este complejo adopta una conformación de tipo bote-silla (estructura **1-Rh**) mientras que al utilizar diclorometano el anillo quelato en **1-Rh** muestra una conformación bote-bote (estructura **1a-Rh**). La conformación adoptada por el complejo **1-Rh** en estado sólido depende de las interacciones intramoleculares presentes en la estructura ya que en el caso del conformero bote-silla se observan interacciones intramoleculares de tipo $C-H \cdots \pi$ entre C18-H y el anillo formado por C1-C6 con una distancia de 3.103 Å y entre C19-H y el anillo C7-C12 con una distancia de 3.256 Å, mientras que en el caso del conformero bote-silla se observan interacciones intramoleculares $C-H \cdots \pi$ y $N-H \cdots \pi$ con distancias de 2.758 Å y 2.894 Å, estas interacciones se muestran en la figura 2-19.

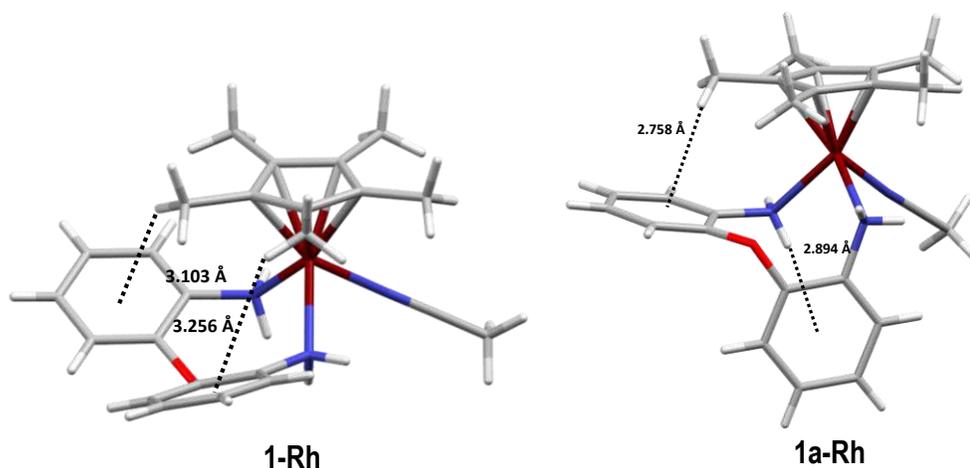


Figura 2-19. Interacciones intramoleculares en las estructuras **1-Rh** y **1a-Rh**.

En el compuesto **1-Ir** se observa que uno de los cloruros permanece en el centro metálico lo cual es indicio de que la reacción de precipitación de cloruros con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ no se realizó de manera completa o que la especie reactiva fue $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{acetona})_2\text{Cl}]^+$, desplazándose dos moléculas del disolvente por el ligante que actuó de forma bidentada. La conformación adoptada por el anillo quelato de ocho miembros en este complejo es de tipo bote-bote (Figura 2-22), la cual es debida a la presencia de interacciones intramoleculares de tipo $\text{C-H}\cdots\pi$ entre C18-H y el anillo formado por C1-C6 así como entre C19-H y el anillo C7-C12 con distancias de 2.856 Å y 2.994 Å (Figura 2-20).

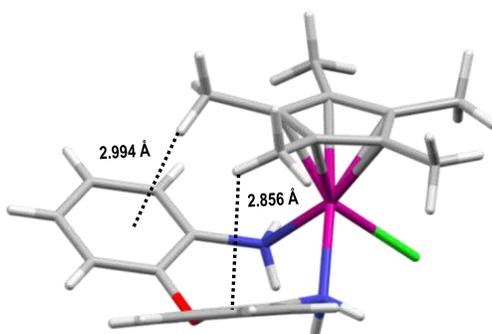


Figura 2-20. Interacciones intramoleculares en el complejo **1-Ir**.

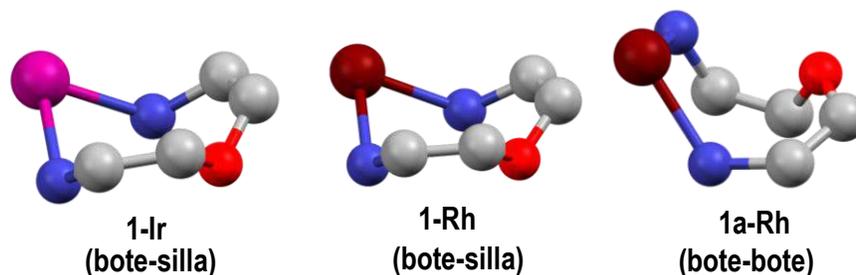


Figura 2-21. Conformaciones adoptadas en los anillos quelato de ocho miembros en los compuestos **1-Ir**, **1-Rh** y **1a-Rh**.

2.3.4.6.2 Estructura molecular de los compuestos **2-Rh**, **2-Rh'**, **2-Ir** y **2''-Ir**.

Los compuestos **2-Rh**, **2'-Rh**, **2-Ir** y **2''-Ir** cristalizaron por evaporación lenta del disolvente de una solución saturada de acetona/éter, obteniendo cristales blancos en el caso de **2-Ir** y cristales amarillos en el caso de **2-Rh**, **2'-Rh**, y **2''-Ir**. Tanto el complejo **2-Rh** como el **2-Ir** cristalizaron en el grupo espacial P-1, mientras que el compuesto **2''-Ir** cristalizó en un sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial P2₁/n y el complejo **2'-Rh** en un sistema ortorrómbico en el grupo espacial P2₁2₁2₁, con dos moléculas de este compuesto en la unidad asimétrica. En la tabla 2-7 se muestran los datos cristalográficos para estos compuestos y en la figura 2-22 las estructuras moleculares, cabe mencionar que las moléculas de disolvente, así como los aniones [BF₄]⁻ presentaron problemas de desorden, los cuales fueron resueltos y, que además se omiten por claridad con el objetivo de visualizar mejor la estructura del complejo metálico.

Tabla 2-7. Datos cristalográficos y de refinamiento para 2-Rh, 2'-Rh, 2-Ir y 2''-Ir

	2-Rh	2'-Rh	2-Ir	2''-Ir
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₃₃ B ₂ N ₂ O ₈ SRh	C ₂₅ H ₃₁ N ₂ B ₂ F ₈ SRh	C ₂₅ H ₃₃ B ₂ F ₈ IrN ₂ OS	C ₂₂ H ₂₆ BF ₄ IrN ₂ S
Peso molecular	686.12	668.11	775.41	629.52
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293 (2)	293 (2)
Tamaño del cristal (mm ³)	0.40 × 0.17 × 0.09	0.39 × 0.12 × 0.07	0.29 × 0.13 × 0.08	0.38 × 0.21 × 0.11
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómbico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	P2 ₁ /n
a (Å)	9.26336(16)	9.6654(3)	9.30570(16)	11.1708(4)
b (Å)	10.6182(2)	15.9769(5)	10.6589(2)	14.5631(6)
c (Å)	15.9291(2)	36.9361(14)	15.8138(3)	14.9375(6)
α(°)	75.3756(14)	90	75.4286(18)	90
β(°)	81.1465(13)	90	80.8205(15)	109.332(4)
γ(°)	80.2034(15)	90	79.4439(16)	90
V (Å) ³	1483.77(5)	5703.8(3)	1481.76(5)	2066.9(3)
Z	2	8	2	4
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	1.54180
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.718	0.742	4.648	5.958
F(000)	696.0	2704.0	760.0	1224.0
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	5.87 a 52.744	5.934 a 52.744	5.906 a 52.744	6.206 a 52.744
Completitud para θ		99.97	99.97	99.97
Datos/ restricciones/ parámetros	6058/1012/610	11633/420/821	6045/1018/610	4671/187/340
Bondad de ajuste en F ²	1.099	1.010	1.048	1.040
Índice final de R [<i>i</i> >2(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0297, wR ₂ = 0.0726	R ₁ = 0.0430, wR ₂ = 0.0740	R ₁ = 0.0184, wR ₂ = 0.0408	R ₁ = 0.0216, wR ₂ = 0.0426
Índices R (para todos los datos)	R ₁ = 0.0349, wR ₂ = 0.0756	R ₁ = 0.0734, wR ₂ = 0.0823	R ₁ = 0.0222, wR ₂ = 0.0424	R ₁ = 0.0324, wR ₂ = 0.0473
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e(Å) ⁻³)	0.51/-0.33	0.48/-0.45	0.73/-0.38	0.93/-0.39
Parámetro de Flack	No aplica	0.003(13)	No aplica	No aplica

En los complejos **2-Rh**, **2'-Rh**, **2-Ir** se observa que **2** se comporta como ligante tridentado tanto con rodio como con iridio y que el átomo de azufre del ligante se une al centro metálico mediante un enlace de coordinación al igual que los dos átomos de nitrógeno, dando lugar a un complejo dicatiónico estabilizado por dos moléculas de tetrafluoroborato.

En el caso del compuesto **2''-Ir**, uno de los nitrógenos del fragmento amina y el átomo de azufre forman enlaces de coordinación con iridio mientras que el segundo átomo de nitrógeno se une al centro metálico de manera covalente, formando así un complejo catiónico con una molécula de tetrafluoroborato.

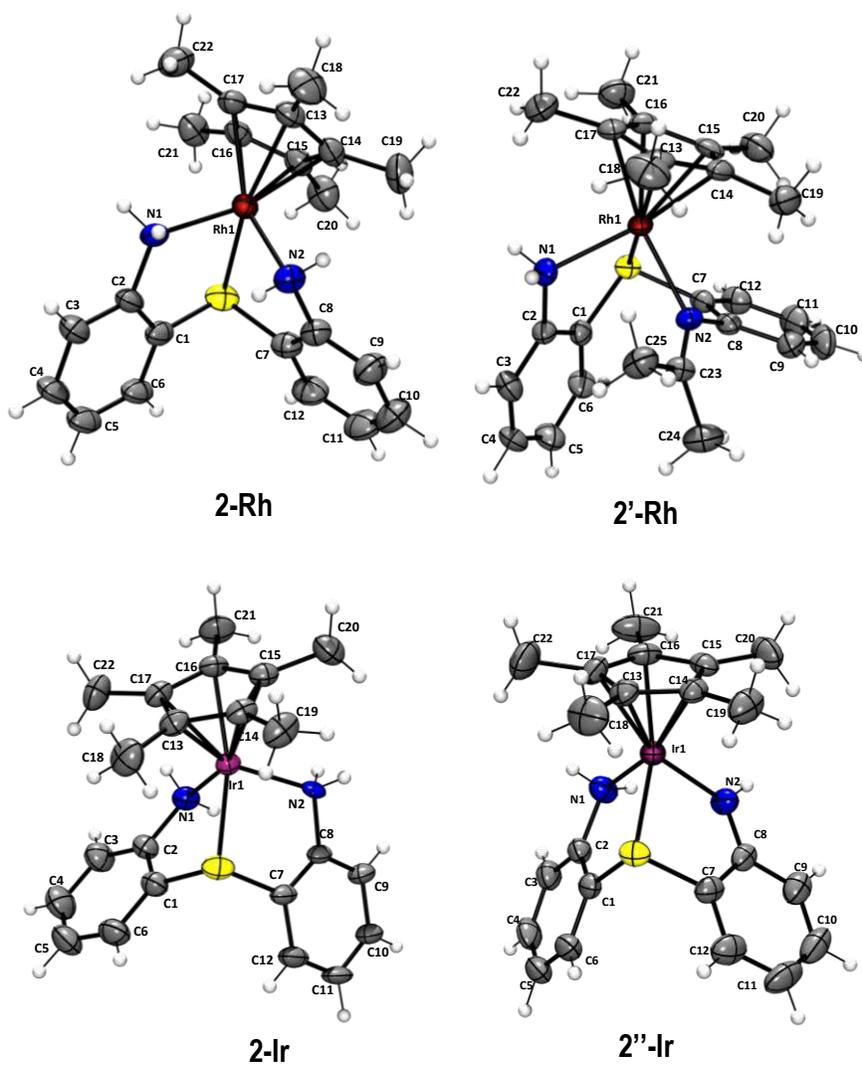


Figura 2-22. Estructura molecular de los complejos **2-Rh**, **2'-Rh**, **2-Ir** y **2''-Ir**. Por claridad, se omiten los aniones $[\text{BF}_4]^-$ y las moléculas de disolvente. Representación ORTEP al 40% de probabilidad.

Los complejos **2-Rh**, **2'-Rh**, **2-Ir** y **2''-Ir** muestran una geometría pseudooctaédrica alrededor del centro metálico, en donde el ligante **2** se comporta como un ligante tridentado, el cual ocupan una cara triangular en los complejos organometálicos obtenidos en los cuales el ligante Cp* se encuentra en una posición *trans* al átomo de azufre

Las distancias C-M y N-M (donde M= Ir o Rh) son similares a las reportadas para compuestos que contienen este tipo de enlaces,^{27,33,34}. En la tabla 2-8 se incluyen algunas distancias de enlace y ángulos selectos encontrados en los compuestos **2-Rh**, **2'-Rh**, **2-Ir** y **2''-Ir**.

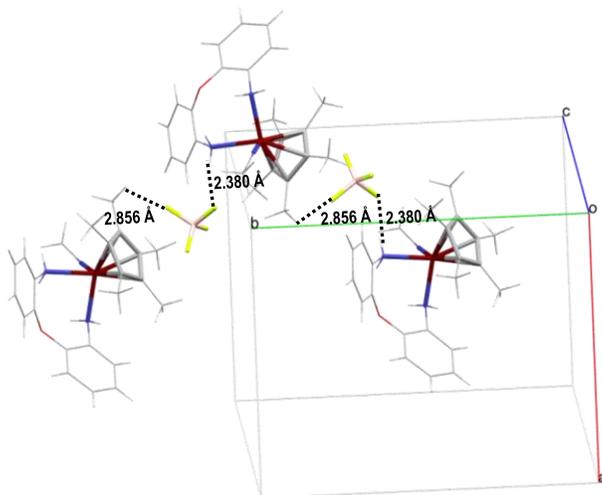
Tabla 2-8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados en 2-Rh , 2'-Rh , 2-Ir y 2''-Ir .				
	2-Rh	2'-Rh	2-Ir	2''-Ir
M-S1	2.3594(6)	2.4289(16)	2.3335(7)	2.3264(9)
M-N1	2.167(2)	2.164(5)	2.159(2)	2.139(3)
M-N2	2.155(5)	2.166(5)	2.149(5)	2.058(3)
M-C13	2.154(2)	2.155(6)	2.154(3)	2.169(3)
M-C14	2.153(2)	2.160(6)	2.163(3)	2.147(3)
M-C15	2.186(2)	2.149(6)	2.191(3)	2.178(3)
M-C16	2.160(2)	2.153(6)	2.161(3)	2.171(4)
M-C17	2.158(2)	2.169(6)	2.161(3)	2.181(4)
N1-M1-S1	81.55(6)	79.18(17)	81.47 (6)	84.37(10)
N2-M1-S1	80.6(3)	77.95(14)	79.9(3)	80.45(9)
N1-M1-N2	83.8(4)	90.9(2)		

³³ G. J. Grant, J. P. Lee, M. L. Helm, D. G. VanDerveer, W. T. Pennington, J. L. Harris, L. F. Mehne, D. W. Klinger, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 629.

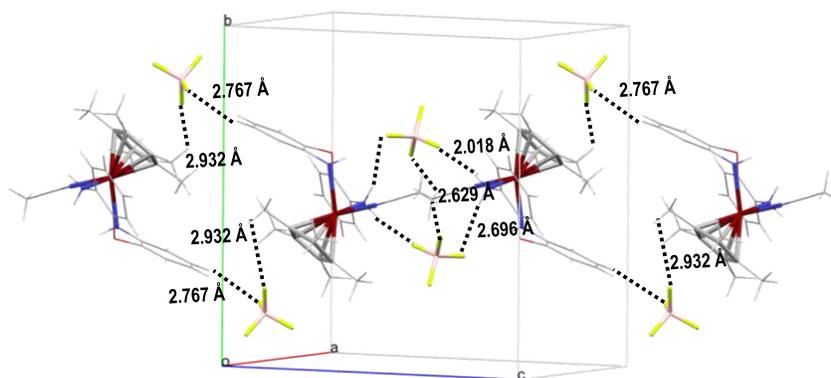
³⁴ T. J. Malosh, J. R. Shapley, R. J. Lawson, D. N. T. Hay, T. N. Rohrabough Jr., *J. Organomet. Chem.* **2013**, 98, 745.

2.3.4.6.3 Estructura cristalina de 1-Rh

En la estructura cristalina de **1-Rh** se observa que esta crece en el eje *b* debido a interacciones de tipo C-H...F y N-H...F con distancias de 2.856 Å y 2.380 Å respectivamente. En el plano *ac* también se observan interacciones C-H...F de C20-H y C10-H con los átomos de flúor de una molécula de tetrafluoroborato, así como entre el metilo de acetonitrilo con moléculas de ión tetrafluoroborato; las interacciones mencionadas dan lugar a una estructura en tres dimensiones.



a) Interacciones de tipo N-H...F y C-H...F en el eje *b*.

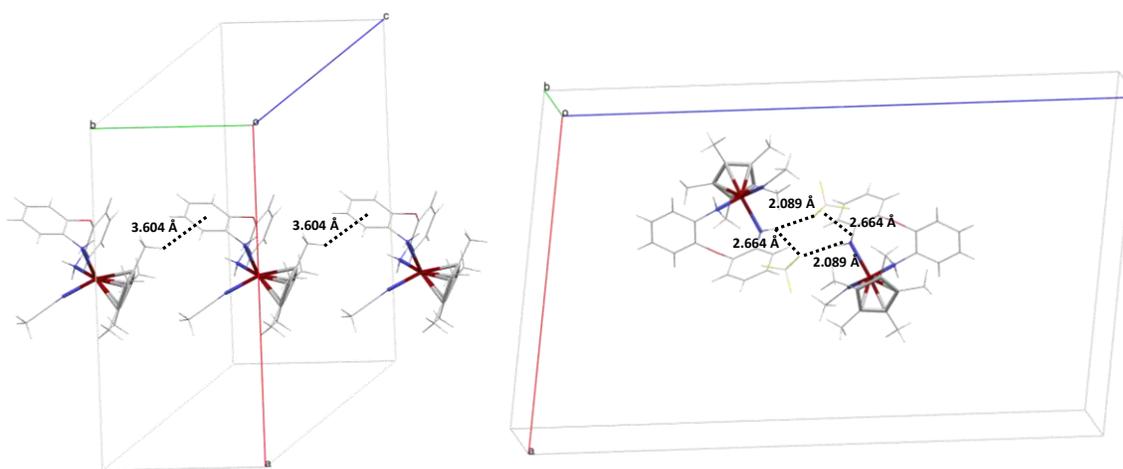


b) Interacciones de tipo C-H...F en el plano *ac*.

Figura 2-23. Interacciones intermoleculares en el complejo **1-Rh**.

2.3.4.6.4 Estructura cristalina de 1a-Rh.

La estructura cristalina del polimorfo **1a-Rh** se observan interacciones de tipo C-H \cdots π entre C18-H y el anillo conformado por los átomos C1-C6 con una distancia de 3.604 Å, las cuales ocasionan que la estructura se extienda a lo largo del eje *b*. En el plano *ac* existen interacciones N-H \cdots F entre uno de los nitrógenos de un grupo amino y una molécula de anión tetrafluoroborato con distancias de 2.089 Å y 2.664 Å. La extensión de las interacciones intermoleculares antes mencionadas da lugar a la formación de una capa en la que quedan huecos los cuales se encuentran ocupados por aniones de [BF₄]⁻.



a) Interacciones de tipo C-H \cdots π a lo largo del eje *b*.

b) Interacciones de tipo N-H \cdots F y C-H \cdots F en dirección del plano *ac*.

Figura 2-24. Interacciones intermoleculares en el complejo **1a-Rh**.

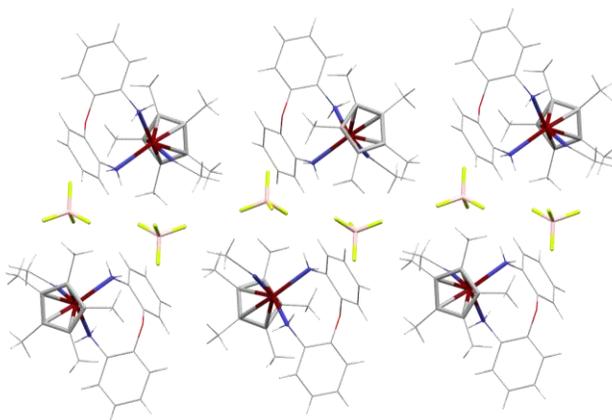


Figura 2-25. Perspectiva bidimensional del arreglo de **1a-Rh** en el plano *ac*.

2.3.4.6.5 Estructura cristalina de 2-Ir

Para el complejo de iridio derivado de **2** se observaron interacciones a lo largo del eje *a* de tipo N-H...C con una distancia de 2.165 Å así como interacciones de tipo C-H...F con una distancia de 2.315 Å. En el plano *ac* se observaron interacciones entre C16-H...F, N1-H...Cl, N2-H...Cl con distancias de 2.507 Å, 2.595 Å y 2.466 Å respectivamente. Con base a lo anterior se puede decir que la presencia de átomos de halógeno (Cl o F) es muy importante para el crecimiento de la estructura cristalina. Las interacciones intermoleculares presentes en la estructura cristalina de **1-Ir** así como la perspectiva bidimensional de este arreglo se muestran en las figuras 2-26 y 2-27.

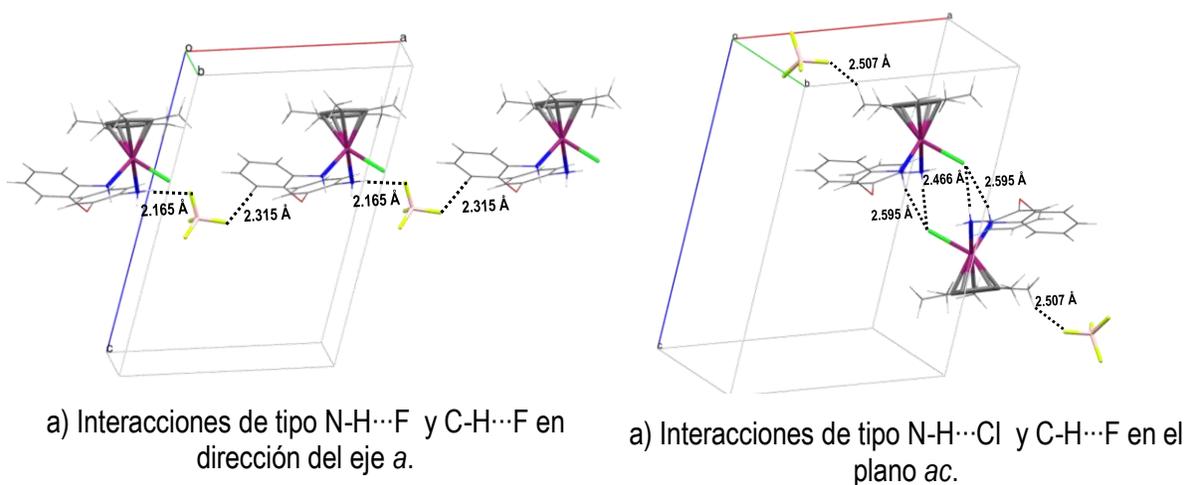


Figura 2-26. Interacciones intermoleculares en el complejo de iridio **1-Ir**.

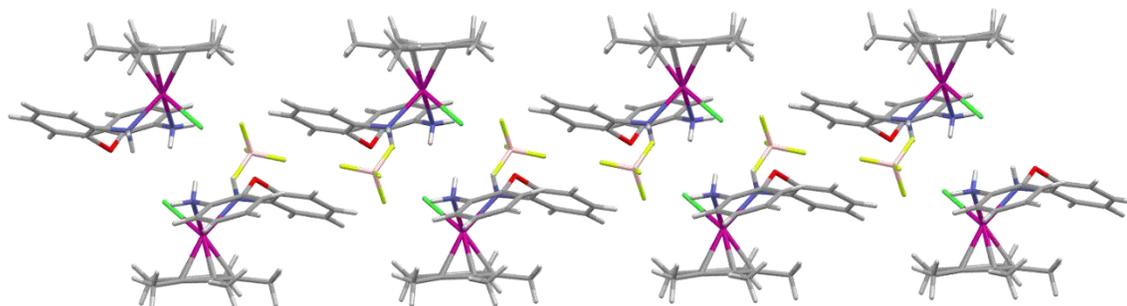


Figura 2-27. Perspectiva bidimensional del arreglo de **1-Ir** en el plano *ac*.

2.3.4.6.6 Estructura cristalina de 2-Rh

La estructura cristalina de **2-Rh** contiene moléculas de acetona ocluidas en el empaquetamiento las cuales participan en interacciones intermoleculares con los aniones de tetrafluoroborato y del catión complejo de **2-Rh**. Se aprecia un arreglo bidimensional que se extiende a través de los ejes *b* y *c* de la celda cristalina, ya que se forma una cadena de moléculas a lo largo del eje *b* debido a las interacciones N2–H···F (Figuras 2-28 y 2-29) y a las interacciones de tipo C16–H···F. Así mismo, a lo largo del eje *c* se forma otra cadena de moléculas debido a las interacciones C–H···F entre un anión tetrafluoroborato tanto con C3–H como con un metilo de la molécula de acetona, con distancias de 2.542 Å y 2.421 Å. Adicionalmente se puede observar la presencia de un puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno de acetona y un fragmento N–H de **2-Rh** con una distancia de 2.029 Å.

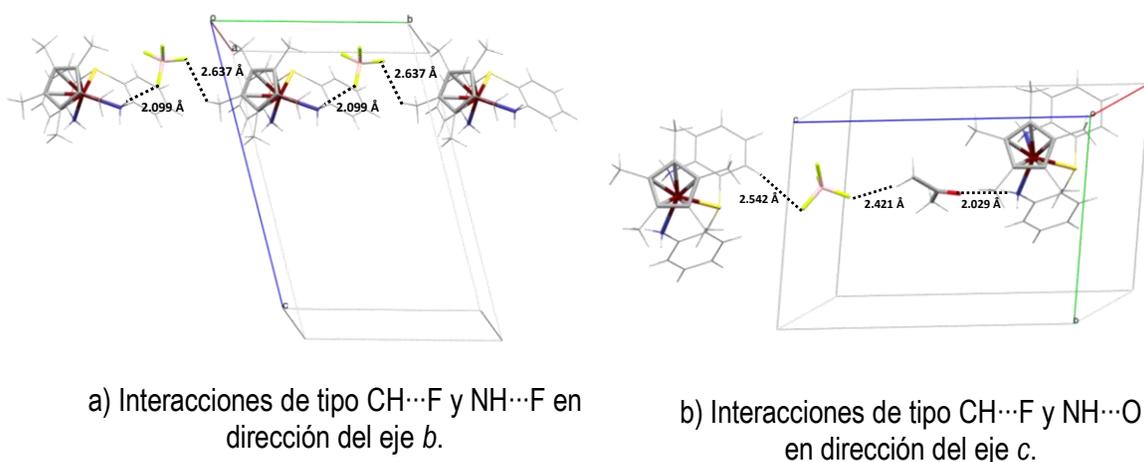


Figura 2-28. Interacciones intramoleculares encontradas en **2-Rh**.

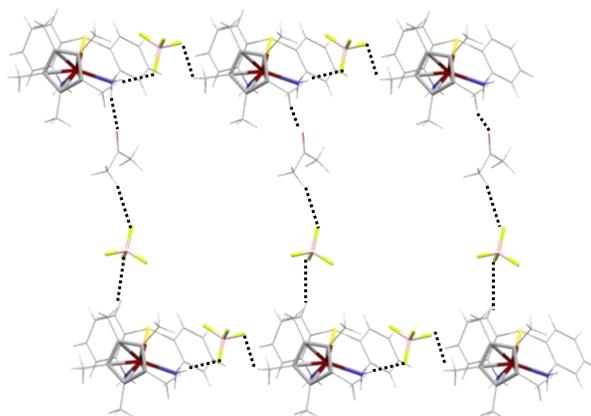
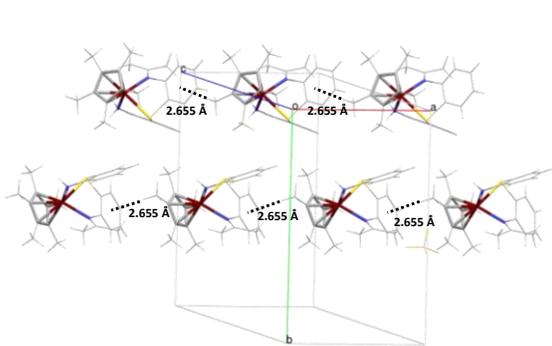


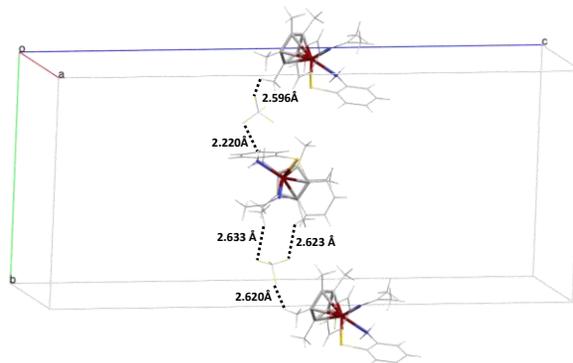
Figura 2-29. Perspectiva bidimensional de **2-Rh** extendida sobre el plano *bc*.

2.3.4.6.7 Estructura cristalina de 2'-Rh

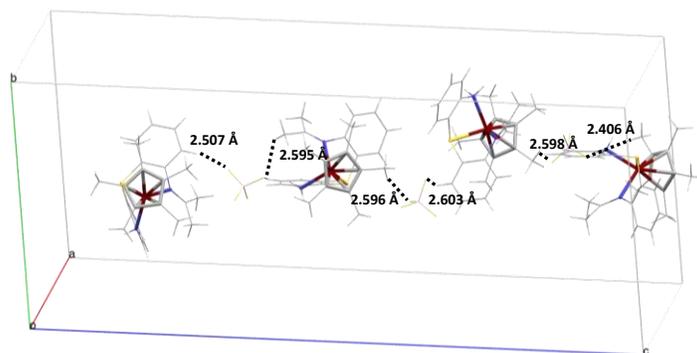
En la red cristalina de **2'-Rh** se pueden apreciar interacciones de tipo C-H \cdots π con una distancia de 2.655 Å entre C45-H y el anillo conformado por C32-C37, las cuales ocasionan que la estructura cristalina de **2'-Rh** se extienda a lo largo del eje *a*. Así mismo, a lo largo de los ejes *b* y *c* se observan interacciones de tipo C-H \cdots F ocasionando que la estructura crezca en esas direcciones. Las interacciones anteriormente descritas (Figura 2-30) originan que se forme un arreglo tridimensional que se extiende a través de los tres ejes de la celda cristalina.



a) Interacciones de tipo CH \cdots π a lo largo del eje *a*.



a) Interacciones de tipo CH \cdots F en dirección del eje *b*.



a) Interacciones de tipo CH \cdots F a lo largo del eje *c*.

Figura 2-30. Interacciones presentes en la estructura cristalina de **2'-Rh**.

2.3.4.6.8 Estructura cristalina de 2-Ir

En la estructura cristalina de **2-Ir** se observaron interacciones a lo largo del eje *b* entre el hidrógeno de un grupo -NH_2 y el átomo de flúor de un anión $[\text{BF}_4]^-$ con distancias de 2.641 Å e interacciones de tipo $\text{C-H}\cdots\text{F}$ entre un átomo de flúor y el hidrógeno de C19 con una distancia de 2.189 Å. En el plano *ac* se observaron interacciones de tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ entre un C-H del fragmento Cp^* y el oxígeno de una molécula de acetona que actúa como solvato, ocasionando que la estructura crezca en esa dirección. Así mismo se observan interacciones de tipo $\text{C-H}\cdots\text{F}$ entre un metilo de esa molécula de acetona y un átomo de flúor de un grupo tetrafluoroborato con una distancia de 2.393 Å y una interacción entre $\text{C16-H}\cdots\text{F}$ con una distancia de 2.628 Å. En la figura 2-31 se observan estas interacciones.

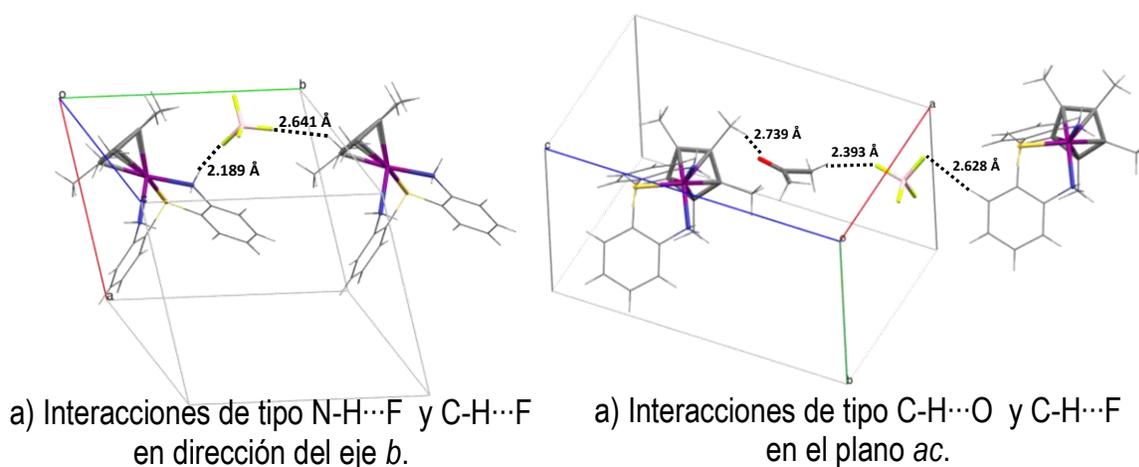
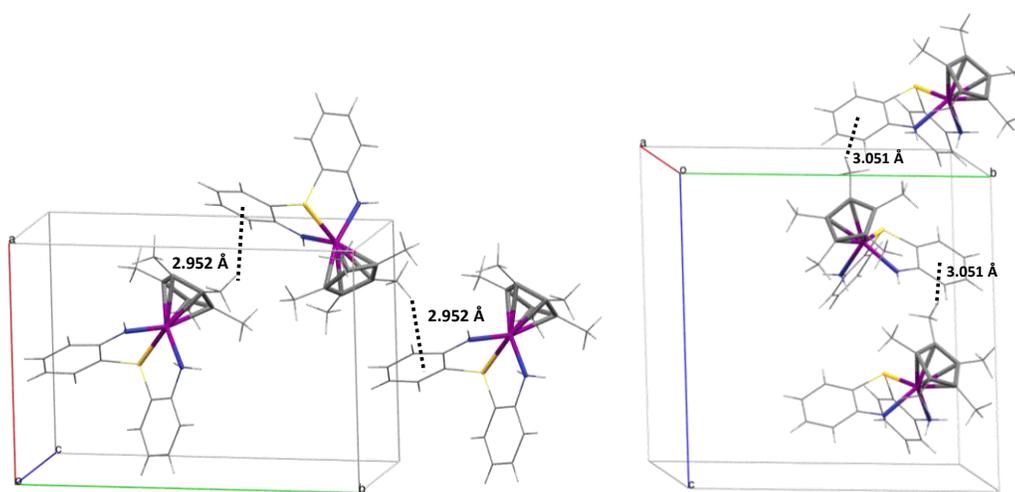


Figura 2-31. Interacciones en la estructura cristalina de **2-Ir**.

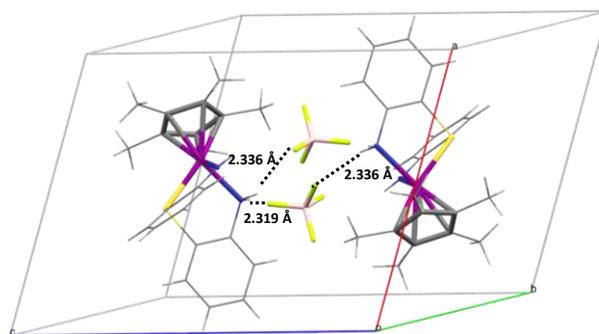
2.3.4.6.9 Estructura cristalina de 2''-Ir

En la celda unitaria del compuesto 2''-Ir se encontraron las interacciones que se muestran en la figura 2-32. En dirección del eje *b* se observaron interacciones intermoleculares de tipo C-H \cdots π entre H19 y el anillo conformado por los carbonos C1-C6 con una distancia de 2.952 Å. En el plano *ac* también se observaron interacciones de este tipo; en este caso entre C21-H y el anillo conformado por los átomos de C1-C6 con una distancia de 3.051 Å, mientras que en el plano *bc* se observaron interacciones de entre el hidrógeno del fragmento NH₂ y un átomo de flúor con distancias de 2.336 Å y 2.319 Å.



a) Interacciones de tipo C-H \cdots π en dirección del eje *b*.

b) Interacciones de tipo C \cdots π en el plano *ac*.



a) Interacciones de tipo N-H \cdots π en el plano *bc*.

Figura 2-32. Interacciones intramoleculares encontradas en 2''-Ir.

2.4 Conclusiones

- Se realizó la síntesis y caracterización de dos complejos derivados de la reacción de **1** con $[M(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$), **1-Rh** y **1-Ir**. En la reacción de **1** con el precursor de rodio $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ se obtuvo un complejo en el cual la geometría local del centro metálico es pseudooctaédrica, en donde el ligante se une de manera bidentada, con una molécula de acetonitrilo satisfaciendo el número de coordinación del centro metálico. Para este complejo fue posible obtener la estructura molecular en dos diferentes conformaciones: bote-silla y bote-bote, la conformación que adopta el anillo quelato en los conformeros se atribuye a las interacciones intermoleculares presentes en la estructura molecular.
- En la reacción del ligante **1** con el precursor de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ se observa que la precipitación de cloruros con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ no se llevó a cabo completamente por lo que uno de los cloruros permanece unido al centro metálico dando origen así al complejo **1-Ir** en el cual el ligante **1** se coordina de manera bidentada; en este complejo la geometría en torno a iridio es pseudooctaédrica.
- Se realizó la síntesis y caracterización de cuatro compuestos derivados de la reacción de **2** con $[M(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$), dos de iridio y dos de rodio en los cuales el ligante se une al centro metálico de manera tridentada, ocasionando que ninguna molécula de disolvente esté presente en la esfera de coordinación del metal. En estos complejos la geometría local del centro metálico es pseudooctaédrica en donde el anillo de Cp^* ocupa una cara triangular del octaedro.
- La naturaleza del átomo donador es determinante en el modo de coordinación del ligante ya que cuando $D = \text{S}$ (un átomo blando) el ligante se unirá a rodio o iridio de manera tridentada, mientras que cuando $D = \text{O}$ (un átomo duro) el ligante se une al centro metálico de manera bidentada, lo anterior debido a que a rodio e iridio son metales blandos razón por la cual preferirán unirse a un átomo blando (S) mientras que con un átomo duro (O) no se favorecerá la coordinación.

- El análisis mediante difracción de rayos X de monocristal de los complejos derivados de **1** y **2** con Rh(III) e Ir(III), mostró que las interacciones principales en la estructura cristalina de estos compuestos son de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ y $\text{CH}\cdots\text{F}$ debido a las cuales la estructura cristalina crece en las tres dimensiones.

2.5 Procedimiento experimental

Las reacciones para la formación de complejos se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno libre de oxígeno mediante el uso de técnicas de Schlenk y/o cánulas. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron obtenidos en el espectrómetro VARIAN VNMR de 400 MHz utilizando acetona-*d*6 y metanol-*d*4 como disolvente. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron registrados a 399.78 MHz y 100.53 MHz respectivamente. Los valores de desplazamientos químico (δ) se presentan en partes por millón y son relativas a $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las constantes de acoplamiento se describen en Hz. Para indicar la multiplicidad se utilizaron las abreviaturas: s, para una señal simple; d para una señal doble, t para una señal triple, dd para una señal doble de doble, dt para un señal doble de triples, td para una señal triple de doble y m para señales múltiples. Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Gx por transformada de Fourier en pastilla de KBr y los valores se expresan en cm^{-1} .

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Melt Temp II digital en tubos capilares abiertos y se reportan sin corrección.

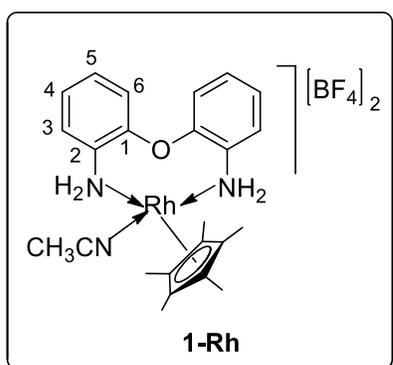
Las estructuras de rayos X se determinaron utilizando un difractor Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini con lámparas de Mo y Cu y detector Atlas. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2 y el paquete de programas de Shelxtl.

El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

2.5.1 Metodología general para la obtención de los complejos 1-Rh, 2-Rh, 2'-Rh, 1-Ir, 2-Ir y 2''-Ir.

En un matraz Schlenk de 125 mL provisto de una barra magnética se colocó un equivalente de precursor $[M(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ ($M=\text{Ir}, \text{Rh}$) con cuatro equivalentes de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, utilizando como disolvente acetona, metanol o acetonitrilo. La reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 30 minutos, observando la formación de un precipitado blanco (AgCl) y dando lugar al precursor organometálico el cual se filtró con ayuda de una cánula y se hizo pasar a otro matraz Schlenk que previamente contenía dos equivalentes de ligante disuelto en acetona. La mezcla de reacción se dejó en agitación por dos horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida en el rotavapor.

2.5.2 Síntesis de 1-Rh

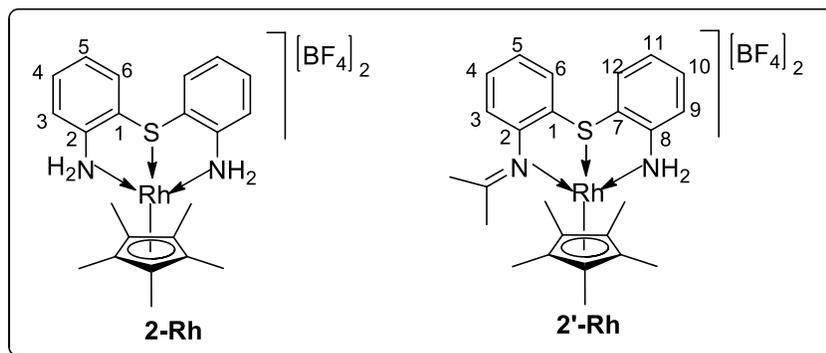


De acuerdo con el procedimiento general se colocaron 0.194 g (1.000 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, 0.155 g (0.250 mmol) de dímero de rodio y 0.100 g (0.5 mmol) de ligante utilizando como disolvente acetonitrilo, obteniendo 0.224 g (68.7% de rendimiento) como un polvo de color naranja con punto de fusión de 156-157 °C. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_3\text{ORh}$: C, 44.14; H, 4.63. Determinado: C,

43.86%; H, 4.64%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 7.33(d, 2H, $J=7.5$ Hz, H6), 7.28(d, 2H, $J=7.5$ Hz, H3), 7.25(t, 2H, $J=7.5$ Hz, H4), 7.18(t, 2H, $J=7$ Hz, H5), 1.49 (s, 15H, CH_3).

2.5.3 Síntesis de 2-Rh y 2'-Rh



De acuerdo con el procedimiento general se colocaron 0.194 g (1 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, 0.155 g (0.250 mmol) de dímero de rodio y 0.108 g (0.5 mmol) de **2** utilizando como disolvente acetona, obteniendo 0.263 g como un polvo de color naranja en el que se determinó que los complejos **2-Rh** y **2'-Rh** se encuentran en una relación aproximada 2:3 respectivamente, con base a las integrales observadas para los hidrógenos correspondientes a los metilos del fragmento Cp^* en el espectro de RMN ^1H .

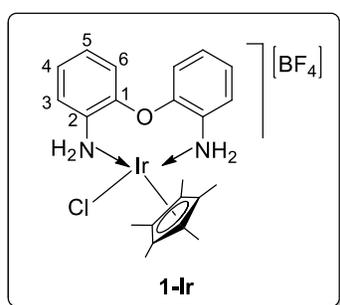
Al utilizar metanol como disolvente se obtiene el compuesto **2-Rh** como único producto de reacción, en forma de cristales amarillos (0.270 g) con un rendimiento de 86 % el cual fue caracterizado mediante RMN utilizando como disolvente metanol deuterado para evitar la formación de la imina.

2-Rh: ^1H RMN (acetona- d_6 , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 8.14 (m, 2H, H6), 7.58(dd, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H3), 7.54 (td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H4), 7.46 (td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H5), 2.01 (s, 15H, CH_3).

2'-Rh: ^1H RMN (acetona- d_6 , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 8.30(dd, 1H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H12), 7.69(m, 1H, H9), 7.65 (m, 1H, H9), (td, 1H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H11), 7.54(dd, 2H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H4, H10), 7.48(dd, 1H, $J=7.7$ Hz, 1.3 Hz, H6), 7.33 (m, 1H, H5), 2.09 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{imina})$), 1.80 (s, 15H, CH_3).

2-Rh (único producto de reacción): ^1H RMN (CD_3OD , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 8.03 (dd, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H6), 7.61 (dd, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H3), 7.53 (td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H4), 7.44(td, 2H, $J=7.8$ Hz, 1.3 Hz, H5), 1.90 (s, 15H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°) δ ppm: 145.2 (C2), 134.1 (C6), 133.6 (C4), 131.1 (C1), 130.8 (C5), 128.9 (C3), 102.0 ($J=8.6\text{Hz}$) (Cp^*), 9.3 (CH_3). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{RhS}$: C, 42.07; H, 4.33. Determinado: C, 42.26%; H, 4.64%.

2.5.4. Síntesis de 1-Ir

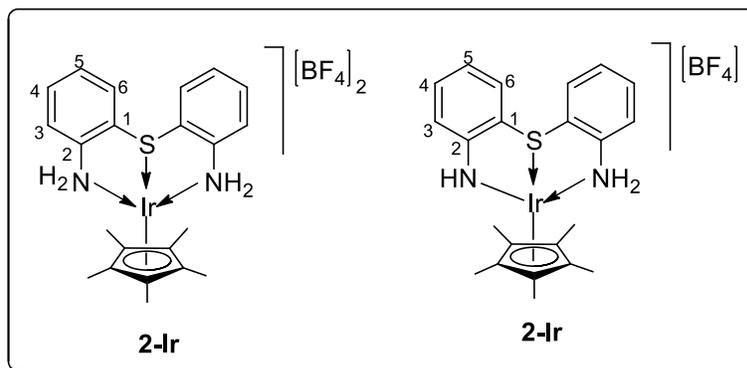


De acuerdo con el procedimiento general se colocaron 0.194 g (1.000 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, 0.200 g (0.250 mmol) de dímero de iridio y 0.100 g (0.5 mmol) de ligante utilizando como disolvente acetona, obteniendo 0.298 g (91.69 % de rendimiento) como un polvo de color amarillo con punto de fusión de $132\text{-}133^\circ\text{C}$. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BClF}_4\text{IrN}_2\text{O}$: C, 40.66; H, 4.19.

Determinado: C, 40.94; H, 4.48%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 7.55(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H6), 7.42(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H3), 7.35(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H4), 7.29(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H5), 1.52 (s, 15H, CH_3), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°) δ ppm: 150.5 (C1), 133.0 (C2), 129.3 (C3), 126.7 (C6), 125.8 (C5), 122.7 (C4), 88.3 (Ccp^*), 8.5(CH_3).

2.5.5 Síntesis de 2-Ir y 2''-Ir



De acuerdo con el procedimiento general se colocaron 0.194 g (1 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, 0.200 g (0.250 mmol) de dímero de iridio y 0.108 g (0.5 mmol) de **2** utilizando como disolvente acetona, obteniendo 0.283 g como un polvo de color amarillo, en el que se determinó la presencia de los complejos **2-Ir** y **2''-Ir** en una relación aproximada 1:3 respectivamente.

Nota: Al utilizar metanol como disolvente se obtienen 0.301 g del compuesto **2-Ir** como único producto de reacción como cristales incoloros con un rendimiento del 84% y con un punto de fusión de 231-232 °C.

2-Ir (único producto de reacción): ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 8.27 (m, 2H, H6), 7.75 (m, 2H, H3), 7.48 (m, 4H, H4, H5), 2.09 (s, 15H, CH_3), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ ppm: 144.8 (C1), 133.4 (C4), 133.1 (C6), 132.9 (C2), 133.1 (C5), 128.7 (C3), 94.6 (Ccp*), 8.9 (CH_3). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{IrS}$: C, 36.83; H, 3.79. Determinado: C, 36.77%; H, 3.87%.

2''-Ir: ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ ppm: 8.00 (m, 4H, H6, H3), 7.62 (m, 4H, H4, H5), 2.07 (s, 15H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ ppm: 144.7 (C1), 133.3 (C4), 133.3 (C6), 133.2 (C2), 130.4 (C5), 126.3 (C3), 93.7 (Ccp*), 9.0 (CH_3).

*Capítulo 3. Síntesis de complejos de
Sn(IV)*

Capítulo 3

Síntesis de complejos de Sn(IV)

3.1 Antecedentes

El propósito de la sección 3.1 es revisar algunos conceptos tales como valencia, hipervalencia, orden de enlace y enlace secundario para realizar posteriormente la discusión de los aspectos estructurales de los complejos de estaño sintetizados.

3.1.1 Hipervalencia

La definición de enlace de dos centros-dos electrones (2c-2e) propuesta por Lewis menciona que la estabilidad de las moléculas requiere del acomodo de ocho electrones en torno al átomo central, lo cual se conoce como regla del octeto,³⁵ sin embargo no es posible aplicar esta teoría para moléculas como PCl_5 y SiF_6 las cuales presentan lo que se ha dado por conocer, de forma errónea, como un “octeto expandido”. Jeremy Musher³⁶ introduce por primera vez el término hipervalencia para describir compuestos y iones complejos de elementos pesados del grupo principal (periodo tres en adelante) en los cuales el átomo central muestra una valencia que no cumple con el concepto tradicional de enlace propuesto por Lewis de 2c-2e.^{35,37}

Robert Rundle y George Pimentel introdujeron el concepto de enlace de tres centros-cuatro electrones (3c-4e) mediante el uso de la teoría de orbitales moleculares, describiendo así el aumento de enlaces en las moléculas hipervalentes, en donde solamente un par de electrones se encuentra formando un enlace covalente mientras que los dos electrones restantes son de tipo no enlazantes o débilmente enlazantes.^{38,39}

Al incrementar el número de especies hipervalentes de elementos del segundo periodo y gracias al progreso en la química computacional, Kutzelnigg⁴⁰ y colaboradores respaldaron el concepto

³⁵ C. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.

³⁶ J. L. Musher, “The Chemistry of Hypervalent Molecules,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, 54.

³⁷ W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 1751.

³⁸ R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1327.

³⁹ G. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 446.

⁴⁰ W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, 23, 272.

del enlace de 3c-4e mediante cálculos computacionales, validando así la teoría de Rundle y Pimentel. Posteriormente, en 1984 Paul von Rague van Schleyer sugiere el uso del término hipercoordinado en sustitución del concepto de hipervalencia para describir el comportamiento de estos compuestos sin la necesidad de incluir el punto de vista teórico acerca de la naturaleza del enlace en torno al átomo central.⁴¹

3.1.2 Orden de enlace y enlace secundario

El orden de enlace se define como el número de pares de electrones compartidos entre átomos que forman enlaces covalentes e indica la fuerza que puede presentar un enlace. De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares, el orden de enlace (*oe*) se calcula mediante la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace, dividido entre dos.^{42,43}

El término de enlace secundario se utiliza para describir enlaces débiles entre un átomo pesado del bloque p (átomo aceptor A) y un átomo donador de pares de electrones **D** que es generalmente O, N o S. En la literatura se ha descrito un gran número de estructuras cristalinas de compuestos que contienen este tipo de enlaces cuya presencia se establece únicamente mediante la determinación de la estructura cristalina.⁴⁴

Los enlaces secundarios tienen como característica principal que la distancia de enlace **D**⋯A es mayor que la suma de los radios covalentes (Σr_{cov}) pero menor a la suma de los radios de van der Waals (Σr_{vdw}) de los átomos **D** y A. Para cuantificar la magnitud de la interacción **D**⋯A se ha utilizado el concepto de orden de enlace propuesto por Pauling.⁴³ La ecuación para obtener el orden de enlace es la siguiente:

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

Donde:

oe es el orden de enlace

$\Delta d = (d_{\text{exp}} - \Sigma r_{\text{cov}})$; d_{exp} = distancia experimental **D**⋯A; Σr_{cov} = Suma de los radios covalentes

⁴¹ P. V. R. Schleyer, *Chem. Eng. News*, **1984**, 62, 4.

⁴² G.L. Miessler, página 124, Pearson Education 2014 5ª edición

⁴³ Pauling, L. The nature of the chemical bond. Ithaca: Cornell University Press, **1960**.

⁴⁴ N.W. Alcock, Bonding and structure, structural principles in inorganic and organic chemistry (Ed. Ellis Horwood), Primera Edición, Gran Bretaña, 1999.

3.1.3 Dibenzometalecinas y dibenzometalocinas

El término dibenzometalecina es usado en sistemas heterociclos de diez miembros insaturados que contienen un átomo metálico incorporado al anillo y en los cuales dos anillos bencénicos están fusionados al anillo central, estos compuestos se caracterizan por mostrar una interacción transanular entre el átomo donador **D** y el átomo aceptor **A** presentes en el anillo central en las posiciones relativas 1,6. Cuando el sistema heterocíclico contiene solamente ocho miembros se da el nombre de dibenzometalocina, en estos compuestos se observa la presencia de una interacción transanular fuerte en las posiciones relativas 1,5 entre el átomo donador **D** y el átomo aceptor **A**. Los factores que puede afectar la fuerza de la interacción transanular **D**⋯**A** son: la basicidad del átomo donador unido al átomo aceptor, la acidez del átomo aceptor y la electronegatividad de los sustituyentes unidos al átomo aceptor. En la figura 3-1 se muestra la estructura general para las dibenzometalocinas y dibenzometalecinas.

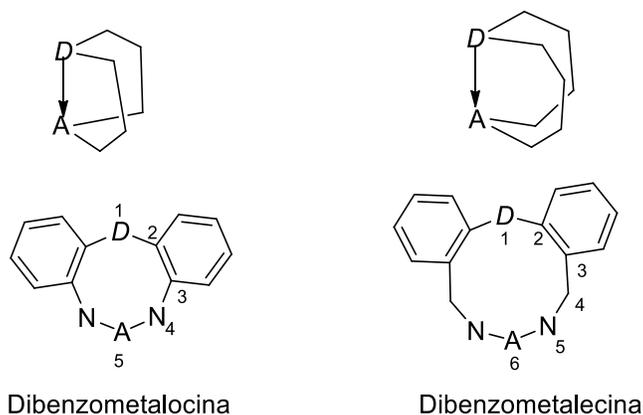


Figura 3-1. Estructura general para las dibenzometalocinas y dibenzometalecinas.

La nomenclatura empleada para nombrar a las dibenzometalocinas y dibenzometalecinas sigue el sistema Hantzsch-Widman;⁴⁵ cuando el metal se encuentra incorporado en el sistema heterocíclico es estaño se antepone el prefijo “estano” y se le asigna la terminación –ocina o –ecina según sea el caso. En nuestro grupo de trabajo, se han sintetizado diferentes tipos de dibenzoestanocinas y dibenzoestanecinas en las que se observa la presencia de la interacción transanular entre átomos donadores como oxígeno o azufre con el centro metálico (Figura 3-2).^{46,47}

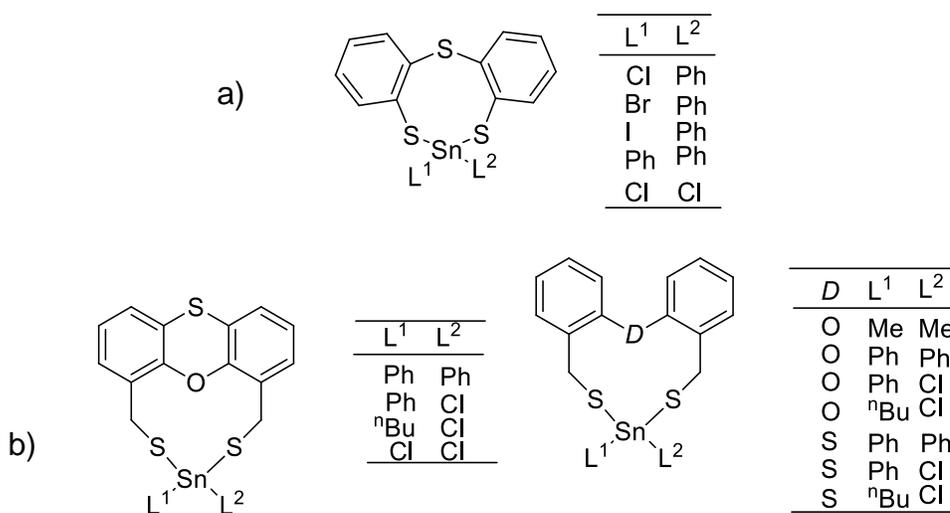


Figura 3-2. Ejemplos de a) dibenzoestanocinas y b) dibenzoestanecinas.

Es importante señalar que en los compuestos hipervalentes o hipercoordinados hay un aumento en el número de coordinación del átomo aceptor debido a la interacción transanular $D \cdots A$, lo que implica cambios en la geometría local.

⁴⁵ La nomenclatura Hantzsch-Widman se puede consultar en la página <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/hetero/HW.html>

⁴⁶ S. González-Montiel. Tesis de doctorado. *Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos del grupo principal 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular donador-aceptor*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2007**.

⁴⁷ Martínez-Otero, D.; Flores-Chávez, B.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Pandiyan, T.; Jancik, V.; González-Jiménez, E.; Jardinez, C. *Polyhedron*, **2012**, *40*, 1-10.

3.1.4 Complejos de estaño heptacoordinados

Las bases de Schiff son ligantes de gran importancia en química de coordinación debido que permiten la formación de complejos estables con la mayoría de metales de transición. En el campo de química bioinorgánica son utilizados principalmente como modelos sintéticos de sitios de metaloproteínas y enzimas.⁴⁸

Los complejos que contienen en su estructura ligantes imínicos y elementos del grupo principal como estaño, han recibido especial atención debido al fenómeno de hipervalencia que presentan. En lo referente a la síntesis de complejos de estaño heptacoordinados se ha descrito la utilización de ligantes diimínicos potencialmente pentadentados que contienen el núcleo donador $[N_3O_2]$, los cuales se obtienen a partir de la reacción de condensación entre salicilaldehído y dietilentriamina.⁴⁹

Cortés-Lozada y colaboradores evaluaron el efecto de los sustituyentes en ligantes pentadentados de tipo $H_2saldien$ $[N_3O_2]$ en la formación de especies de estaño hipervalentes obteniendo complejos heptacoordinados, los cuales mostraron una geometría de bipirámide pentagonal en la que los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales, mientras que los átomos donadores se encuentran acomodados de tal manera que permiten la formación del plano pentagonal (Figura 3-3).⁴⁹

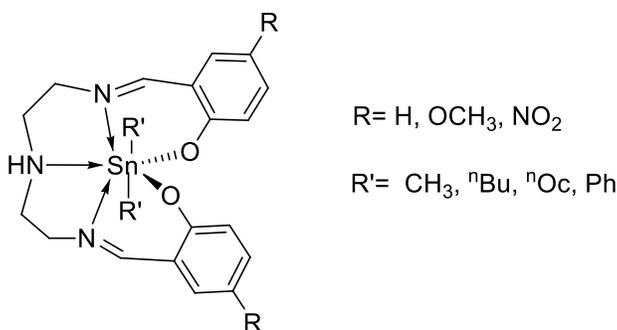


Figura 3-3. Complejos heptacoordinados derivados de ligantes pentadentados tipo $H_2saldien$.

⁴⁸ S. Arulmurugan, H.P. Kavitha, B.R. Venkatraman, *Rasayan J. Chem*, **2010**, 3, 385.

⁴⁹ A. Cortés-Lozada, E. Gómez, S. Hernández, *Synth. React. Inorg. Met.-Org Chem*. **2012**, 42, 1143.

Los complejos derivados de bases de Schiff con Sn(IV) han mostrado aplicaciones potenciales en áreas como química medicinal y biotecnología.⁵⁰ Se ha descrito que algunos complejos heptacoordinados derivados de *o*-aminofenoles han mostrado un amplio intervalo de aplicaciones farmacéuticas como por ejemplo actividad citotóxica, antiinflamatoria y antioxidante, las cuales son mayores si se comparan con sus análogos pentacoordinados. Se ha reportado la síntesis de complejos que contienen en su estructura ligantes diimínicos derivados de 2,6-piridincarboxialdehído; en estos complejos el átomo de estaño presenta una geometría de tipo bipirámide pentagonal.⁵¹ La estructura general así como la geometría de los complejos obtenidos se muestra en la figura 3-4.

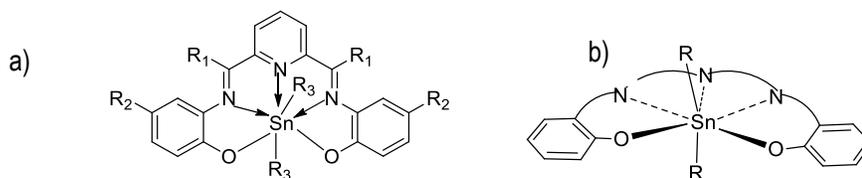


Figura 3-4. a) Estructura general de los complejos heptacoordinados de Sn con ligantes pentadentados conteniendo al núcleo donador [N₃O₂], b) Geometría adoptada por los complejos heptacoordinados.

Con base en estos antecedentes, se planteó evaluar el comportamiento coordinante de los ligantes diimínicos **3** y **5** hacia Sn(IV), debido a que gracias a sus características estructurales tales como la flexibilidad así como la naturaleza y orientación de sus átomos donadores, permiten la obtención de complejos en los cuales el centro metálico presente hipervalencia.

⁵⁰ R.S. Collinson, D.E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 19.

⁵¹ A. González, E. Gómez; A. Cortés-Lozada, S. Hernández, T. Ramírez-Apan, A. Nieto-Camacho, *A. Chem. Pharm. Bull.*, **2009**, 57(1), 5-15.

3.2 Objetivos

Objetivo General

- Estudiar la capacidad coordinante de las diiminas potencialmente pentadentadas **3** y **5** que contienen al núcleo donador [O₂N₂O] mediante su reacción con derivados organometálicos de diorganilestano, para formar compuestos en donde el estaño presente números de coordinación mayores al de su grupo (IVA).

Objetivos Específicos

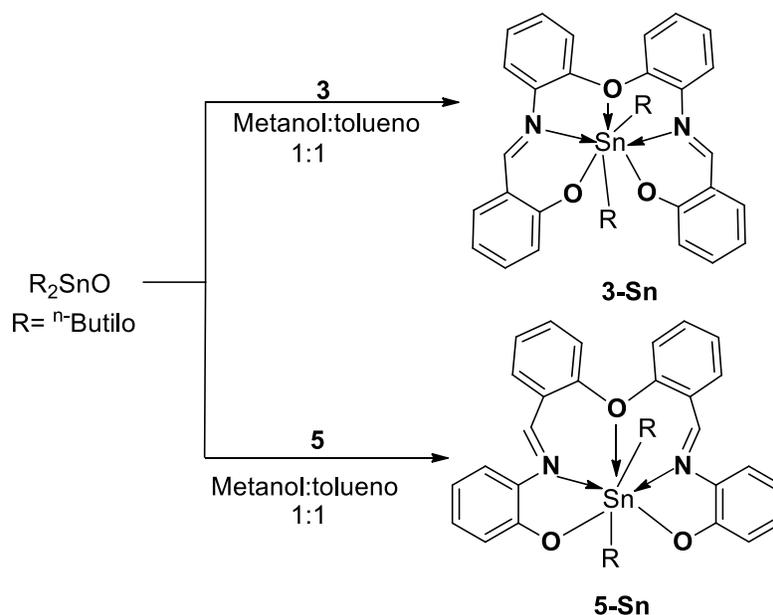
- Llevar a cabo reacciones de coordinación entre los ligantes **3** y **5** con derivados que contengan al fragmento *n*-Bu₂Sn, así como grupos que permitan la activación del enlace –O-H para formar uniones covalentes Sn–O.
- Analizar las diferencias estructurales en los compuestos de estaño formados en función del tamaño del anillo central.
- Analizar la naturaleza de los enlaces en los compuestos de estaño mediante el uso de la Química Computacional.

3.3 Resultados y Discusión

En esta sección se describe la evaluación de la capacidad coordinante de los ligandos **3** y **5** hacia óxido de estaño, obteniendo así dos complejos heptacoordinados los cuales se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales.

3.3.1 Síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn(IV) derivados de **3** y **5**.

Los ligandos **3** y **5** se hicieron reaccionar con óxido de estaño a reflujo durante 30 horas utilizando como disolvente una mezcla tolueno:metanol, en donde el disolvente es evaporado para obtener los compuestos correspondientes.



Esquema 3-1. Ruta de síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn(IV).

3.3.2 Caracterización estructural

3.3.2.1 Espectroscopía vibracional

Los complejos **3-Sn** y **5-Sn** se caracterizaron mediante espectroscopía vibracional de IR en estado sólido, en pastilla de KBr, así como mediante espectroscopía Raman para identificar las bandas más características en estos complejos y compararlas con las de los respectivos ligantes libres.

Las bandas de vibración más importantes en los complejos sintetizados muestran números de onda congruentes con los que se encuentran reportados, en los espectros de los complejos **3-Sn** y **5-Sn** se pueden observar las frecuencias de vibración de las bandas de tensión C-H aromáticas en 3060 cm^{-1} y 3061 cm^{-1} respectivamente y la banda de tensión C=C de los anillos bencénicos en el intervalo de 1576 a 1581 cm^{-1} .

Los espectros de IR de los complejos muestran la banda de vibración C=N desplazada a números de onda bajos (1611 y 1605 cm^{-1}) con respecto a los ligantes libres (1618 y 1610 cm^{-1}), lo cual puede ser atribuido a la coordinación Sn-N. Este hecho puede asociarse con el desplazamiento de la densidad electrónica del nitrógeno hacia el átomo de estaño. Los complejos **3-Sn** y **5-Sn** muestran una banda en 471 y 452 cm^{-1} la cual es el resultado de la coordinación Sn-N y una banda en 597 y 591 cm^{-1} que se puede atribuir a la banda de vibración Sn-O; estas bandas de vibración son similares a lo descrito en la literatura para algunos complejos heptacoordinados.⁵¹ Las bandas de vibración más importantes se describen en las tablas 3-1 y 3-2.

3.3.2.2 Espectrometría de masas

Los análisis de espectrometría de masas fueron realizados por el método de ionización por electrospray (ESI), los histogramas de los compuestos **3-Sn** y **5-Sn** mostraron un pico en 641 m/z correspondiente al ión molecular de ambos compuestos, ya que como se había mencionado son isómeros estructurales. Adicionalmente se observa un pico en 409 m/z que corresponde a la pérdida del fragmento [SnBu₂] y, en el caso del compuesto **3-Sn**, un fragmento en 305 m/z que corresponde a la pérdida de una molécula de salicilaldehído por la hidrólisis parcial del ligante imínico. En la figura 3-5 se muestra el histograma de **3-Sn** y en la figura 3-6 la ampliación del ión molecular de 641 m/z comparado con el patrón isotópico calculado, observando que los resultados experimentales son congruentes con lo calculado.⁵²

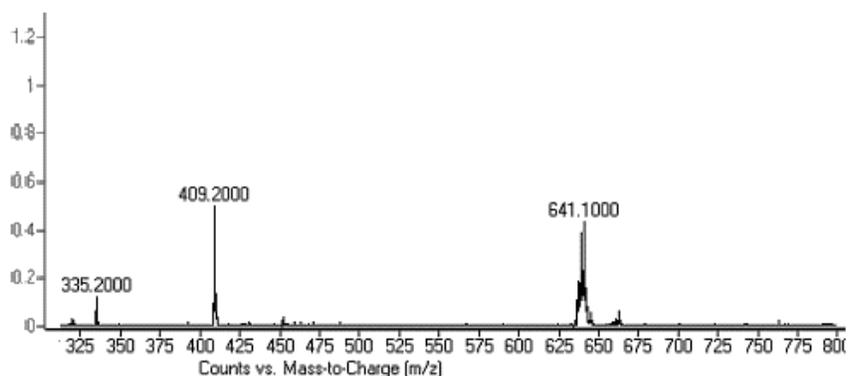


Figura 3-5. Histograma de masas del compuesto **5-Sn**.

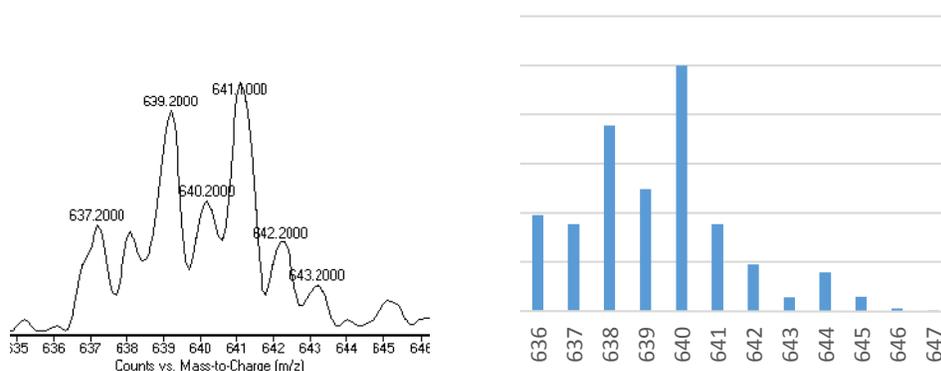


Figura 3-6. Ampliación del histograma del compuesto **5-Sn** comparado con la distribución isotópica calculada.

⁵² Los patrones isotópicos para los complejos organometálicos se calcularon en la página <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>.

3.3.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C

En el espectro de ^1H del complejo **3-Sn** se observó la mezcla de ligante libre y complejo por lo que se propone que la reacción no se llevó a cabo de manera completa; las señales del complejo en la zona de carbonos aromáticos se traslapan con las del ligante por lo que no fue posible asignarlas de manera inequívoca, sin embargo sí se logra observar que, una vez formado el complejo de estaño, la señal correspondiente al fragmento imínico en el ligante libre (8.67 ppm) se desplaza hacia frecuencias bajas (8.39 ppm) ya que el metal ejerce un efecto de protección sobre H7. Adicionalmente es posible observar las señales correspondientes al fragmento butilo, encontrando una señal múltiple en 1.25 ppm que se asignó para H14 y H15 de los fragmentos CH_2 , en 0.85 ppm la señal correspondiente a H16 del fragmento metileno y en 0.41 ppm la señal del CH_3 . Este complejo se caracterizó mediante RMN de ^{119}Sn .

El complejo **5-Sn** se caracterizó mediante RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn . El espectro de RMN de ^1H del complejo **5-Sn** (Figura 3-7) mostró una señal simple que integra para dos protones en 8.56 ppm y que se asignó para H-7; se pudo observar el desplazamiento de esta señal hacia frecuencias bajas debido a la coordinación del nitrógeno de la imina hacia el centro metálico. Adicionalmente, en esta señal se observan señales satélite debidas al acoplamiento con el núcleo de ^{119}Sn con un valor en la constante de acoplamiento de 81.4 Hz. En 7.62 ppm se observa una señal doble de dobles que se asignó para H3. En 7.41 ppm se observa la señal correspondiente a H5 como una señal doble de dobles de dobles. En 7.31 ppm se observa la señal correspondiente a H4 como una señal triple de dobles. Para H13 y H11 se observa una señal múltiple en 7.24 ppm. Para H10 en 7.10 ppm se observa una señal doble de dobles. En 6.79 ppm se observa una señal doble que se asignó para H6 y en 6.66 ppm se observa una señal doble de dobles de dobles para H12.

Para el fragmento butilo se observa una señal múltiple en 1.37 ppm que se asignó para H14. En 1.08 ppm se observa una señal múltiple y que se asignó para H14 y para H15. Para H16 se observan dos señales múltiples en 0.87 ppm y en 0.77 ppm. Finalmente, en 0.39 ppm se observa una señal triple que se asignó para H17.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **5-Sn** (Figura 3-8) mostró trece señales en la zona de carbonos aromáticos; el carbono más desplazado hacia frecuencias altas es C9 en 161.8 ppm. La señal en 155.7 ppm se asignó a C-1, la señal en 153.43 ppm a C7, la señal en 137.2 ppm a C8, en 134.9 ppm se encuentra a C8, en 133.1 ppm a C5, en 130.8 ppm a C11, en 126.9 ppm a C2, en 125.1 ppm a C4, en 122.5 ppm a C6, en 121.9 a C10, en 116.5 ppm a C13 y en 115.9 ppm a C12. Para el fragmento butilo se observa cuatro señales; en 27.4 una que se asignó a C14, en 27.1 ppm se observa a C15, en 25.95 ppm a C16 y finalmente en 13.22 ppm a C17. En la tabla 3-3 se muestran los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C del complejo **5-Sn**.

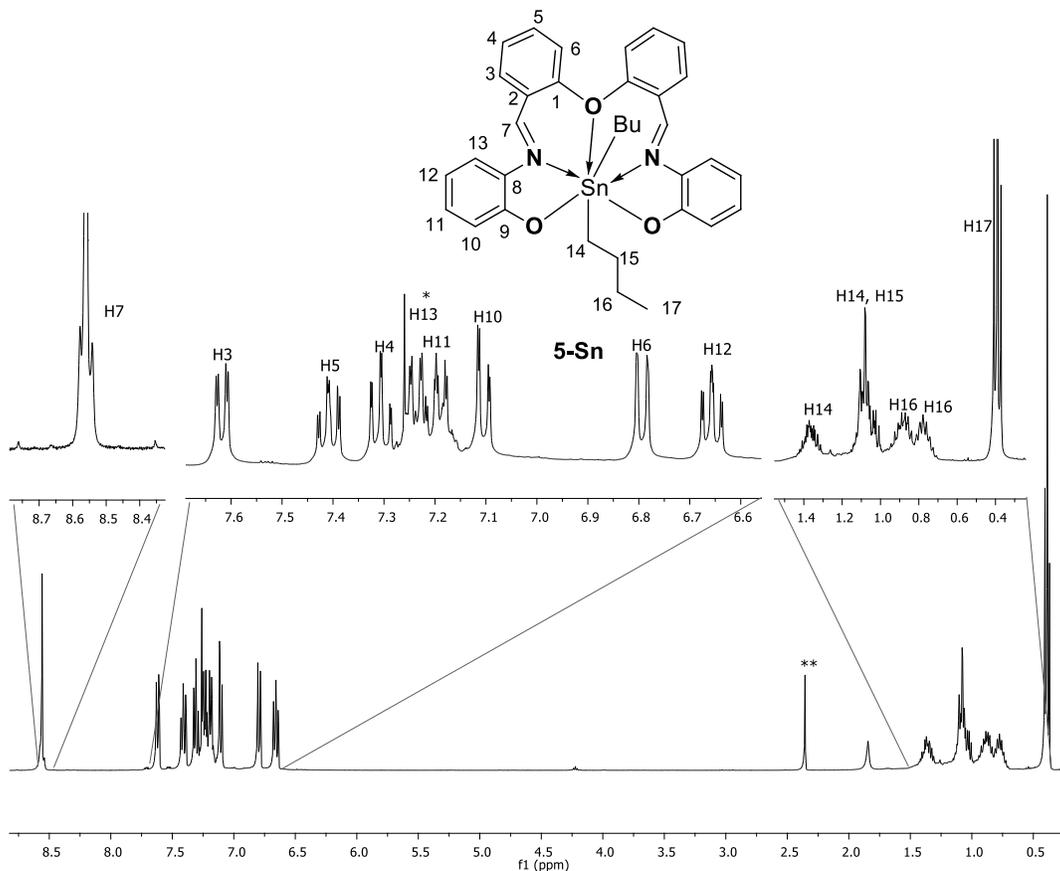


Figura 3-7. Espectro de ^1H (400 MHz) del compuesto **5-Sn** en CDCl_3 a 25°C . *señales de tolueno traslapadas. **señal del fragmento metilo de tolueno.

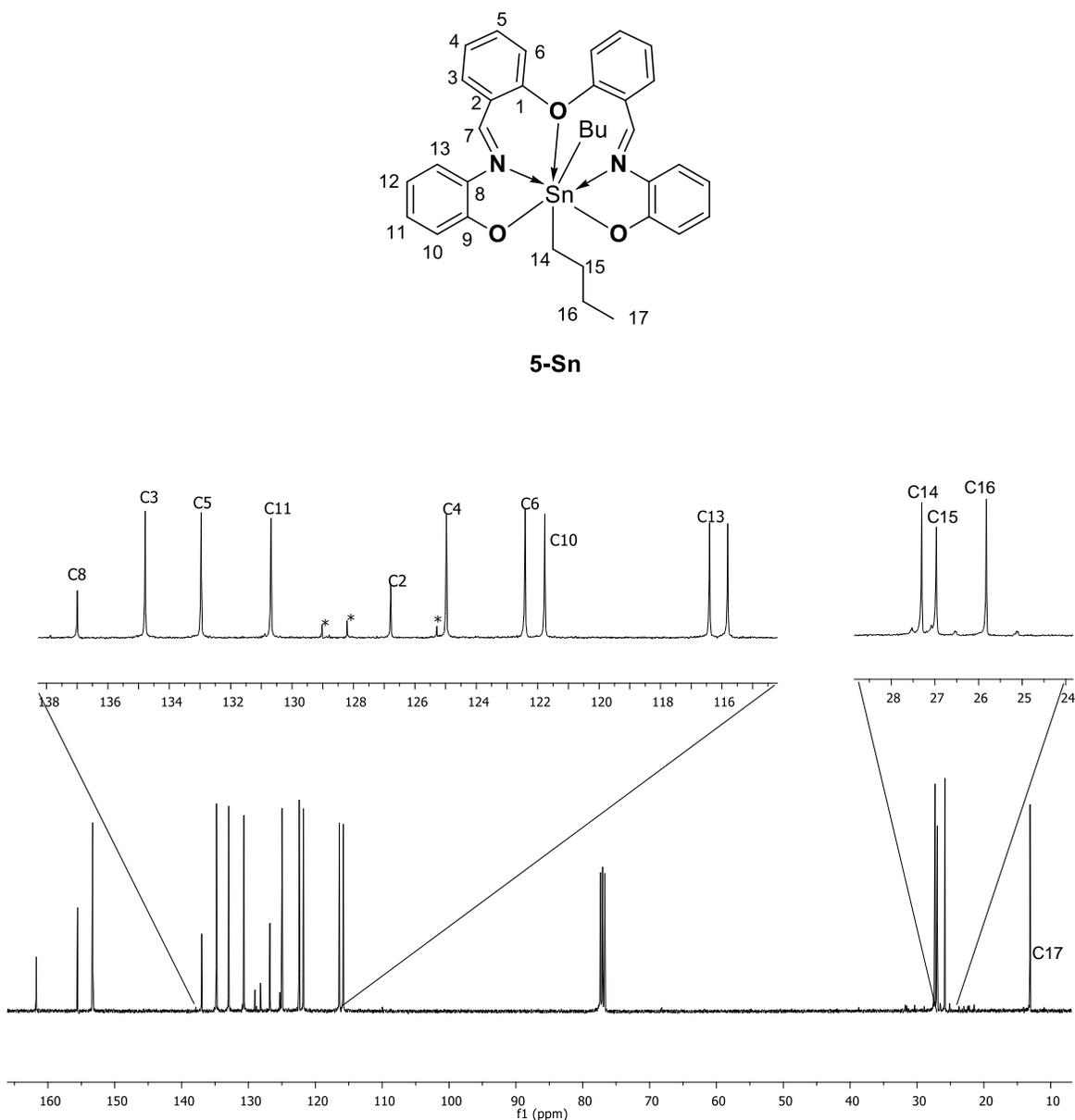
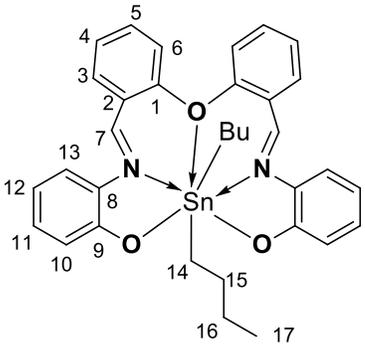


Figura 3-8. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (400 MHz) del compuesto **5-Sn** en CDCl_3 a 25°C . *Señales correspondientes a tolueno.

Es importante mencionar este análisis se realizó a cristales de **5-Sn** en forma de solvato de tolueno y que no fue posible remover completamente este disolvente, por esta razón es posible ver las señales correspondientes al tolueno remante en la zona de aromáticos tanto en el espectro de ^1H como en el de ^{13}C .

Tabla 3-3. Datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para 5-Sn

^1H	^{13}C	Numeración
5-Sn 8.56 (s, 2H, H7), 7.62 (dd, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.7$ Hz, H3), 7.4 (ddd, 2H, $J = 8.3$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.7$ Hz, H5), 7.31 (td, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.7$ Hz, H4), 7.24 (m, 4H, H11, H13), 7.10 (dd, 2H, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.4$ Hz, H10), 6.79 (ddd, 2H, $J = 8.5$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, H12), 1.37 (m, 2H, H14), 1.08 (m, 6H, H14, H16), 0.87 (m, 2H, H15), 0.77 (m, 2H, H15), 0.39 (t, 6H, $J = 7.3$ Hz, H17).	161.8 (C9)	 <p style="text-align: center;">5-Sn</p>
	155.7 (C1)	
	153.4 (C7)	
	137.2 (C8)	
	134.9 (C3)	
	133.1 (C5)	
	130.8(C11)	
	126.9 (C2)	
	125.1 (C4)	
	122.5 (C6)	
	121.9 (C10)	
	116.53(C13)	
	115.9(C12)	
	27.5(C14)	
	27.1(C15)	
	26.0(C16),	
	13.2 (C17)	

3.3.2.4 Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn

Una de las características más notables de la RMN de ^{119}Sn es la dependencia del desplazamiento químico del núcleo de Sn con su número de coordinación. Por ejemplo, al aumentar el número de coordinación del centro metálico, la señal correspondiente para ^{119}Sn se desplaza a frecuencias bajas.

Otera^{53,54} ha descrito diferentes intervalos de los desplazamientos químicos del ^{119}Sn en función del número de coordinación. Así, para compuestos de estaño hexacoordinados la señal de resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn aparece entre -210 y -400 ppm mientras que en el caso de compuestos de estaño donde el número de coordinación es siete la señal correspondiente se observa en un desplazamiento aproximadamente 100 ppm menor en comparación con el desplazamiento esperado para un complejo con número de coordinación seis (Figura 3-9).

En lo referente al complejo **3-Sn**, los estudios de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn apoyan su formación. En el espectro de ^{119}Sn del complejo **3-Sn** (Figura 3-10) se observa la señal correspondiente al centro metálico en -427.0 ppm; con base al dato anterior se propone una estructura en la que el estaño se encuentra heptacoordinado, por lo que incluso en solución existe una interacción de tipo $\text{Sn}\cdots\text{O}1$; este desplazamiento químico es congruente con lo reportado en la literatura para compuestos con número de coordinación de siete.^{49,51}

El desplazamiento químico para el complejo **5-Sn** en ^{119}Sn es de -313.4 ppm, por lo que si se considera esta propuesta se puede decir que el número de coordinación para el complejo **5-Sn** es seis, por lo tanto, la interacción transanular en solución, es débil o no existe; el espectro de ^{119}Sn se muestra en la figura 3-6.

⁵³ Otera, J.; Hinoishi, T.; Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 93.

⁵⁴ Otera, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 57.

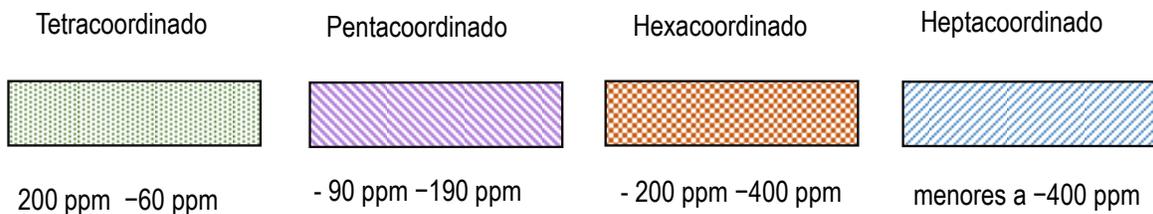


Figura 3-9. Dependencia del desplazamiento químico en ^{119}Sn en complejos.

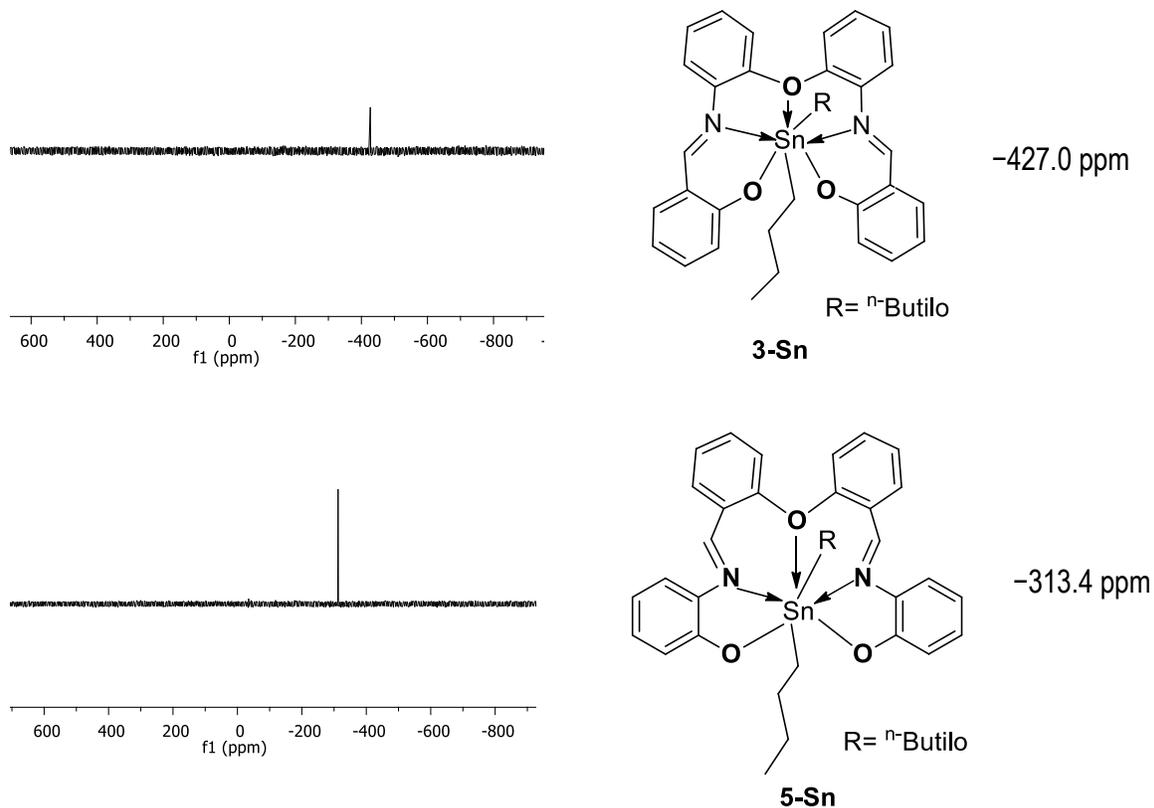


Figura 3-10. Espectro de RMN ^{119}Sn (149 MHz) del compuesto **5-Sn** en CDCl_3 a 25°C .

3.3.2.5 Difracción de rayos X de monocristal

La difracción de rayos X de monocristal es una herramienta muy importante para determinar el modo de coordinación del ligante, pues es útil para apoyar o descartar si el átomo de estaño experimenta el fenómeno de hipervalencia. Para los complejos **3-Sn** y **5-Sn** se obtuvieron los cristales adecuados para realizar su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. En la tabla 3-4 se resumen los datos cristalográficos para estos compuestos.

Tabla 3-4. Datos cristalográficos y de refinamiento para 3-Sn y 5-Sn			
	3-Sn	5-Sn	
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₃ Sn	C ₄₁ H ₄₆ N ₂ O ₃ Sn	
Peso molecular	639.34	733.49	
Temperatura (K)	293(2)	293 (2)	
Tamaño del cristal (mm ³)	0.15 × 0.12 × 0.08	0.2816 × 0.1084 × 0.0826	
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico	
Grupo espacial	<i>Ia</i>	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
a (Å)	10.6950(6)	10.79755(10)	
b (Å)	25.4630(13)	17.24175(18)	
c (Å)	10.9368(6)	19.27390(19)	
α(°)	90	90	
β(°)	91.400(5)	90	
γ(°)	90	90	
V (Å ³)	2977.5(3)	3588.20(6)	
Z	4	4	
Longitud de onda (Å)	0.71073	1.54180	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.895	5.972	
F(000)	1312.0	1520.0	
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	6.076 a 53.072	6.88 to 149	
Complejidad para θ	99.97	99.97	
Datos/ restricciones/ parámetros	12832/259/439	7343/255/492	
Bondad de ajuste en F ²	1.074	1.050	
Índice final de R [<i>I</i> >2(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0699, wR ₂ = 0.1945	R ₁ = 0.0330, wR ₂ = 0.0809	
Índices R (para todos los datos)	R ₁ = 0.1216, wR ₂ = 0.2229	R ₁ = 0.0382, wR ₂ = 0.0845	
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e ^Å -3)	1.58/-0.73	0.33/-0.21	

3.3.2.5.1 Estructura molecular de 3-Sn y 5-Sn.

Los complejos heptacoordinados de Sn(IV) derivados de **3** y **5** cristalizaron a partir del crudo de reacción. El complejo **3-Sn** cristalizó en el grupo espacial *Ia* perteneciente al sistema cristalino monoclinico mientras que el compuesto **5-Sn** cristalizó como un solvato de tolueno en el grupo espacial $P2_12_12_1$ en un sistema ortorrómbico. Las estructuras de los complejos **3-Sn** y **5-Sn** se muestran en la figura 3-11.

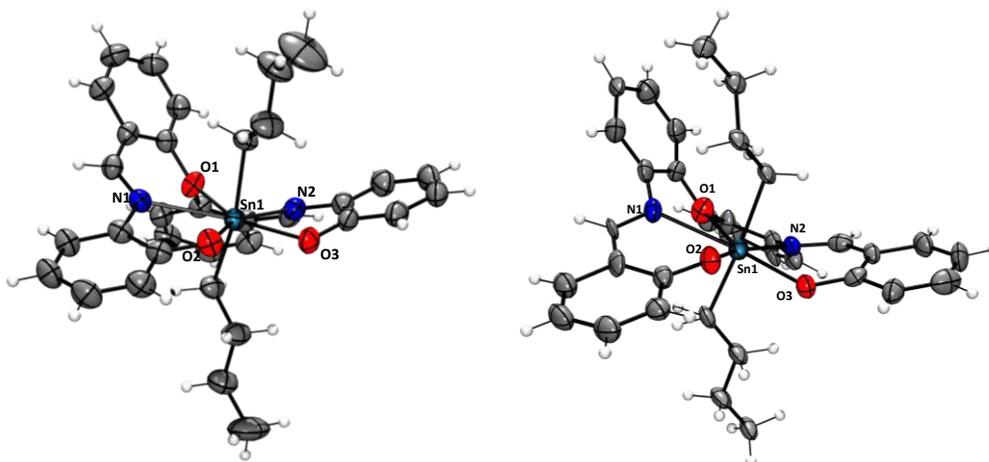


Figura 3-11. Estructura de rayos X de monocristal de los compuestos **3-Sn** y **5-Sn**. Por claridad se omitió la molécula de tolueno en la estructura de **5-Sn**.

La estructura molecular de **3-Sn** se resolvió como un gemelo no meroedral, con dominios de 0.6825 y 0.3175. Por lo anterior, resulta importante mencionar que un gemelo se define como un agregado regular en el cual dos o más cristales individuales de las mismas especies se encuentran unidos en diferentes orientaciones,⁵⁵ encontrando principalmente tres tipos de gemelos: no meroedral, meroedral y pseudomeroedral, siendo el primero un caso en donde el cristal presenta dos o más orientaciones con reflexiones tanto independientes como traslapadas a diferencia de los gemelos meroedrales y pseudomeroedrales en los cuales todas las reflexiones se encuentran traslapadas.

⁵⁵ "Fundamentals of Crystallography", edited by C. Giacovazzo, Union of Crystallography, Oxford University Press 2nd Edn. 2002.

El análisis de la estructura molecular de **3-Sn** y de **5-Sn** muestra que el centro metálico presenta una geometría de bipirámide pentagonal (BPP). El plano ecuatorial está formado por los átomos donadores del ligante mientras que los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales. El ángulo O2-Sn-O3 en ambos complejos es considerablemente más grande que los ángulos N1-Sn1-O2, N2-Sn1-O3, O1-Sn1-N1 y O1-Sn1-N2 los cuales poseen valores cercanos al ángulo ideal para este tipo de arreglo pentagonal regular (72°). En la tabla 3-5 se incluyen algunas distancias de enlace y ángulos seleccionados.

Tabla 3-5. Distancias de enlace y ángulos seleccionados en los complejos de estaño **3-Sn** y **5-Sn**.

	3-Sn	5-Sn
Sn1-O1	2.723(8)	2.760(5)
Sn1-O2	2.108(13)	2.102(3)
Sn1-O3	2.115(14)	2.087(3)
Sn1-N1	2.471(19)	2.543(5)
Sn1-N2	2.519(18)	2.533(4)
O1-Sn-N1	60.9(3)	65.63(17)
O1-Sn-N2	59.0(3)	66.20(2)
O2-M1-N1	76.8(3)	70.89(15)
O3-M1-N2-	78.3(3)	71.68(14)
O2-M1-O3	85.1(3)	85.90(15)

Los estudios en estado sólido de los dos complejos revelan distancias transanulares Sn...O que se encuentran intermedias entre la suma de radios covalentes y la de los radios de van der Waals. Así, las distancias Sn1-O1 en los complejos **3-Sn** y **5-Sn** tienen valores de 2.723(8) y 2.760(5) Å, respectivamente; estas distancias son menores que la suma de los radios de van de Waals (3.69 Å)⁵⁶ sugiriendo la presencia de un enlace secundario Sn←D. Debido a lo corto de esta distancia, se calculó la magnitud de la interacción utilizando el concepto de orden de enlace (oe) propuesto por Pauling y usado ampliamente por Dräwer; mediante esta estimación se obtiene un orden de enlace de 0.1506 para el complejo **3-Sn** y un oe de 0.1344 para el complejo **5-Sn**, notando que la magnitud del oe es ligeramente mayor en el compuesto **3-Sn** en comparación del compuesto **5-Sn**. Lo anterior se atribuye a la diferencia en el número de miembros presentes en el metalociclo ya que **3-Sn** contiene un anillo de ocho miembros en su estructura mientras que **5-Sn** tiene uno de diez.

Los estudios de RMN de ^{119}Sn realizados en solución a los compuestos **3-Sn** y **5-Sn** sugieren un átomo de estaño hexacoordinado para **5-Sn** y uno heptacoordinado para **3-Sn**, sin embargo, los estudios en estado sólido de los compuestos **3-Sn** y **5-Sn** revelan interacciones no covalentes $\text{Sn}\leftarrow\text{D}$ debido a que la distancia entre ellos se encuentra intermedia entre la suma de los radios covalentes y la de los radios de van der Waals.

3.3.2.5.2 Estructura cristalina de **3-Sn** y **5-Sn**

Para el complejo heptacoordinado de estaño que contiene al ligante **3**, se observan interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ entre los ejes *a* y *b*, con distancias de 3.366, 3.744 y 3.709 Å. En el eje *c* se observan interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre H7 y O2 con una distancia de 2.662 Å. Estas interacciones se muestran en la figura 3-12.

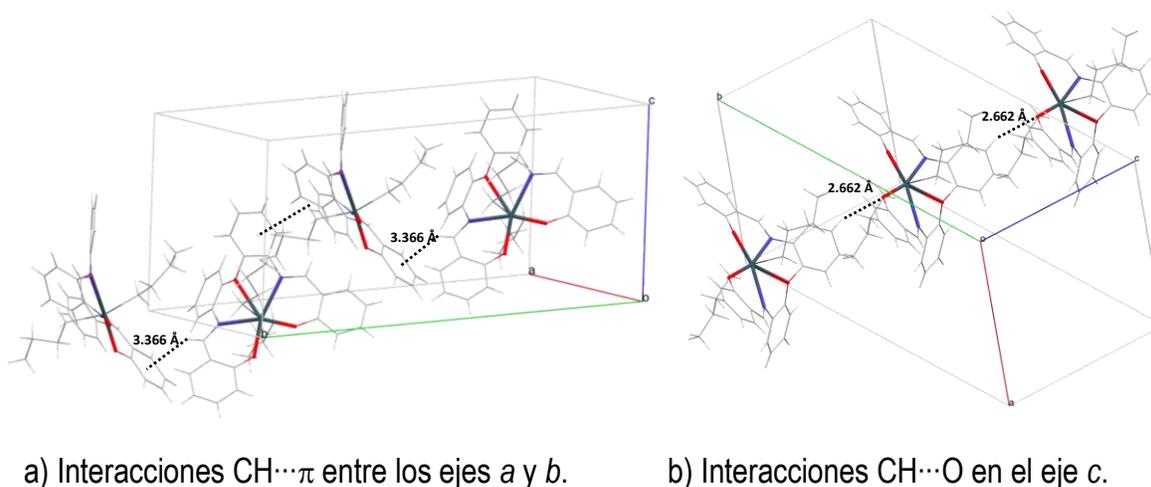


Figura 3-12.. Interacciones presentes en el complejo **3-Sn**.

En la celda unitaria del compuesto **5-Sn**, se observan interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre H18 y O2 a lo largo del eje *a*, con una distancia de 2.600 Å. En el eje *b* existen interacciones del tipo $\text{CH}\cdots\pi$ entre un átomo de hidrógeno de C5 y el anillo aromático de una molécula cercana que involucra a los átomos de carbono C21-C26, con una distancia de 3.253 Å; en este eje también se observa otra interacción de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ entre H12 y el anillo aromático constituido por los átomos C14-C19, con una distancia de 3.695 Å. En el eje *c* se observan interacciones de tipo puente de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{O}$ con una distancia de 2.610 Å, entre H3 y O3, las interacciones anteriormente descritas se observan en la figura 3-13.

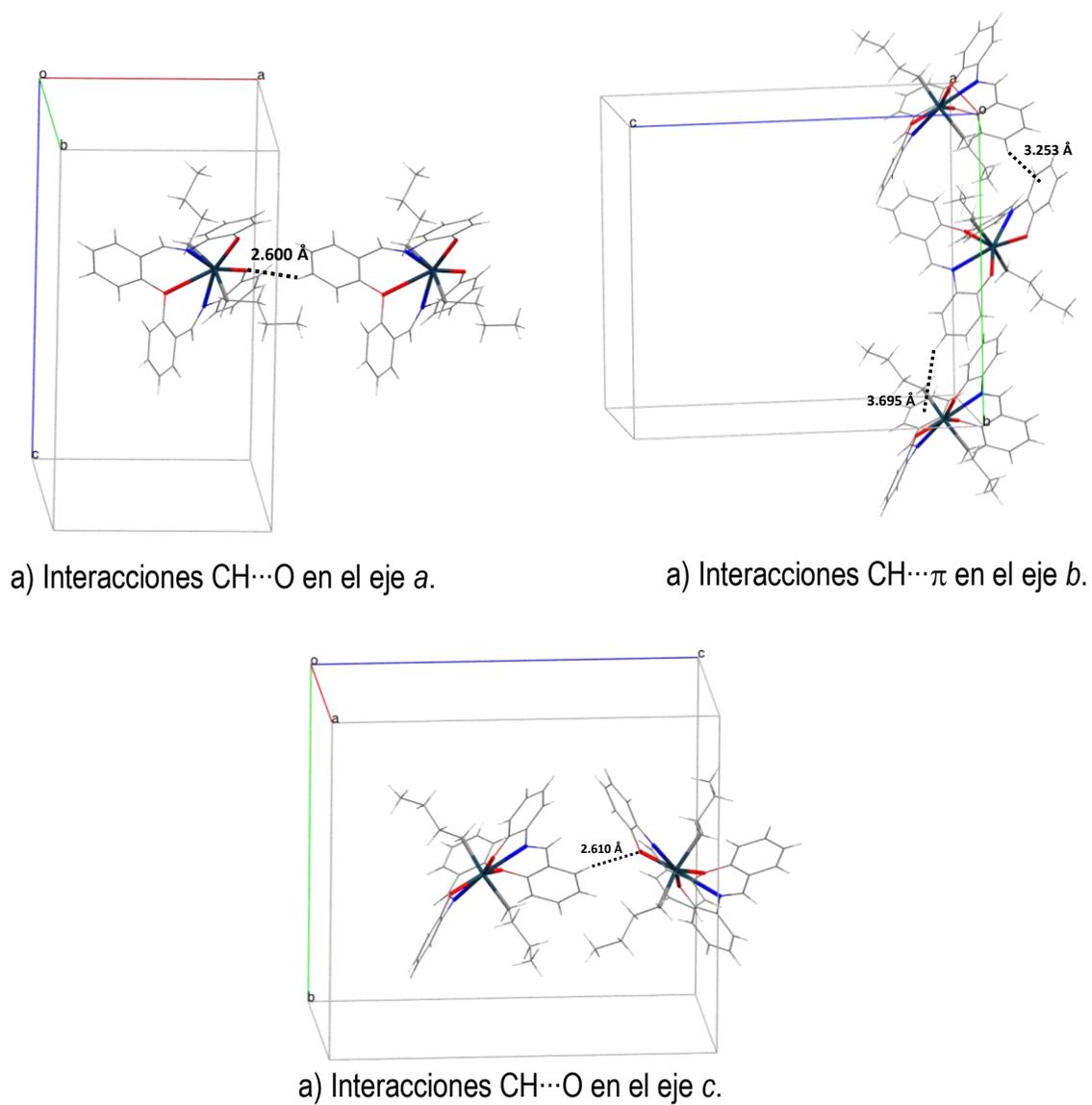


Figura 3-13. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **5-Sn**.

3.3.2.6 Cálculos a nivel DFT

Se realizaron cálculos computacionales a los compuestos **3-Sn** y **5-Sn** con el nivel de teoría PBE/PBE/6-311++G**//PBE/PBE/DGDZVP, para poder realizar una comparación entre los resultados obtenidos en los cálculos realizados y los resultados obtenidos de forma experimental, lo anterior con el propósito de comprender más acerca de la naturaleza de la interacción O...Sn. El análisis se hizo con base en la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM).

Para fines del análisis, es importante mencionar que se han descrito cuatro tipos de puntos críticos:⁵⁷

1. (3, +3) que se refieren a puntos críticos de jaula.
2. (3, +1) que indican puntos críticos de anillo.
3. (3, -1) que se encuentran en la trayectoria de una unión química o punto crítico de enlace.
4. (3, -3) que indican la presencia de atractores nucleares.

La presencia de un punto crítico (3,-1) a lo largo de la trayectoria entre el átomo donador y el átomo de estaño indica la presencia de densidad electrónica y por lo tanto de unión química, la fuerza de esta unión química está reflejada en la densidad de carga presente en el punto crítico $\rho(r)$, el incremento en el valor de $\rho(r)$ indicará que existe una mayor interacción entre dos átomos o bien un mayor orden de enlace. Adicionalmente, Cremer⁵⁸ ha descrito que para que un enlace covalente exista es necesaria la existencia de un punto crítico (3, -1) y que el valor de la energía electrónica local (H_e) sea negativo, independientemente del signo observado en el laplaciano de densidad electrónica [$\nabla^2(\rho)$].

⁵⁷ R.F.W. Bader . "ATOMS IN MOLECULES". A quantum Theory" Clarendon Press. Oxford Science Publications. (1990).

⁵⁸ D. Cremer; E. Kraka; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 627.

Así, se realizó el estudio de la densidad electrónica en el marco de AIM⁵⁹, los puntos críticos de la densidad electrónica fueron localizados con el programa Multiwfn 3.3.5.^{60,61}

Se efectuó la búsqueda de puntos críticos de la densidad electrónica de los complejos **3-Sn** y **5-Sn**. Los puntos críticos, junto con las trayectorias de enlace entre dos átomos, son condición suficiente para establecer la existencia de un enlace.⁵⁹ En la Figura 3-14, se muestran las gráficas moleculares de los complejos **3-Sn** y **5-Sn**. La unión de todos los puntos críticos (de color naranja) y las trayectorias de enlace definen la heptacoordinación del átomo de estaño Sn, corroborando el fenómeno de hipervalencia en este compuesto.

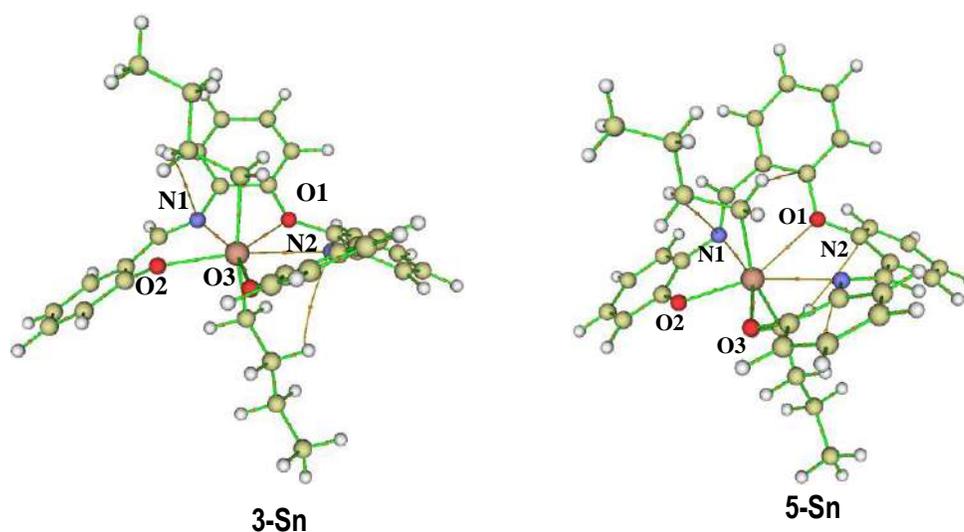


Figura 3-14. Puntos críticos (3,-1) en los complejos **3-Sn** y **5-Sn**.

⁵⁹ Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 7314.

⁶⁰ T. Lu, F. Chen, Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm. *J. Mol. Graph. Model.* **2012**, 38, 314.

⁶¹ T. Lu, F. Chen. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 580.

En la tabla 3-6 se muestran los valores de densidad electrónica [$\rho(r)$], laplaciano de densidad electrónica [$\nabla^2(\rho)$] así como el parámetro de energía electrónica local (H_e), obtenidos de los cálculos realizados. El análisis de estos valores permitió determinar la presencia uniones químicas entre los átomos donadores y sustituyentes orgánicos con el centro metálico, lo cual es consistente con el número de coordinación de siete observado de manera experimental en los complejos **3-Sn** y **5-Sn**.

Se encontró una mayor densidad electrónica en la interacción Sn...O en el compuesto **3-Sn** con un valor de 0.0217 ua mientras que en el compuesto **5-Sn** se tiene un valor de 0.0175 ua, lo que indicaría que existe una mayor interacción o un mayor orden de enlace en el compuesto **3-Sn**. Adicionalmente se puede observar en ambos complejos que los valores mayores de densidad electrónica se encuentran en los enlaces O3-Sn1 y O2-Sn1 debido a su naturaleza covalente, seguidos de los valores correspondientes a los enlaces de coordinación N2-Sn1 y N1-Sn1 y finalmente los valores menores son los que corresponden a la interacción transanular donador-aceptor O1-Sn1 en los dos complejos de estaño sintetizados.

Tabla 3-6. Valores de $\rho(r)$, laplaciano $\nabla^2(r)$ y $H_e(r)$ para los puntos críticos (3,-1) en los complejos **3-Sn** y **5-Sn**

Enlace	3-Sn			5-Sn		
	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	$H_e(r)$	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	$H_e(r)$
O2-Sn1	0.0687	0.2600	-0.0115	0.0728	0.2772	-0.0112
O3-Sn1	0.0684	0.2583	-0.0112	0.0729	0.2781	-0.0113
N1-Sn1	0.0397	0.1016	-0.0048	0.0369	0.0967	-0.0030
N2-Sn2	0.0383	0.0981	-0.0043	0.0370	0.0968	-0.0030
O1-Sn1	0.0217	0.0720	0.0003	0.0175	0.0525	0.0001

Se realizó también un estudio computacional para elucidar el mecanismo de reacción para la formación de **5-Sn** mediante cálculos DFT con el software deMon2k en el nivel de teoría PBE96/DZVP/ECPSD con correcciones de dispersión. El perfil de energía simplificado se muestra en la Figura 3-15. Se encontró que la formación del complejo **5-Sn** ocurre en dos pasos principales: primero la formación del complejo **C** con la coordinación de un átomo de oxígeno de uno de los grupos fenilo al átomo de estaño (Figura 3-11, estructura **C**) y, posteriormente, la coordinación de un segundo oxígeno del otro grupo fenilo (Figura 3-11, estructura **D**). El primer paso tiene una energía de 27.6 kcal/mol mientras que en el segundo paso se observa una energía de $\Delta G = 23.4$ kcal/mol.

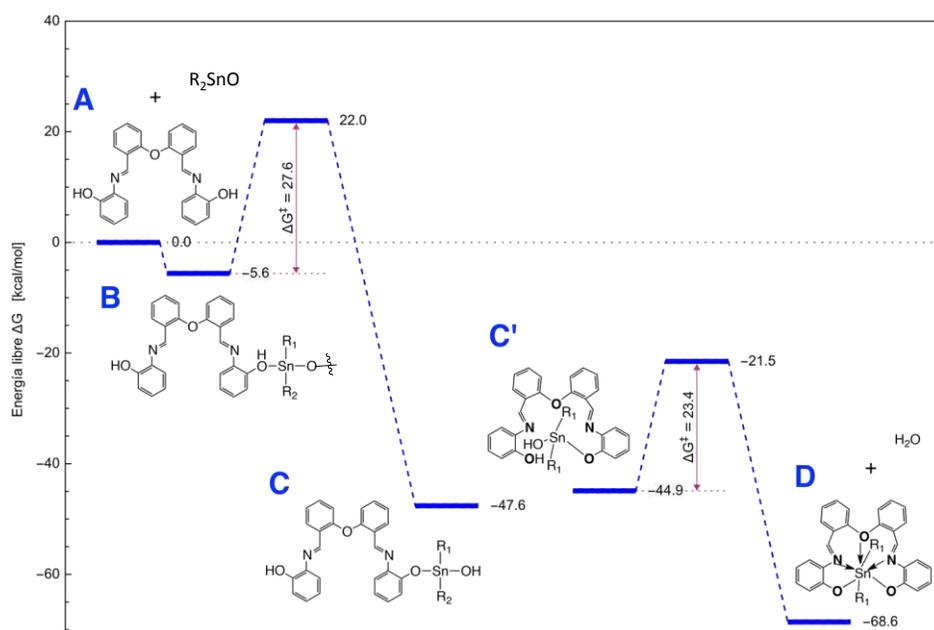


Figura 3-15. Perfil energético de la formación del complejo **5-Sn**.

3.4 Conclusiones

- Se sintetizaron los complejos de estaño **3-Sn** y **5-Sn** derivados de ligantes que contienen al núcleo donador [O₂N₂O], estos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear y estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- Los estudios realizados en solución de acuerdo a los desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn mostraron que en el complejo **5-Sn** el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado; lo anterior se atribuye a que la interacción Sn···O1 es débil en solución. Con base a lo observado en el espectro de ¹¹⁹Sn se propone que para el complejo **3-Sn** el átomo de estaño muestra un arreglo heptacoordinado en solución, la cual es debida a la presencia de una interacción de tipo Sn···O1, corroborada por los cálculos DFT.
- En el estado sólido, el átomo de estaño en los compuestos **3-Sn** y **5-Sn** se encuentra heptacoordinado, con una geometría desplazada hacia una bipirámide de base pentagonal en donde el átomo donador forma una interacción con el átomo de estaño con un orden de enlace de 0.1506 para el complejo **3-Sn** y de 0.1344 para **5-Sn**, concluyendo que cuando el anillo central es de ocho miembros el orden de enlace es mayor si lo comparamos con su análogo de diez miembros.
- El tamaño del anillo central es un factor que influye en la magnitud de la interacción transanular ya que cuando el anillo central es ocho miembros se puede observar una interacción A←D tanto en solución como en estado sólido, mientras que cuando el anillo central es de diez miembros existe una interacción en estado sólido mientras que en solución esta interacción es débil.
- Los estudios DFT en fase gaseosa reprodujeron las estructuras y geometrías observadas experimentalmente en el estado sólido para los complejos de estaño sintetizados. El análisis topológico mostró puntos críticos a lo largo de la trayectoria entre el átomo donador y el átomo de estaño, lo cual permitió corroborar la existencia de la interacción A←D en los complejos **3-Sn** y **5-Sn**.

3.5 Procedimiento experimental

Las reacciones para la formación de complejos heptacoordinados se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno libre de oxígeno mediante el uso de técnicas de Schlenk y/o cánulas. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron obtenidos en el espectrómetro VARIAN VNMR de 400 MHz utilizando CDCl_3 como disolvente. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron registrados a 399.78 MHz y 100.53 MHz respectivamente. Los valores de desplazamientos químico (δ) se presentan en partes por millón y son relativas a $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las constantes de acoplamiento se describen en Hz. Para indicar la multiplicidad se utilizaron las abreviaturas: s, para una señal simple; d para una señal doble, t para una señal triple, ddd para una señal doble de doble, dt para una señal doble de triples, td para una señal triple de doble y m para señales múltiples.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Gx por transformada de Fourier en pastilla de KBr y los valores se expresan en cm^{-1} .

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Melt Temp II digital en tubos capilares abiertos y se reportan sin corrección.

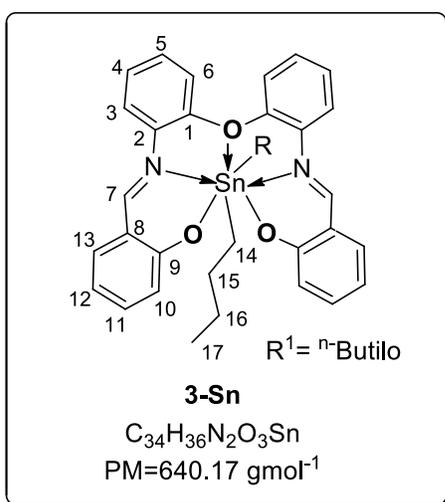
Las estructuras de rayos X se determinaron utilizando un difractómetro Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini con lámparas de Mo y Cu y detector Atlas. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2 y el paquete de programas de Shelxtl.

El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

3.5.1 Metodología general para la preparación de los complejos de estaño 3-Sn y 5-Sn

En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó un equivalente de imina, seguido de un equivalente de óxido de di-*n*-butilestaño, todo esto disuelto en una mezcla tolueno/metanol 1:1 (25 mL). La reacción se dejó agitar manteniendo el reflujo durante 30 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida en el rotavapor

3.5.2 Síntesis de 3-Sn



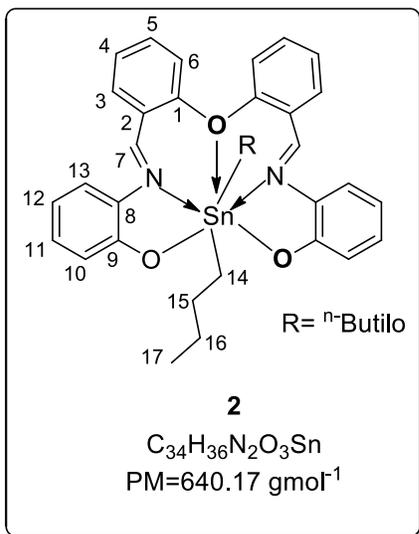
De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de **3** (0.100 g, 0.24 mmol) y un equivalente de (*n*Bu)₂SnO (0.060 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.052 g de cristales de color amarillo (34% de rendimiento) y p.f. de 158.5°C-159°C. Análisis elemental calculado para C₃₄H₃₆N₂O₃Sn: C, 62.87; H, 5.28, Determinado: C, 62.92; H 5.93%.

IR ν_{max} (KBr), cm⁻¹ 3060 (CH_{arom}), 1611 (C=N), 1576 (C=C), 1482 (C=C), 1248 (C-O-C), 597 (Sn-N), 471 (Sn-O).

Raman (400 mV) ν cm⁻¹ 3078 (CH_{arom}), 1614 (C=N), 1576 (C=C), 1226 (C-O-C).

¹¹⁹Sn{¹H} RMN (CDCl₃, 149 MHz, 25°) δ ppm: -427.0 ppm

3.5.3 Síntesis de 5-Sn



De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de **3** (0.100 g, 0.24 mmol) y un equivalente de $(n\text{Bu})_2\text{SnO}$ (0.060 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.090 g de cristales de color naranja (60% de rendimiento) y p.f. de 158.5°C-159°C. Análisis elemental calculado para $C_{34}H_{36}N_2O_3Sn \cdot C_7H_8$: C, 67.32; H, 6.06, Determinado: C, 67.37; H 6.11%.

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25°) δ ppm: : 8.56 (s, 2H, H7), 7.62 (dd, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $J = 1.7 \text{ Hz}$, H3), 7.4 (ddd, 2H, $J = 8.3 \text{ Hz}$, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $J = 1.7 \text{ Hz}$, H5), 7.31 (td, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $J = 1.7 \text{ Hz}$, H4), 7.24 (m, 4H, H11, H13), 7.10 (dd, 2H, $J = 8.3 \text{ Hz}$, $J = 1.4 \text{ Hz}$, H10), 6.79 (ddd, 2H, $J = 8.5 \text{ Hz}$, $J = 7.1 \text{ Hz}$, $J = 1.4 \text{ Hz}$, H12), 1.37 (m, 2H, H14), 1.08 (m, 6H, H14, H16), 0.87 (m, 2H, H15), 0.77 (m, 2H, H15), 0.39 (t, 6H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, H17).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°) δ ppm: 161.8 (C9), 155.7 (C1), 153.4 (C7), 137.2 (C8), 134.9 (C3), 133.1 (C5), 130.8(C11), 126.9 (C2), 125.1 (C4), 122.5 (C6), 121.9 (C10), 116.53(C13), 115.9(C12), 27.5(C14), 27.1(C15), 26.0(C16), 13.22 (C17).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 149 MHz, 25°) δ ppm: -313.4

IR ν_{max} (KBr), cm^{-1} 3060 (CH_{arom}), 1603 (C=N), 1581 (C=C), 1469 (C=C), 1228 (C-O-C), 591 (Sn-N), 452 (Sn-O)

Raman (60 mV) $\nu \text{ cm}^{-1}$ 3057 (CH_{arom}), 1603 (C=N), 1578 (C=C), 1229 (C-O-C).

*Capítulo 4. Síntesis de complejos de
Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)*

Capítulo 4

Síntesis de complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)

4.1 Antecedentes

Los complejos de metales de transición que contienen en su estructura bases de Schiff han mostrado interesantes propiedades en procesos biológicos,^{62,63} reacciones de óxido-reducción,⁶⁴ uso como agentes extractantes,⁶⁵ así como aplicaciones en procesos catalíticos.⁶⁶ Se ha reportado que la presencia tanto de átomos duros (N, O) como blandos (por ejemplo S) modifican marcadamente la actividad de estos compuestos.⁶⁷

En lo referente a la importancia en procesos biológicos, en la literatura se ha descrito que es común encontrar especies dinucleares de Cu(II) y Ni(II) en los sitios activos de proteínas y enzimas los cuales tienen presentes nitrógeno y azufre en la esfera de coordinación; estos compuestos enzimáticos juegan un papel biológico importante en la naturaleza.⁶⁸ Lo anterior ha incrementado el interés en la síntesis de complejos que contengan estos átomos donadores coordinados a Ni(II) y Cu(II).^{69,70} Con respecto a este último, se ha reportado que los complejos de cobre son considerados de interés especial debido a la variedad de geometrías, colores, propiedades magnéticas,^{71,72,73} así como a su relevancia en el área de bioquímica ya que son útiles para modelar el ambiente químico de sitios activos de proteínas que contienen en su estructura a este metal.⁷⁴ Es importante mencionar que los complejos dinucleares de este metal han recibido

⁶² N.E. Dixon, C. Gazzola, R.L. Blakeley, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4131.

⁶³ S. Benini, W.R. Rypniewski, K.S. Wilson, S. Ciurli, S. Mangani, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1998**, 3, 268.

⁶⁴ D. Pinho, P. Gomes, C. Freire, B. de Castro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 6, 1483.

⁶⁵ D. Granchi, G. Ciapetti, L. Savarino, D. Lavedagna, M. E. Donati, A. Pizzoferrato, *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, 31, 1837.

⁶⁶ M. R. Maurya, M. Kumar, S.J.J. Titinchi, H.S. Abbo, S. Chand, *Catal. Lett.*, **2003**, 86, 97.

⁶⁷ G.N. George, R.C. Bray, S.P. Cramer, *Biochem. Soc. Trans.* **1986**, 14, 6517.

⁶⁸ R. N. Mukherjee, *Indian J. Chem.* **2003**, 42, 2175.

⁶⁹ N. Goswami, D.M. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4329.

⁷⁰ E.M. Jouad, A. Riou, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Polyhedron* **2001**, 20, 67.

⁷¹ S. Chattopadhyay, M.G. Drew, A. Ghosh, *Inorg Chim Acta*, **2006**, 359, 4519-4525.

⁷² V. B. Sharma, S.L. Jain, B. Sain *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 219, 61.

⁷³ M. Itagaki, K. Hagiya, M. Kamitamari, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7835.

⁷⁴ T.N. Sorrell, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 3.

atención especial debido a que se pueden encontrar en proteínas tales como la tirosinasa, hemocianinas y oxidasas.⁷⁵

Los complejos formados a partir de ligantes pentadentados de tipo base de Schiff que contienen nitrógeno y oxígeno como átomos donadores, derivados de salicilaldehído y dietilentriamina han sido estudiados desde hace algunos años debido a su diversidad estructural, así como a la habilidad que tienen estos ligantes para estabilizar una gran variedad de números de oxidación.⁷⁶ Estos ligantes pueden reaccionar con metales de transición para formar complejos con una gran variedad de números de coordinación y geometrías, en la literatura se han descrito especies mononucleares con geometrías pentacoordinadas y hexacoordinadas que contienen en su estructura este tipo de ligantes.⁷⁷ Un ejemplo es lo descrito por Emara y colaboradores quienes llevaron a cabo la síntesis y caracterización de complejos de Mn(II), Co(II) y Ni(II) con bases de Schiff provenientes de dietilentriamina para evaluar su comportamiento como acarreadores de oxígeno; los complejos anteriormente mencionados muestran una estructura en forma de pirámide de base cuadrada. Los estudios del comportamiento de absorción-desorción de oxígeno de estos compuestos mostraron que el complejo de Co(II) es un mejor acarreador de oxígeno que los de Ni(II) y Mn(II), por lo que puede ser utilizado como catalizador en la oxidación de compuestos orgánicos y petroquímicos.⁷⁸ La estructura general para los complejos anteriormente descritos se muestra en la figura 4-1.

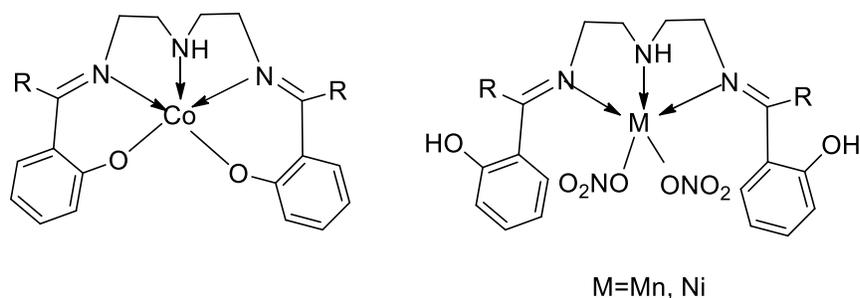


Figura 4-1. Estructuras de los complejos de Co(II), Mn(II) y Ni(II) provenientes de bases de Schiff.

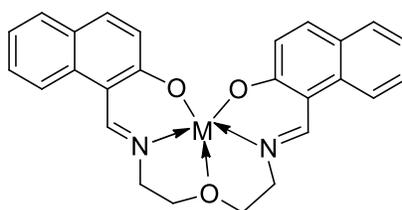
⁷⁵ E.I. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry: An Introduction*, Allyn and Bacon, Boston, **1977**.

⁷⁶ W. M. Coleman, R.K. Boggess, J.W. Hughes, L.T. Taylor, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 700.

⁷⁷ K. Dey, R. Bhowmick, S. Biswas, D. Koner, S. Sarkar, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano.-Met.Chem.* **2005**, 35, 285.

⁷⁸ A.A. Emara, A. M. Ali, E. M. Ragab, A. A. El-Asmy, *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61, 2968.

Por otro lado, Yu⁷⁹ y colaboradores realizaron la síntesis de complejos metálicos de Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) a partir de *N,N'*-bis(2-hidroxi-1-naptiliden)-3-oxa-1,5-diaminopentano, obteniendo una serie de complejos en los que se observa que el ligante se une al centro metálico mediante dos átomos de nitrógeno (-C=N), dos átomos de oxígeno (los cuales provienen de la desprotonación de los grupos -OH) y el átomo oxígeno de tipo éter forma una interacción con el centro metálico; la estructura general de estos complejos se muestra en la figura 4-2.



M= Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II)

Figura 4-2. Estructura de los complejos de Zn(II), Ni(II), Co(II) y Cu(II) derivados de un ligante potencialmente pentadentado.

Otro ejemplo de complejos metálicos derivados de ligantes diimínicos es lo descrito por el grupo de investigación de Tümer⁸⁰, estos compuestos contienen en su estructura tanto a ligantes diimínicos pentadentados como a iones de metales de transición Cu(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Pd(II) y mostraron actividad biológica contra *Candida albicans*. La estructura de estos complejos se muestra en la figura 4-3.

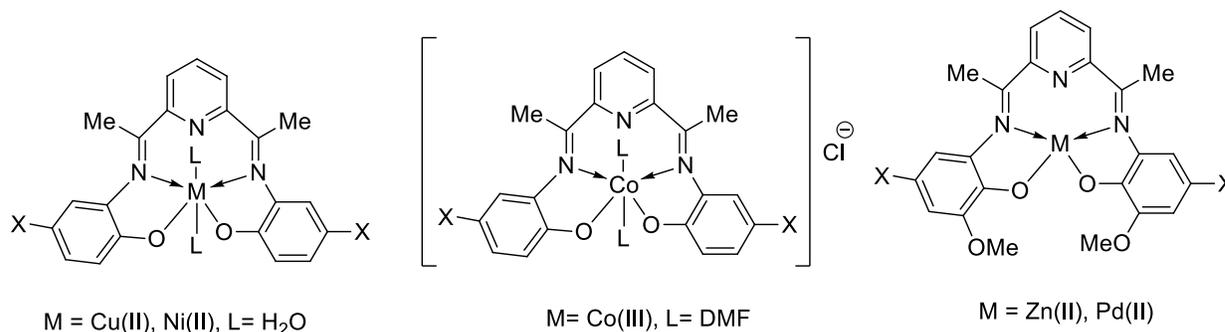


Figura 4-3. Complejos metálicos de iones Ni(II), Cu(II), Co(III), Zn(II) y Pd(II) y ligantes diimínicos.

⁷⁹ Y. Tianzhi, L. Guangnong, Y. Lan, Y. Rudong S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano.-Met.Chem.* **2003**, 33, 1623.

⁸⁰ K. Hüseyin, M. Dolaz, M.Tümer, S. Serin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano.-Met.Chem.* **2001**, 31, 1141.

El efecto del disolvente es otro factor que influye el comportamiento de un ligante polidentado para dar lugar a complejos metálicos mononucleares o bien, polinucleares. Ding⁸¹ y colaboradores reportaron la síntesis de complejos de Ni(II) con un ligante diimínico en donde observaron que el disolvente juega un papel importante en la síntesis dirigida a especies mono- y dinucleares de Ni(II), ya que si se utilizaba metanol como disolvente se obtenía el complejo mononuclear de Ni(II), mientras que si en su lugar se empleaba DMF se daba origen al complejo dinuclear; las estructuras de estos complejos se muestran en la figura 4-4.

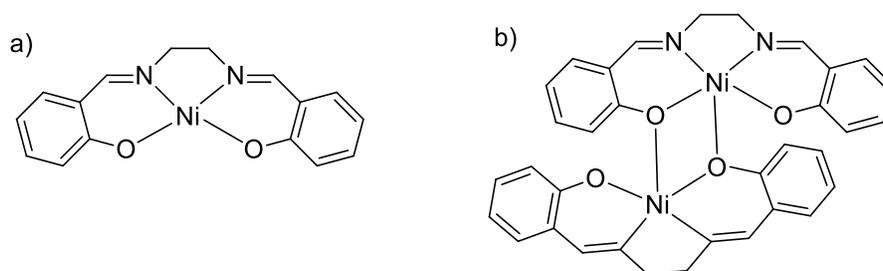


Figura 4-4. Estructura de a) complejo mononuclear de Ni(II) b) complejo dinuclear de Ni(II) con un ligante diimínico.

Pérez-Lourido⁸² y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de complejos dinucleares de Ni(II) a partir de la reacción de un ligante pentadentado del tipo salicilaldimina (Figura 4-5) con perclorato de Ni(II). Los estudios de difracción de rayos X de monocristal corroboraron la presencia del complejo dinuclear de Ni(II) en el cual dos centros metálicos se encuentran unidos por dos grupos fenolato actuando como puente. La geometría alrededor del centro metálico fue descrita como octaédrica distorsionada, en donde los cinco átomos del núcleo [N₂O₂S] se coordinan al centro metálico.

⁸¹ Y. Ding, F. Wang, Z. J. Ku, L. S. Wang, Q. R. Wang, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2009**, 35, 360.

⁸² M. Dieng, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 394, 741.

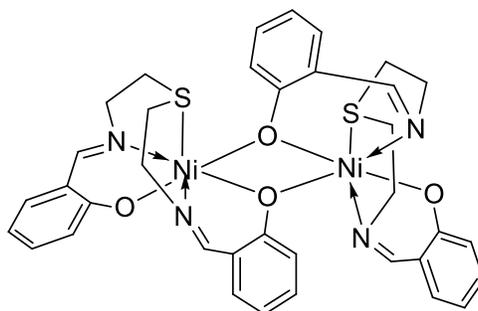


Figura 4-5. Estructura de un complejo dinuclear derivado de un ligante de tipo salicilaldimina.

Como ha sido descrito en los antecedentes presentados, los ligantes pentadentados pueden presentar una amplia versatilidad coordinante para formar complejos con una variedad de números de coordinación y geometrías. Por lo anterior, en el presente capítulo se describe la evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes **3** y **4** hacia Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) para explorar la posibilidad de obtener complejos metálicos en donde el ligante actúe como O,N,**D**,N,O pentadentado (**D**= O, S).

4.2 Objetivos

Objetivo General

- Estudiar la capacidad coordinante de los ligantes diimínicos potencialmente pentadentados **3** y **4** que contienen al núcleo donador [O₂N₂**D**] (**D**= O, S), mediante su reacción con sales de metales de transición en estado de oxidación (II), para formar compuestos en donde el centro metálico esté coordinado por un átomo donador **D** de naturaleza dura (oxígeno) o blanda (azufre).

Objetivos Específicos

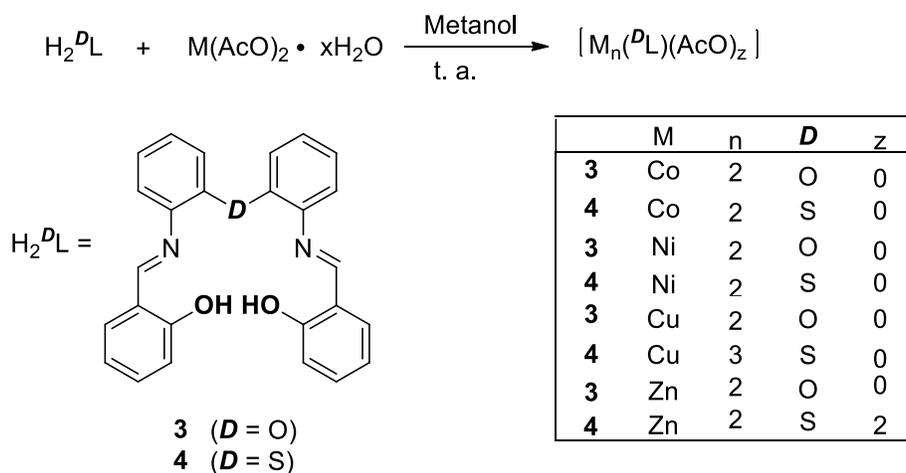
- Llevar a cabo reacciones de coordinación entre los ligantes **3** y **4** con acetatos metálicos que permitan la activación del enlace –O–H, para formar uniones covalentes metal de transición–oxígeno.
- Analizar las diferencias estructurales en los compuestos de metales de transición en estado de oxidación (II), en función de la naturaleza del átomo donador **D** (**D** = O, S).

4.3 Resultados y Discusión

En esta sección se describen los estudios de la evaluación de la capacidad coordinante de los ligantes **3** y **4** hacia acetatos de cobalto, níquel, cobre y zinc en estado de oxidación (II). De estos estudios se obtuvieron cuatro compuestos derivados de **3** y cuatro compuestos derivados de **4**, los cuales fueron caracterizados por espectroscopía vibracional de infrarrojo, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal.

4.3.1 Síntesis de los complejos 3-Co, 3-Ni, 3-Cu, 3-Zn, 4-Co, 4-Ni, 4-Cu y 4-Zn.

Los ligantes **3** y **4** se hicieron reaccionar hacia acetatos metálicos hidratados de fórmula general $M(\text{AcO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$M(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn], utilizando metanol como disolvente para obtener los complejos correspondientes. Las condiciones de reacción se muestran en el esquema 4-1.



Esquema 4-1. Ruta de síntesis para la obtención de los complejos derivados de **3** y **4**.

4.3.1 Caracterización estructural

Los complejos derivados de **3** y **4** se caracterizaron mediante espectroscopía vibracional de infrarrojo, espectrometría de masas, difracción de rayos X y análisis elemental. Los compuestos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) no fue posible caracterizarlos mediante resonancia magnética nuclear debido a sus características paramagnéticas; en el caso de los compuestos de Zn(II) dada su baja solubilidad en disolventes comunes no se han caracterizado aún por RMN.

4.3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

Los ligantes **3** y **4** así como sus complejos metálicos derivados fueron analizados en solución por espectroscopía vibracional de infrarrojo, en película de CsI. En la tabla 4-1 se presentan las frecuencias en que fueron observadas las bandas de vibración más representativas de cada compuesto y, en la figura 4-6 se muestra a manera de ejemplo el espectro de infrarrojo del ligante **3** y su derivado **3-Ni**.

Las bandas de tensión C-H aromáticas se encuentran dentro del intervalo reportado⁸³ de 3000 a 3100 cm⁻¹. Se observó la desaparición de la banda de tensión en 2500-3230 3117 cm⁻¹ que era debida a la presencia del grupo funcional OH en los ligantes libres **3** y **4** lo cual es indicativo de la desprotonación del grupo OH para dar lugar a los enlaces O-M (M= Co, Ni, Cu, Zn). Las bandas de tensión de los anillos bencénicos se encuentran dentro del intervalo reportado 1615 a 1607 cm⁻¹ y de 1596 a 1485 cm⁻¹. Las bandas de tensión del fragmento C-**D**-C también se encuentran dentro del intervalo de 1200 a 1171 cm⁻¹ para **D** = O y en el intervalo de 753 a 600 cm⁻¹ para **D** = S.

El número de onda debido a la banda de tensión C=N del grupo imino sufre modificaciones ligeras hacia números de onda menores en comparación a la del respectivo ligante libre, lo cual indica la coordinación de los átomos de nitrógeno del ligante.

⁸³ G. Sócrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3ª edición. Editorial Wiley, 2001, 95.

Tabla 4-1. Número de onda en cm^{-1} de IR de los compuestos 1, 4 y 5.				
Compuesto	C-H	C=N	C=C	C-D-C
3-Co	3065	1611	1595, 1486	1171
3-Ni	3060	1615	1595, 1485	1197
3-Cu	3058	1609	1582, 1489	1195
3-Zn	3062	1614	1596, 1526	1174
4-Co	3064	1609	1576, 1524	638
4-Ni	3059	1607	1578, 1524	617
4-Cu	3059	1609	1577, 1528	753
4-Zn	3063	1607	1578, 1527	617

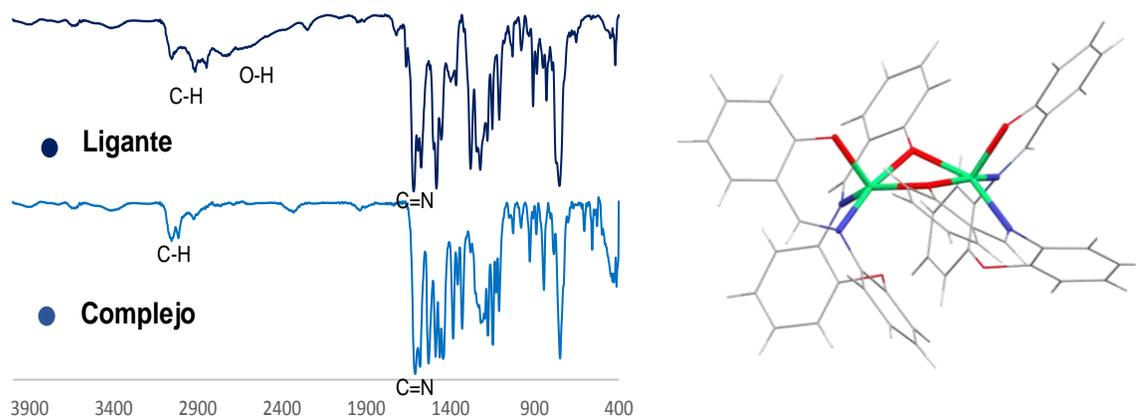


Figura 4-6. Espectro de IR en película delgada del ligante **3** y su derivado **3-Ni**.

4.3.1.2 Espectrometría de masas

Los complejos **3-Co**, **3-Ni**, **3-Cu**, **4-Co** y **4-Ni** fueron caracterizados por espectrometría de masas obteniendo los histogramas mediante la técnica de impacto electrónico; es importante mencionar que para los compuestos **3-Zn**, **4-Cu** y **4-Zn** no fue posible encontrar el pico correspondiente al ión molecular. En los histogramas de los complejos **3-Co**, **3-Ni**, **3-Cu**, **4-Co** y **4-Ni** se observan los picos correspondientes a los iones moleculares de cada compuesto, así como un pico que corresponde a una fragmentación $[LM]^+$. En la figura 4-7 se muestra a manera de ejemplo el histograma del complejo **4-Ni** y en la tabla 4-2 se muestran los picos observados. Así mismo, en la figura 4-8 se muestra la ampliación de los picos correspondientes al catión molecular comparándolo con el patrón isotópico calculado, en donde se puede notar que los resultados obtenidos de manera experimental empatan bien con los patrones calculados.⁸⁴

Tabla 4-2. Picos de iones moleculares y fragmentaciones en espectrometría de masas de los compuestos derivados de **3** y **4**.

	$[L_2M_2]^+$	$[LM]^+$
3-Co	931.000	466.00
3-Ni	931.000	465.00
3-Cu	941.00	470.00
4-Co	963.100	481.00
4-Ni	963.100	481.00

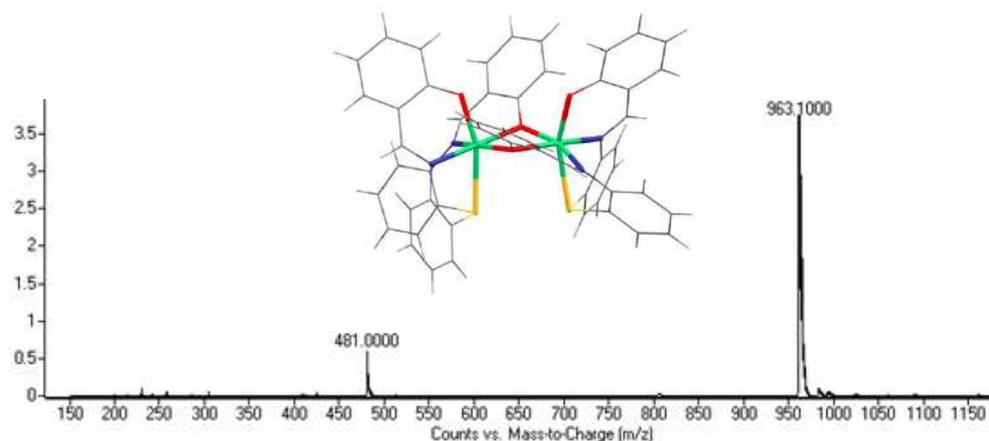


Figura 4-7. Histograma de masas del compuesto **4-Ni**.

⁸⁴ Los patrones isotópicos para los complejos organometálicos se calcularon en la página <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>.

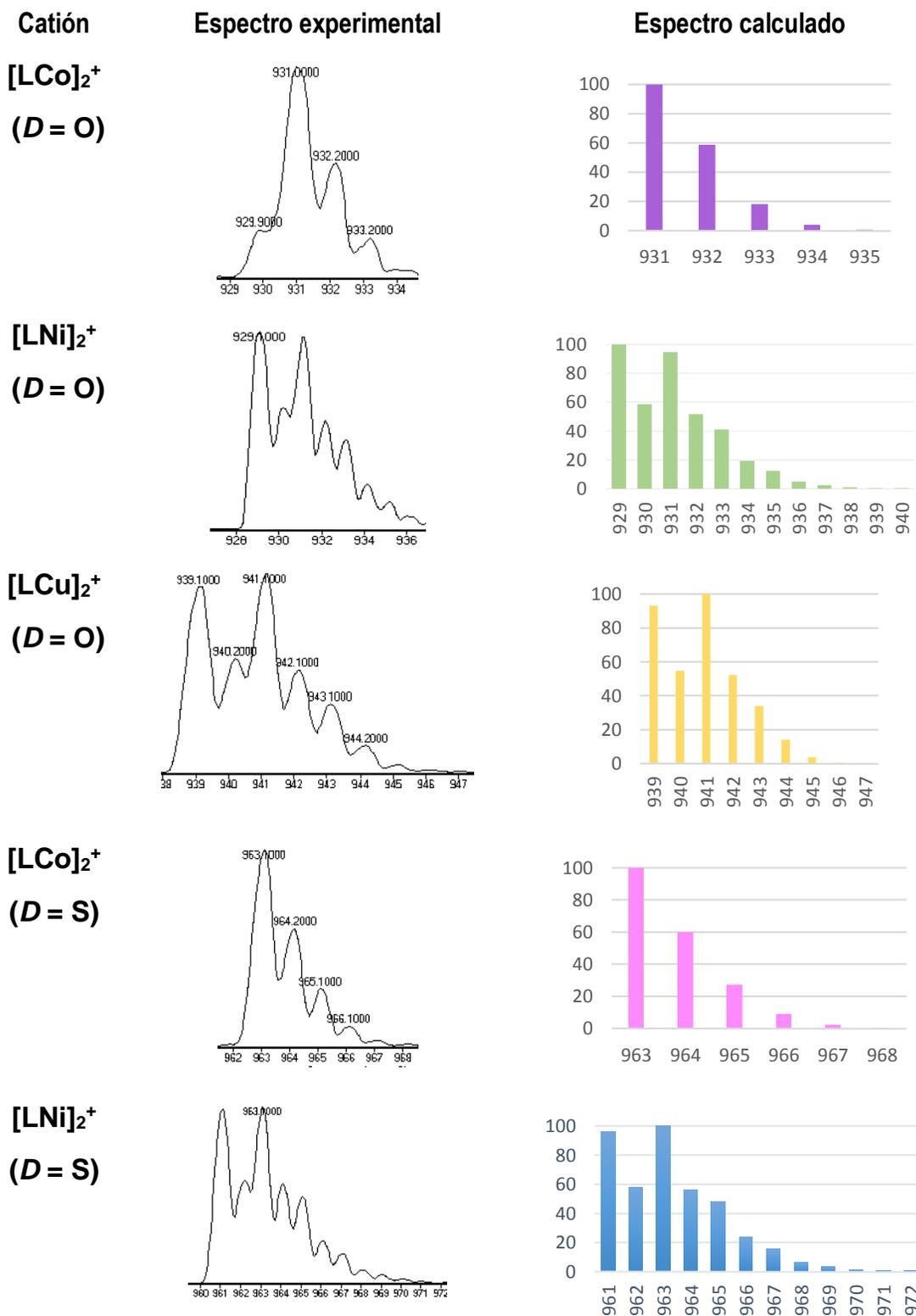


Figura 4-8. Ampliaciones de los histogramas de los cationes moleculares comparados con la distribución isotópica calculada.

4.3.1.3 Difracción de rayos

4.3.1.3.1 Estructura molecular de 3-Co y 3-Ni

La estructura de los compuestos **3-Co** y **3-Ni** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. La obtención de los cristales adecuados se realizó a partir de evaporación lenta de acetonitrilo/tolueno en el caso de **3-Co** y en metanol/diclorometano para **3-Ni** y **3-Zn**. El complejo **3-Co** cristalizó en el grupo espacial P-1 mientras que el compuesto **3-Ni** en el grupo espacial P2₁/c. En la tabla 4-10 se presentan los datos cristalográficos para los complejos derivados de **3** y en la figura 4-10, se muestran las estructuras moleculares de estos compuestos.

En estos dos complejos se observa que el número de coordinación de los centros metálicos en los complejos dinucleares es cinco, ya que el átomo de oxígeno de tipo éter no logra coordinarse. En la literatura se ha descrito que para complejos con NC= 5 el cálculo del parámetro τ permite determinar si la geometría en torno a un átomo es de tipo pirámide cuadrada (PC) o bipirámide de base triangular (BPT). Así, para una geometría PC se espera un valor de $\tau = 0$ mientras que para una geometría BPT el valor será de $\tau = 1$.^{85,86} La ecuación para obtener el parámetro τ es la siguiente:

$$\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$$

Donde:

α y β = son los ángulos más grandes alrededor del centro metálico.

Cabe mencionar que en el caso de una geometría de tipo PC los ángulos más grandes en torno al centro metálico son de 180° y en el caso de una BPT son de 180° y 120° (Figura 4-9).

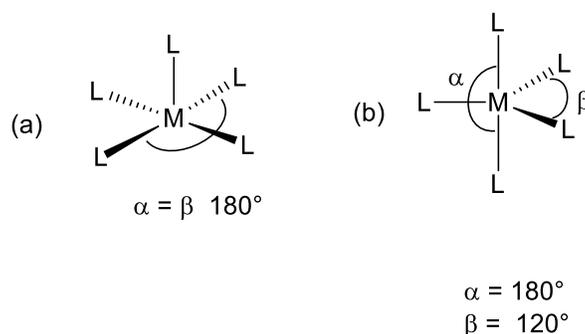


Figura 4-9. Los dos ángulos más grandes en una geometría a) Pirámide cuadrada y b) Bipirámide de base triangular.

⁸⁵ A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1984**, 31, 1352.

⁸⁶ O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, S. Durmus, I. Swoboda, H. Fuess, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 295-300.

Los compuestos **3-Co** y **3-Ni** son complejos dinucleares centrosimétricos y contienen dos unidades de ligante coordinadas a los dos centros metálicos que se encuentran unidos por un puente formado por el oxígeno de un fragmento fenolato del ligante. Mediante el cálculo del parámetro τ (ver tabla 4-3), se determinó que los centros metálicos en los complejos dinucleares derivados del ligante **3** con Co(II) y Ni(II) tienen una geometría de tipo pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada; esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno en el ápice mientras que la base se encuentra integrada por dos nitrógenos imínicos, un oxígeno terminal y un oxígeno puente. Adicionalmente, en el compuesto **3-Ni** se observa que una molécula de agua forma interacciones de tipo puente de hidrógeno O-H...O con los átomos O2 y O5, con distancias de 1.989 y 2.315 Å, respectivamente; estas interacciones se muestran en la figura 4-11. En la tabla 4-4 se incluyen algunas distancias de enlace y ángulos selectos encontrados en los compuestos en los complejos de Co(II) y Ni(II) derivados de **3**.

Compuesto	M1		M2	
	τ	(%)	τ	(%)
3-Co	0.093	90.70	0.360	64.00%
3-Ni	0.416	58.40	0.416	58.40

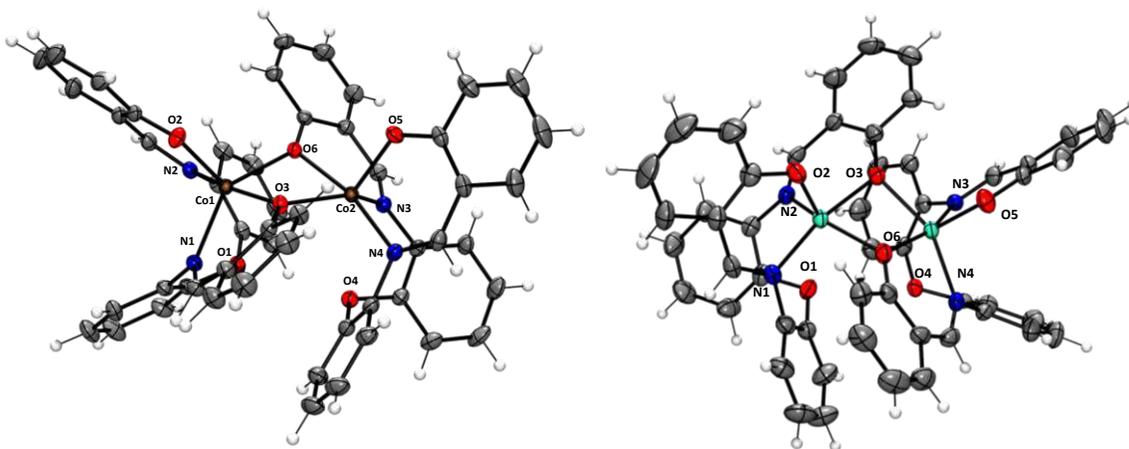


Figura 4-10. Estructura de rayos X de monocristal de los compuestos **3-Co** y **3-Ni**. Por claridad se omitieron las moléculas de disolvente.

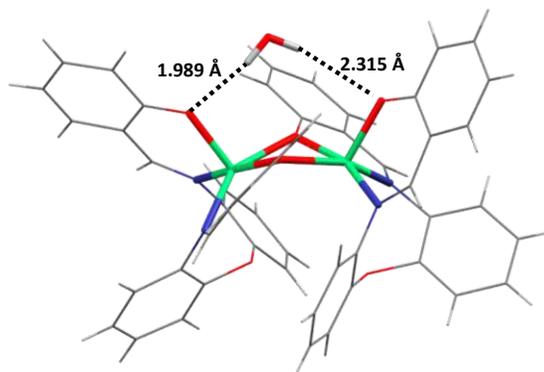


Figura 4-11. Interacciones de tipo puente de hidrógeno entre **3-Ni** con una molécula de agua.

4.3.1.3.2 Estructura molecular de **3-Cu** y **3-Zn**

Los cristales adecuados del compuesto **3-Cu** se obtuvieron partir de la evaporación lenta de acetonitrilo/tolueno, este compuesto cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial P2/n. La estructura molecular de **3-Cu**, (figura 4-12), es centrosimétrica cabe mencionar que la unidad asimétrica es la mitad de la molécula, un eje de orden dos pasa a través de los dos átomos de Cu(II) y relaciona las dos mitades, generándose así la segunda mitad mediante simetría. El compuesto **3-Zn** cristalizó en una solución saturada de metanol/dicloro, la estructura molecular de este complejo se obtuvo en el grupo espacial P-1. En la tabla 4-5 se incluyen algunas distancias de enlace y ángulos selectos encontrados en los compuestos en los complejos de Co(II) y Ni(II) derivados de **3**. Los datos cristalográficos para estos complejos se muestran en la tabla 4-10 y en la figura 4-12 se presentan sus las estructuras moleculares.

En los complejos de Cu(II) y Zn(II) derivados de **3** se puede ver que la geometría en torno al centro metálico es de tipo tetraédrica distorsionada dando lugar así a dos complejos con forma de hélice; en estos dos complejos se puede ver que los átomos metálicos se encuentran rodeados por los dos átomos de nitrógeno de los grupos imino y por los dos oxígenos de los grupos fenolato, mientras que los átomos de oxígeno O1 y O4 no logran coordinarse al centro metálico. En la tabla 4-5 se muestran algunas distancias y ángulos seleccionados para los complejos **3-Cu** y **3-Zn**.

Como se muestra en la tabla 4-5, las distancias M-O2, M-O5, M-N1, M-N3, M-O6, M-N2 y M-N4 son ligeramente menores cuando M= Cu(II) en comparación a cuando M= Zn(II). Esta diferencia puede ser consecuencia de la diferencia del tamaño de estos iones metálicos, observando que Cu(II) al ser un ión más pequeño que Zn(II) forma enlaces ligeramente más fuertes con los átomos de oxígeno y nitrógeno por lo que las distancias son más cortas en comparación a las distancias observadas cuando M= Zn(II).

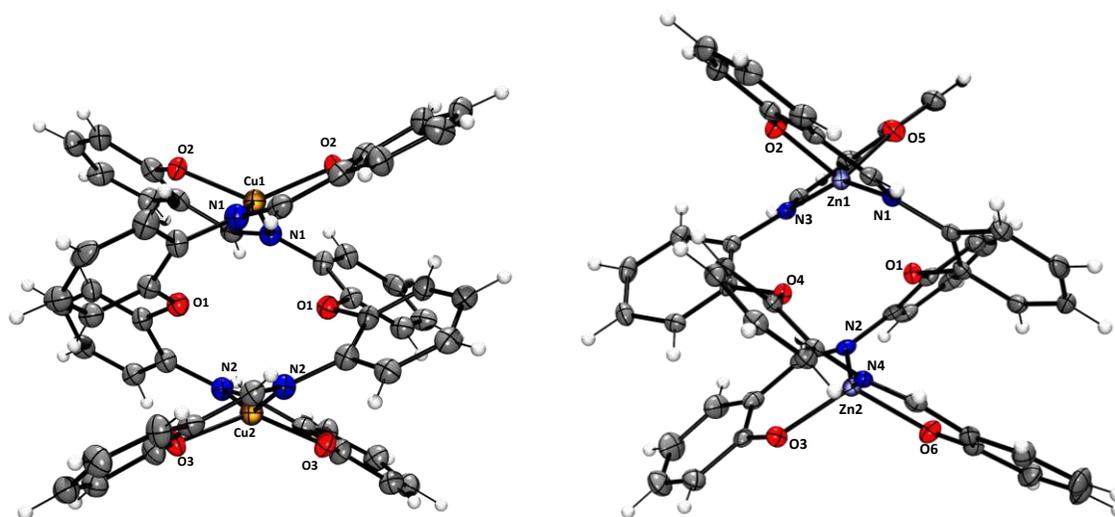


Figura 4-12. Estructura de rayos X de monocristal de los compuestos **3-Co** y **3-Ni**. Por claridad se omitieron las moléculas de disolvente.

Tabla 4-4. Distancias de enlace y ángulos seleccionados en los complejos **3-Co** y **3-Ni**.

	3-Co	3-Ni
Ni1-O2	1.942(3)	1.939(3)
Ni1-O3	2.082(3)	1.978(3)
Ni1-N1	2.088(3)	2.020(4)
Ni1-N2	2.097(4)	2.053(4)
Ni1-O6	2.018(3)	2.065(3)
Ni2-O5	1.942(3)	1.936(4)
Ni2-O6	2.082(3)	1.986(3)
Ni2-N3	2.088(3)	2.025(4)
Ni2-N4	2.097(4)	2.063(4)
Ni2-O3	2.018(3)	2.070(3)
O3-Ni1-O6	74.46(13)	75.85(13)
O3-Ni1-N2	83.32(13)	88.26(16)
N1-Ni1-N2	102.50(14)	100.68(11)
N2-Ni1-O6	141.59(13)	89.10(14)
O3-Ni2-O6	74.46(13)	75.57(13)
O3-Ni2-N3	166.55(13)	93.53(15)
N3-Ni2-N4	102.50(14)	101.13(17)
O6-Ni2-N4	141.59(13)	86.19(16)

Tabla 4-5. Distancias de enlace y ángulos seleccionados en los complejos **3-Co** y **3-Ni**.

	3-Cu*	3-Zn
M1-O2	1.909(8)	1.9535(12)
M1-O5*	1.909(8)	1.9472(11)
M1-N1	1.947(9)	2.0284(13)
M1-N3*	1.947(9)	2.0339(13)
M2-O6	1.886(8)	1.9540(11)
M2-O3*	1.886(8)	1.9529(11)
M2-N2	1.940(10)	2.0228(13)
M2-N4*	1.940(10)	2.0198(13)
O5-M1-O2	133.8(6)	115.28(5)
O5-M1-N1	96.1(4)	103.46(5)
O2-M1-N1	96.3(4)	94.80(5)
O5-M1-N3	96.3(4)	95.41(5)
O2-M1-N3	96.1(4)	98.15(5)
N3-M1-N1	147.9(7)	149.86(5)
O6-M2-N3	137.5(6)	107.37(5)
O6-M2-N2*	95.8(4)	96.13(5)
O3-M2-N2	95.8(4)	95.17(5)
O3-M2-N4*	95.8(4)	107.37(5)
O6-M2-N4	95.8(4)	95.14(5)
N4-Ni2-N2*	147.4(7)	149.19(5)

* Algunas distancias y ángulos presentan valores equivalentes ya que la mitad de la molécula se genera por simetría.

4.3.1.3.3 Estructura molecular de **4-Co** y **4-Ni**.

Se determinó la estructura de los compuestos **4-Co** y **4-Ni** mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **4-Co** cristalizó a partir de evaporación lenta de una mezcla metanol/diclorometano, mientras que para **4-Ni** se obtuvieron los cristales adecuados mediante evaporación lenta de THF/pentano. El complejo **4-Co** cristalizó en el grupo espacial $P2_1/n$ y el compuesto **4-Ni** y **4-Ni** en el grupo espacial $C2/c$. Los datos cristalográficos para estos compuestos se muestran en la tabla 4-11.

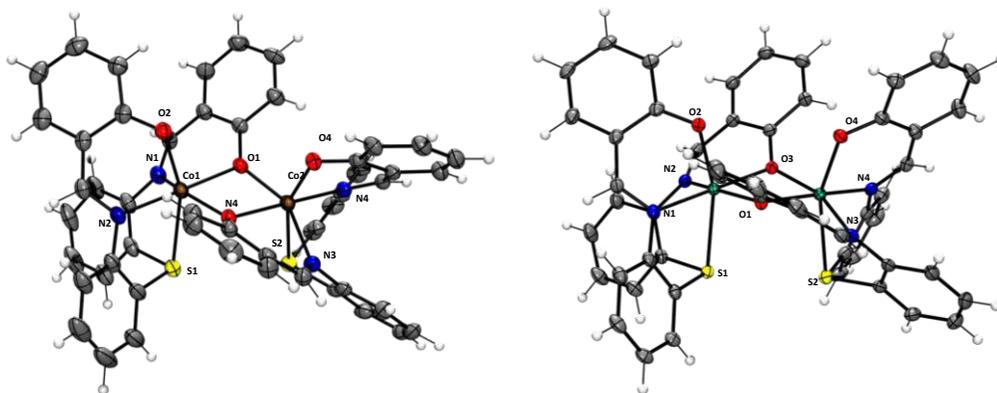


Figura 4-13. Estructura molecular de los complejos de Co(II) y Ni(II) derivados de **5**.

Los complejos **4-Co** y **4-Ni** son dinucleares con dos unidades de ligante en los cuales dos centros metálicos se encuentran unidos por dos grupos fenolato actuando como puente. La geometría alrededor del centro metálico es descrita como octaédrica distorsionada, en donde los cinco átomos del núcleo [N₂O₂S] se coordinan al centro metálico. Para determinar esta geometría en torno hacia los centros metálicos se hizo uso del método de la suma de todos los ángulos,⁸⁷ obteniendo los valores que se muestran en la tabla. Así, si la suma es de 1620° el átomo central tendrá un 100% de geometría octaédrica. En la tabla 4-6 se muestran los valores obtenidos para la suma de los ángulos en torno al centro metálico en los complejos **4-Co** y **4-Ni**, en donde se puede apreciar que los porcentajes de geometría octaédrica son cercanos a 100% y que son similares en ambos complejos.

Tabla 4-6. Valores de Σ ángulos y % de geometría octaédrica de 4-Co y 4-Ni					
Compuesto	M1		M2		
	Σ ángulos	(%)	Σ ángulos	(%)	
4-Co	1576.13	97.29	1573.69	97.10	
4-Ni	1588.25	98.04	1576.26	97.30	

⁸⁷ D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 960.

Adicionalmente se puede observar que en ambos complejos los átomos O2 y O4 forman puentes de hidrógeno O-H...O con una molécula de agua con distancias de 1.956 Å y 2.031 Å para **4-Co** y de 1.905 Å y 1.976 Å para **4-Ni**; estas interacciones se muestran en la figura 4-14.

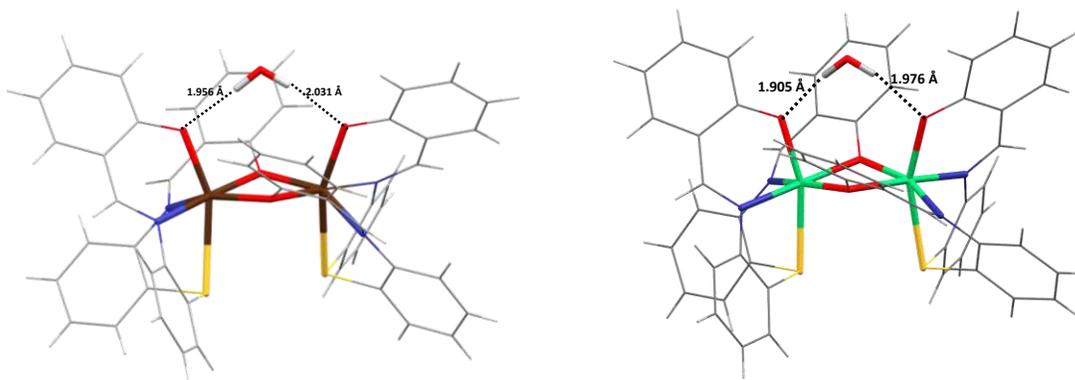


Figura 4-14. Estructura molecular de los complejos **4-Co** y **4-Ni**.

En la tabla 4-7 se presentan algunas distancias de enlace y ángulos seleccionados para estos compuestos.

Tabla 4-7. Distancias de enlace y ángulos seleccionados en los complejos 4-Co y 4-Ni .		
	4-Co	4-Ni
Ni1- S1	2.7152(5)	2.6252(4)
Ni1-O2	1.9907(13)	1.9955(10)
Ni1-O1	2.0723(13)	2.0341(9)
Ni1-O3	2.0474(14)	2.0485(10)
Ni1-N2	2.0913(15)	2.0447(12)
Ni1-N1	2.0982(17)	2.0313(12)
Ni2-S2	2.673(5)	2.6881(4)
Ni2-O1	2.0425(13)	2.0540(10)
Ni2-O3	2.0752(13)	2.0272(10)
Ni2-O4	2.0807(16)	1.9870(10)
Ni2-N3	2.0869(17)	2.0589(12)
Ni2-N4	2.0807(16)	2.0518(12)
O1-Ni1-O3	77.60(5)	78.69 (4)
O1-Ni1-N1	83.38(6)	86.76 (4)
N1-Ni1-N2	97.03(6)	92.97(5)
N2-Ni1-O3	101.57(6)	101.42 (4)
O1-Ni1-S1	104.82(4)	162.89 (4)
O1-Ni2-O3	77.64(5)	78.72 (4)
O3-Ni2-N3	83.00(6)	85.52 (4)
N3-Ni2-N4	93.65(6)	99.62 (5)
O1-N2-N4	105.53(6)	95.09 (4)
O4-Ni2-S2	159.43(10)	158.2 (3)

4.3.1.3.4 Estructura molecular de 4-Cu.

El compuesto **4-Cu** cristalizó como un solvato de metanol a partir de evaporación lenta de una mezcla metanol/dicloro, obteniendo su estructura molecular en el grupo espacial $P2_1/n$. La estructura de **4-Cu** se muestra en la figura 4-15 y en la tabla 4-8 se muestran algunas distancias de enlace y ángulos de enlace en torno a los centros metálicos. En la tabla 4-11 se presentan los datos cristalográficos de este compuesto.

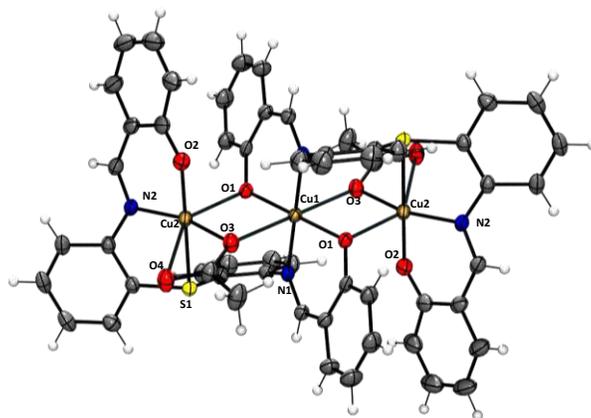


Figura 4-15. Estructura molecular del complejo **4-Cu**. Las moléculas de metanol se omitieron para mayor claridad

Tabla 4-8. Distancias de enlace y ángulos seleccionados en los complejos 4-Cu.

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 compuesto **4-Cu** es un complejo trinuclear centrosimétrico y contiene dos unidades del ligante; se puede observar que 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.⁸⁸ Hay dos tipos de iones Cu(II) los cuales presentan un número de coordinación de seis. El átomo Cu(1) contiene al núcleo donador N_2O_4 en una geometría octaédrica la cual se puede considerar como ideal si se toma en cuenta que la suma de los ángulos en torno al centro metálico es de 1620° . El centro metálico Cu(2) contiene al núcleo donador NSO_4 en una geometría octaédrica ya que de la suma de los ángulos en torno al centro metálico se obtuvo un valor de 1584.36 con 97.8% desplazado hacia esta geometría.

4.3.1.3.5 Estructura molecular de 4-Zn.

El estudio de compuestos de tipo sulfóxido durante la última década ha sido de gran importancia como intermediarios sintéticos para la producción de un amplio intervalo de moléculas química y biológicamente activas, pues se ha descrito poseen aplicación en áreas tales como antibacteriales, antifúngicos⁸⁹ y antihipertensivos.⁹⁰

Una de las rutas de síntesis para la obtención de sulfóxidos es mediante la oxidación de sulfuros, sin embargo muchas veces no es posible controlar una sobreoxidación y se obtiene la sulfona correspondiente, por lo que es muy importante controlar las condiciones de reacción.⁹¹

Se ha descrito el uso de metales de transición tales como vanadio⁹², renio,⁹³ titanio⁹⁴ y molibdeno,⁹⁵ para catalizar la reacción de formación de sulfóxidos, así como la utilización de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, el cual es considerado como un oxidante “verde”

⁸⁸ Y.Z. Zheng, Z. Zheng, X.M. Chen. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 3, 258.

⁸⁹ M. Sovova, P. Sova, *Ceska Slov. Farm.* **2003**, 52, 82.

⁹⁰ S. Padmanabhan, R.C Lavin, G. J. Durant, *Tetrahedron Asymm.* **2000**, 11, 3455.

⁹¹ K. Kaczorowska, Z. Kolarska, K. Mitka, P. Kowalski, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8315.

⁹² K. Masayasu, K.; Yoshio, T.; Norio, *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 3936.

⁹³ M. Madesclaire, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 5459.

⁹⁴ J.M. Fraile, J. Garcia, B. Lázaro, J. A. Mayoral, *Chem. Commun.* **1998**, 1807.

⁹⁵ W. Winter, C. Mark, V. Schurig *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2045.

debido a su gran capacidad para dar lugar al compuesto correspondiente así como a la baja toxicidad de los subproductos de reacción.^{96,97}

Mediante la reacción de **4** con $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo un complejo dinuclear en donde el ligante disulfuro ha experimentado una reacción de oxidación, en el que se propone que el ligante en el complejo **4-Zn** toma el oxígeno molecular del aire, el cual actúa como agente oxidante. Para este compuesto se logró la obtención de los cristales adecuados a partir de la evaporación de una mezcla acetonitrilo/tolueno, lo cual permitió su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, lo que permitió obtener la estructura de **4-Zn** en el grupo espacial $C2/c$, en donde se puede ver que la unidad asimétrica es la mitad de la molécula y que mediante un eje de orden dos (localizado en el centro de la molécula) es posible generar la otra mitad de la molécula por simetría. Cabe mencionar que la estructura molecular de **4-Zn** presenta desorden de posición en una molécula de agua y que además el fragmento sulfóxido se encuentra parcialmente oxidado, presentando así un caso especial de desorden de sustitución en donde existe una ocupancia parcial del 13.20% del átomo de oxígeno. En la figura 4-16 se muestra la estructura molecular de **4-Zn** y en la tabla 4-11 los datos cristalográficos.

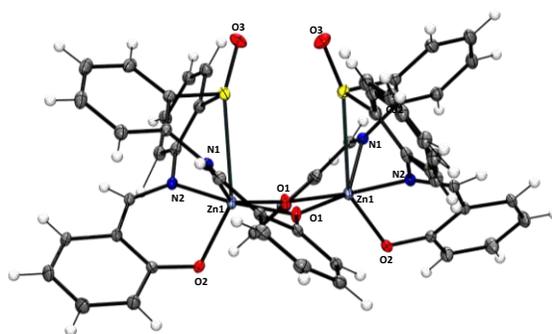


Figura 4-16. Estructura molecular del complejo **4-Zn**.

En la estructura molecular del complejo dinuclear **4-Zn** se puede observar que dos unidades de ligante se unen hacia los átomos de zinc mediante dos átomos de nitrógeno, dos de oxígeno y un átomo de azufre del grupo sulfóxido, y que un grupo fenolato actúa como puente para unir a los

⁹⁶ M. Al-Hashimi, G. Roy, A. C. Sullivan, J. R. H. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4365.

⁹⁷ H. Golchoubian, H. Farideh, *Molecules*, **2007**, *12*, 304.

dos centros metálicos, lo cual es análogo a lo observado para los derivados dinucleares de **4** con Co(II) y Ni(II). En el complejo **4-Zn** se observa que los centros metálicos tienen un número de coordinación de seis y que la geometría es desplazada hacia octaédrica, ya que la suma de los ángulos en torno a Zn(II) es de 1618.9° con un 99.9% hacia una geometría octaédrica. En la tabla 4-9 se presentan algunas distancias de enlace y ángulos seleccionados para este compuesto.

Tabla 4-9. Distancias de enlace y ángulos seleccionados en los complejos en **4-Zn**.

Distancia (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Zn1-O1 ¹	1.992(3)	O1 ¹ -Zn1-O1	74.97(14)
Zn1-O1	2.085(3)	O1-Cu1-N1	83.14(14)
Zn1-O2	1.963(4)	O1 ¹ -Zn1-N1	140.50(14)
Zn1-N2	2.141(3)	O2-Zn1-N2	87.67(14)
Zn1-N1	2.117(4)	O2-Zn1-O1	98.75(14)
Zn1 ¹ -O1	1.992(3)	O2-Zn1-O1 ¹	115.98(15)
Zn1 ¹ -O1	3.023	O2-Zn1-N1	99.39(15)
		N1-Zn1-N2	97.77(15)
		Zn1-O1-Zn1 ¹	102.82(14)

En el complejo **4-Zn** se puede observar que los átomos O2 y O2' forman puentes de hidrógeno O-H...O con una molécula de agua (la cual se encuentra desordenada en dos posiciones) con distancias de 2.238 Å, estas interacciones se muestran en la figura 4-17.

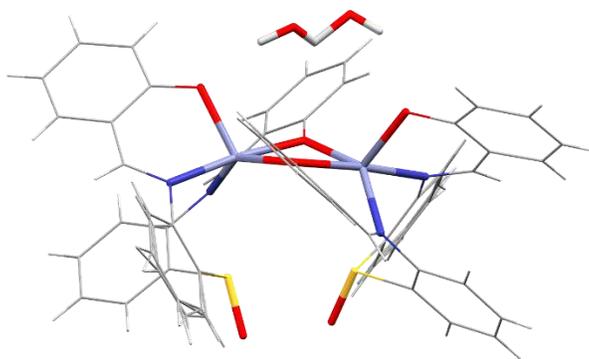


Figura 4-17. Estructura molecular de los complejos de **4-Zn**.

4.3.1.3.6 Estructura cristalina de los complejos derivados de 3 con Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

En los complejos derivados de la reacción de 3 con **Co(II)**, **Ni(II)**, **Cu(II)** y **Zn(II)** se encontraron principalmente interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ cuales se muestran en la figura 4-18. Adicionalmente, en el compuesto **3-Ni** se observaron interacciones $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre una molécula de agua con el hidrógeno del C39 de otra molécula de complejo; esta interacción presenta una distancia de 2.533 Å. Así mismo, en el compuesto **3-Zn** también se observan interacciones $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre el hidrógeno unido a C3 con el átomo O6.

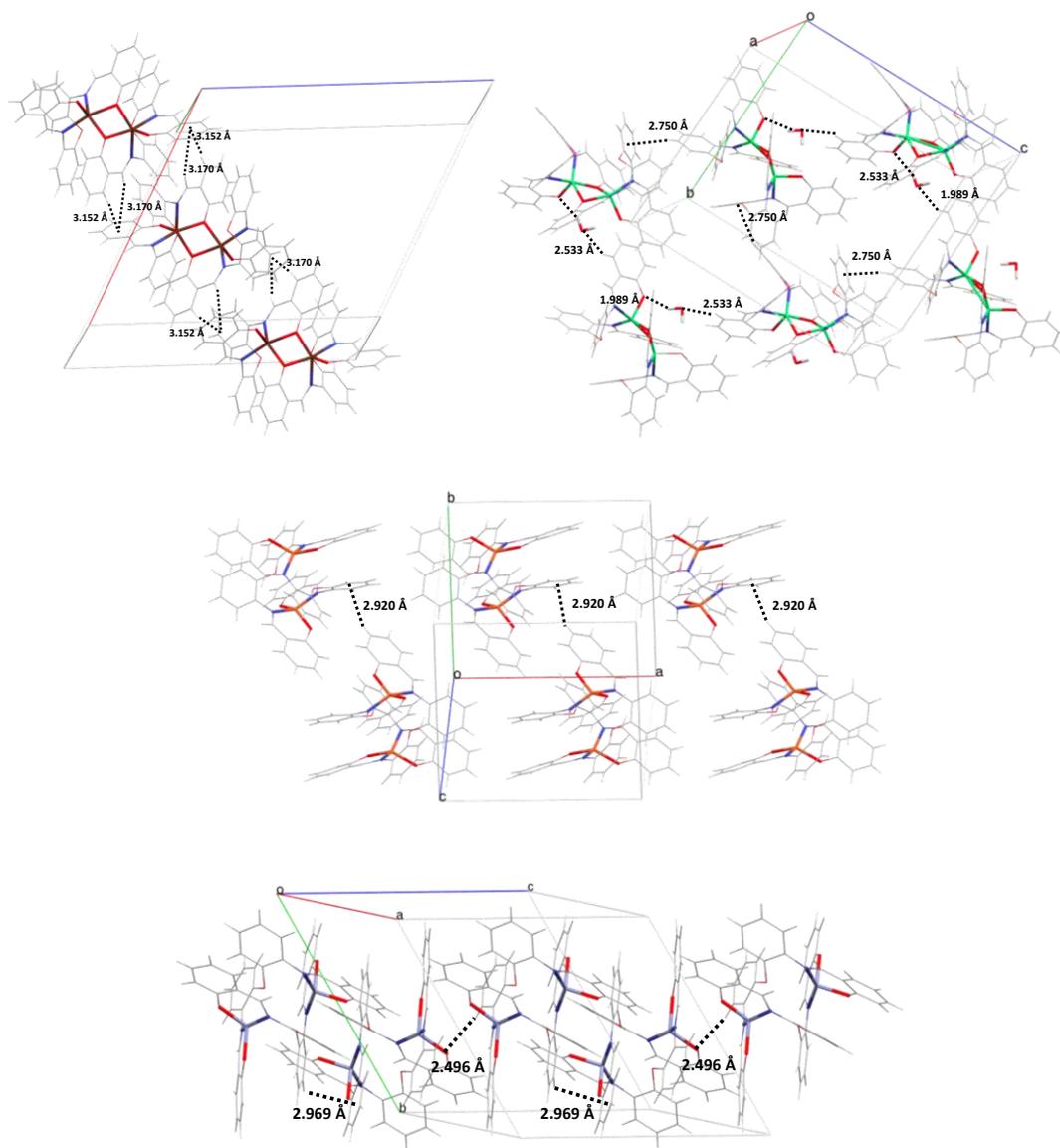


Figura 4-18. Estructura molecular de los complejos derivados de 3.

4.3.1.3.7 Estructura cristalina

En los complejos **4-Co**, **4-Ni**, **4-Cu** y **4-Zn** se observan principalmente interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ las cuales brindan cohesión al cristal (Figura 4-19).

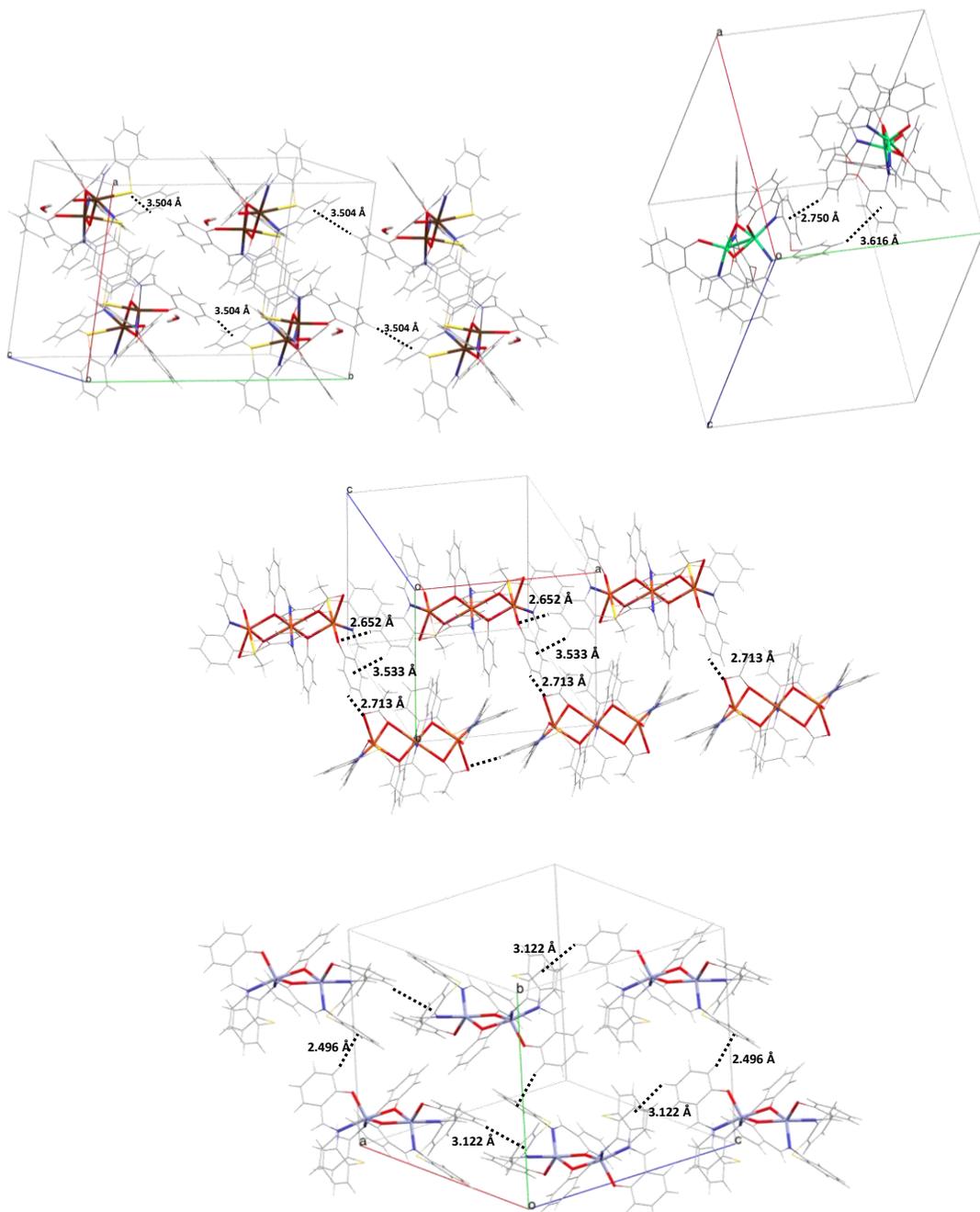


Figura 4-19. Estructura molecular de los complejos derivados de **4**.

Tabla 4-10. Datos cristalográficos y de refinamiento para 3-Co, 3-Ni, 3-Cu y 3-Zn

	3-Co	3-Ni	3-Cu	3-Zn
Fórmula empírica	C _{76.50} H ₆₄ Co ₂ N ₄ O ₆	C ₅₃ H ₄₂ N ₄ O ₈ Ni ₂	C ₅₄ N ₄ O ₈ Cu ₂ H ₄₄	C ₅₄ H ₄₄ N ₄ O ₈ Zn ₂
Peso molecular	1253.17	979.96	1004.01	1007.67
Temperatura (K)	100(2)	293(2)	293(2)	100(2) K
Tamaño del cristal (mm ³)	0.41 x 0.13 x 0.09	0.4 x 0.35 x 0.3	0.26 x 0.17 x 0.09	0.31 x 0.22 x 0.21
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ /c	C2/c	P-1
a (Å)	13.7006(6)	16.5635(12)	22.1987(7)	13.3089(3)
b (Å)	13.8373(7)	15.8492(11)	19.0186(5)	13.8239(3)
c (Å)	17.5760(11)	18.4158(11)	21.5651(6)	14.6842(3)
α(°)	108.2899(10)°	90	90	62.1004(4)
β(°)	101.9548(14)°	108.384(7)	99.900(3)	79.4961(4)
γ(°)	90.7702(10)°	90	90	72.4485(4)
V (Å ³)	3084.0(3)	4587.8(5)	3003.0(2)	2273.73(9)
Z	2	4	4	2
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	1.54184	0.71073
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.597	0.882	6.220	1.118
F(000)	1306	2020.0	1428.0	1040
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	1.252 a 27.292°	5.78 a 52.74	6.078 a 156.244	1.571 a 26.372°.
Complejidad para θ	99.8	99.75	99.75	99.6
Datos/ restricciones/ parámetros	13839 / 3140 / 1094	9377/44/630	6390/96/400	9285 / 2 / 621
Bondad de ajuste en F ²	1.018	1.061	1.010	1.034
Índice final de R [I>2(I)]	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0790	R ₁ = 0.0840, wR ₂ = 0.1382	R ₁ = 0.1515, wR ₂ = 0.3829	R ₁ = 0.0245, wR ₂ = 0.0628
Índices R (para todos los datos)	R ₁ = 0.0380, wR ₂ = 0.0828	R ₁ = 0.1487, wR ₂ = 0.1602	R ₁ = 0.2516, wR ₂ = 0.4977	R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0639
Máximos y mínimos de densidad electrónica (eÅ ⁻³)	0.418/-0.323	0.65/-0.48	0.98/-0.66	0.363/ -0.303

Tabla 4-11. Datos cristalográficos y de refinamiento para los complejos derivados de 3.

	4-Co	4-Ni	4-Cu	4-Cu
Fórmula empírica	C ₁₀₇ H _{86.75} Cl _{1.26} Co ₄ N ₈ O _{12.37} S ₄	C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₄ S ₂ Ni ₂	C ₃₀ H ₂₉ N ₂ O ₆ SCu _{1.5}	C ₂₆ H ₁₉ N _{2.63} OSZn ₂
Peso molecular	2091.03	962.08	640.92	
Temperatura (K)	100(2)	100.15	293(2)	293(2)
Tamaño del cristal (mm ³)	0.419 x 0.145 x 0.054	0.207 x 0.184 x 0.119	0.4 x 0.35 x 0.3	0.1603 x 0.0963 x 0.0913
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /n	C2/c
a (Å)	15.0074(8)	33.2791(7)	13.8705(3)	16.7444(9)
b (Å)	19.3958(10)	16.0396(3)	13.0068(2)	15.9555(10)
c (Å)	16.8072(9)	26.0680(5)	16.3196(3)	16.9701(9)
β(°)	107.5794(11)	127.6982(4)	97.245(2)	99.006(5)
V (Å ³)	4663.8(4)	11009.9(4)	2920.72(10)	4477.9(4)
Z	2	8	4	4
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073		1.54184
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.895	0.805	2.473	3.691
F(000)	2154	4160.0	1322.0	2219.0
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	1.596 a 27.446	3 a 54.9	7.89 a 148.376	7.7 a 154.66
Completitud para θ	99.75	99.75	99.75	99.75
Datos/ restricciones/ parámetros	10627 / 935 / 781	12560/3/592	5839/0/372	4544/283/355
Bondad de ajuste en F ²	1.057	1.179	1.045	1.204
Índice final de R [>2(I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0853	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0976	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1912	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1156
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0892	R1 = 0.0328, wR2 = 0.1018	R1 = 0.0825, wR2 = 0.2061	R1 = 0.0743, wR2 = 0.1625
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e(Å) ⁻³)	0.541/ -0.452	0.35/-0.28	1.44/-0.51	0.61/-0.64

4.3.1.4 Cálculos a nivel DFT

Con el objetivo de comprender más acerca de la naturaleza los complejos dinucleares, se realizaron los cálculos computacionales de los ligantes **3** y **4** así como a sus complejos de níquel correspondientes, lo anterior para poder comparar de manera adecuada los resultados obtenidos de manera experimental con lo obtenido mediante los cálculos realizados.

La formación de los complejos dinucleares de níquel con los ligantes diimínicos se corroboró mediante cálculos DFT para hallar la energía de formación y la barrera energética de la reacción. Estos cálculos se realizaron en el nivel de teoría PBE/DGDZVP con el software de cálculo de estructura electrónica Gaussian 09. Finalmente se llevó a cabo un análisis de las superficies de Hirshfeld para determinar los principales contactos entre moléculas de los complejos de níquel sintetizados.

El análisis de los puntos críticos de anillo (+3, +1) permitió determinar la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo O-H...N en los ligantes **3** y **4**. Así mediante la utilización de la ecuación (1) descrita por Espinosa⁴ y colaboradores se calculó la energía de puente de hidrógeno (E_{HB}).

$$(1) E_{HB} = \frac{1}{2}V(r)$$

En la figura 4-20 se muestra la gráfica de los puntos críticos (+3, +1) y (+3, -1) de los complejos **3-Ni** y **4-Ni** y en la tabla 4-12 los valores del laplaciano de densidad electrónica [$\nabla^2(\rho)$], densidad electrónica y de la energía de puente de hidrógeno de los enlaces nitrógeno-oxígeno en los ligantes **3** y **4**.

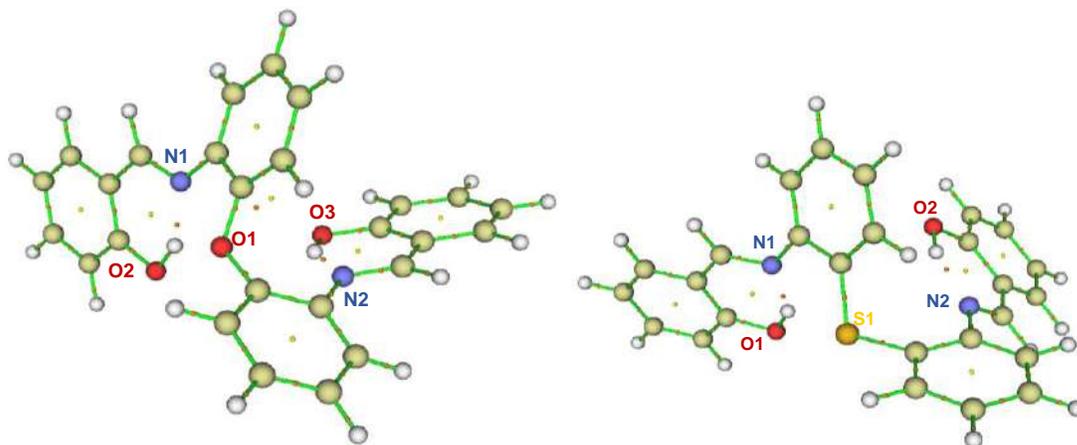


Figura 4-20. Estructura optimizada de los ligantes 3 y 4

Tabla 4-12. Valores de $\rho(r)$, laplaciano $\nabla^2(r)$ y $E_{HB}(r)$ para los puntos críticos (+3,+1) en los ligantes 3 y 4.

Ligante	Enlace	$\nabla^2(r)$	$\rho(r)$	E_{HB} (Kcal/mol)
3	N1-O2	0.1236	0.0055	-6.25
	N2-O3	0.1201	0.0054	-6.03
4	N1-O1	0.1182	0.0054	-5.91
	N2-O2	0.1182	0.0054	-5.9

Para los complejos **3-Ni** y **4-Ni** se efectuó la búsqueda de puntos críticos de la densidad electrónica, lo cual junto con el análisis del parámetro H_e permitió corroborar la existencia de los enlaces covalentes⁹⁸ entre los átomos donadores del núcleo $[O_2N_2D]$ hacia los dos centros de Ni(II) en estos complejos, los puntos críticos de la densidad electrónica fueron localizados con el programa Multiwfn 3.3.5.^{99,100} Los resultados empatan bien con lo observado de manera experimental. En la Figura 4-21, se muestran las gráficas moleculares de los complejos **3-Ni** y **4-Ni** y en las tablas 4-13 y 4-14 los valores del laplaciano de densidad electrónica $[\nabla^2(\rho)]$, densidad electrónica y de la energía de densidad electrónica local (H_e) los complejos mencionados.

⁹⁸ D. Cremer; E. Kraka; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 627.

⁹⁹ T. Lu, F. Chen, Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm. *J. Mol. Graph. Model.* **2012**, 38, 314.

¹⁰⁰ T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 580.

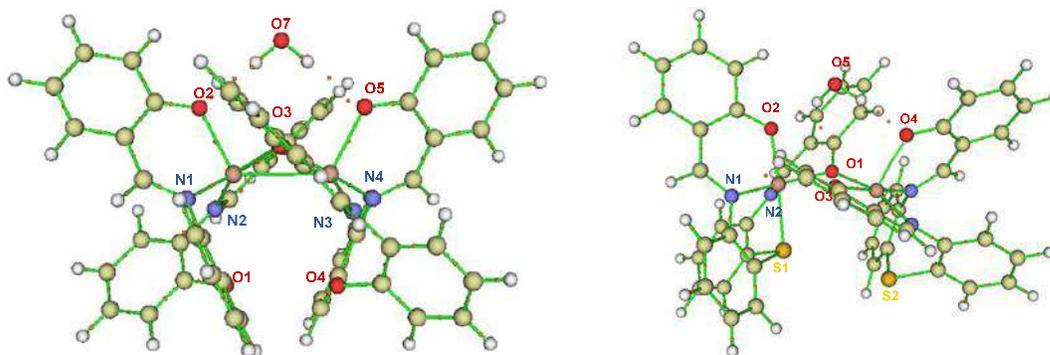


Figura 4-21. Gráficas moleculares de los complejos 3-Ni y 4-Ni.

Tabla 4-13. Valores de $\rho(r)$, laplaciano $\nabla^2(r)$, $V(r)$ y $H_e(r)$ para los puntos críticos (3,-1) en el complejo 3-Ni.

	$\nabla^2(r)$	$\rho(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$H_e(r)$
O2-Ni 1	0.5730333	-0.03186759	-0.2069935	0.17512591	-0.03186759
N1-Ni1	0.35163751	-0.04791081	-0.18373099	0.13582019	-0.04791081
O3-Ni1	0.57295295	-0.03186658	-0.2069714	0.17510482	-0.03186658
O6-Ni1	0.2034567	-0.0158324	-0.08252898	0.06669658	-0.0158324
N2-Ni1	0.46548526	-0.0408984	-0.19816811	0.15726971	-0.0408984
O3-Ni2	0.5730333	-0.03186759	-0.2069935	0.17512591	-0.03186759
O6-Ni2	0.2036022	-0.01586693	-0.08263442	0.06676748	-0.01586693
N3-O3	0.46557786	-0.04089954	-0.19819354	0.157294	-0.04089954
O5-Ni2	-0.41595955	-0.41595955	-0.8681559	0.38208301	-0.4860729
N4-Ni2	0.35159492	-0.04791266	-0.18372404	0.13581139	-0.04791266

Tabla 4-14. Valores de $\rho(r)$, laplaciano $\nabla^2(r)$, $V(r)$ y $H_e(r)$ para los puntos críticos (3,-1) en el complejo 4-Ni.

	$\nabla^2(r)$	$\rho(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$H_e(r)$
O1-Ni 1	0.2685261	-0.02712197	-0.12137547	0.0942535	-0.02712197
N1-Ni1	0.44764261	-0.04526061	-0.20243186	0.15717126	-0.04526061
O2-Ni1	0.51353147	-0.03570462	-0.19979212	0.16408749	-0.03570462
O3-Ni1	0.12703473	0.0016478	-0.02846309	0.03011089	-0.0016478
N2-Ni1	0.15864836	-0.0105677	-0.06079749	0.05022979	-0.0105677
S1-Ni2	0.15521993	-0.03580712	-0.11041923	0.0746121	-0.03580712
O3-Ni2	0.5360205	-0.03381991	-0.20164495	0.16782504	-0.03381992
O1-Ni2	0.29969483	-0.02888433	-0.13269236	0.10380803	-0.02888433
O4-Ni2	0.20119313	-0.01245507	-0.07520843	0.06275336	-0.01245507
N3-Ni2	0.36382263	-0.04363476	-0.17822519	0.13459042	-0.04363476
N4-Ni2	0.42753812	-0.04123636	-0.18935726	0.14812089	-0.04123636
S2-Ni2	0.02050278	0.00122556	-0.00267458	0.00390014	-0.00122556

Del análisis de las superficies de Hirshfeld se determinó que las principales interacciones entre las moléculas en la celda unitaria de los compuestos **3-Ni** y **4-Ni** son debidas a los contactos $H\cdots H$ (que se atribuyen a contactos meramente electrostáticos entre las moléculas), seguidas de las interacciones $C\cdots H$, las cuales, con base a lo observado de manera experimental, se propone son interacciones de tipo $CH\cdots\pi$ entre los anillos aromáticos de una molécula de complejo con otra molécula vecina. Además, se pueden observar interacciones de tipo $O\cdots H$ en donde destaca la presencia de una interacción por puente de hidrógeno $O\cdots H$ entre los átomos de oxígeno de los complejos **3-Ni** y **4-Ni** con la molécula de agua. Así, al ver una notable localización de densidad electrónica en torno a esa zona se puede proponer que la molécula de agua puede ser fácilmente desplazable y que los átomos de oxígeno que se encuentran formando puentes de hidrógeno con ella pueden captar potencialmente a otros átomos o moléculas. Las interacciones anteriormente descritas se muestran en la figura 4-22.

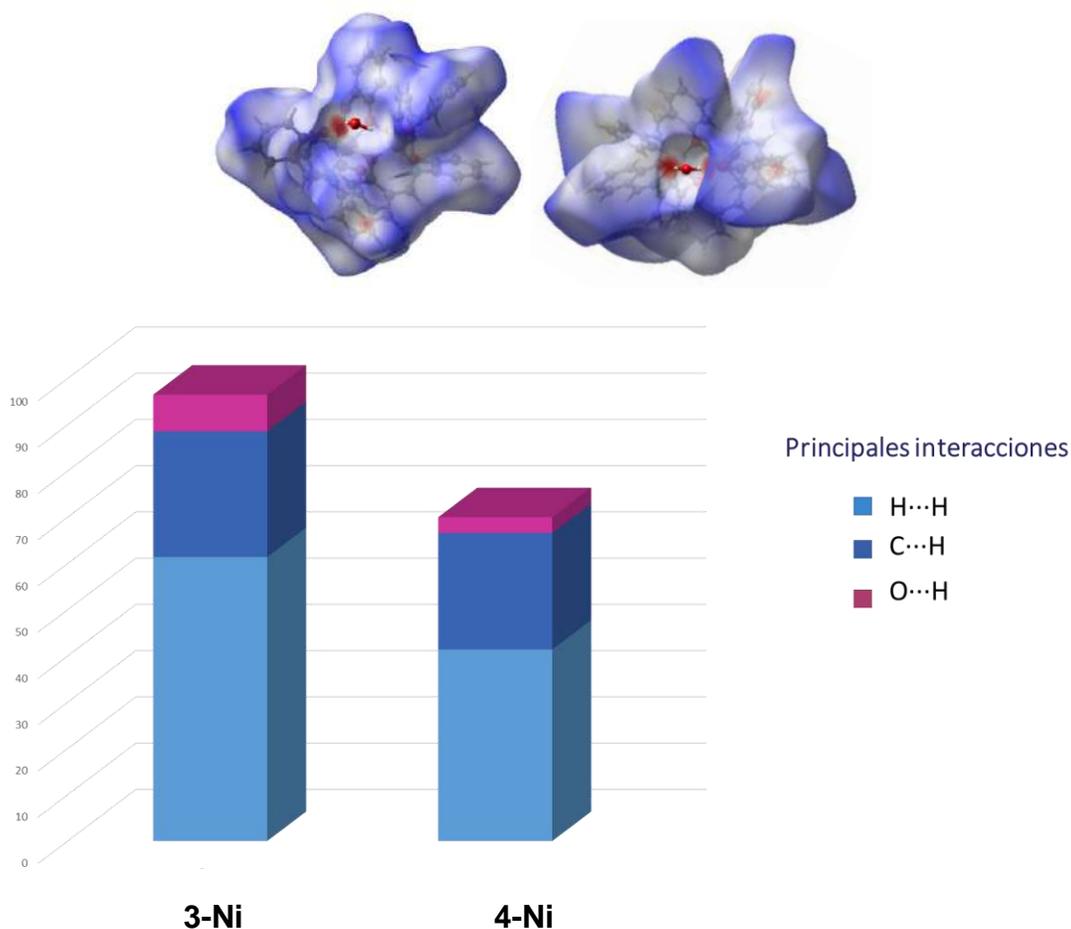


Figura 4-22. Superficies de Hirshfeld y proporción de interacciones de los complejos derivados **3-Ni** y **4-Ni**.

4.4 Conclusiones

- Se sintetizaron los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) derivados de los ligantes **3** y **4** con núcleo donador [O₂N₂D] (D = O, S); estos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas y estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- En la evaluación de la capacidad coordinante del ligante diimínico **4**, el cual contiene en su estructura un núcleo donador [O₂N₂S], hacia Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) se puede notar que el ligante se une de manera pentadentada a estos iones metálicos, dando lugar así a complejos polinucleares en donde los centros metálicos presentan un número de coordinación de seis con una geometría desplazada hacia octaédrica en todos los casos. En las reacciones de coordinación de su análogo **3** con estos mismos centros metálicos, el átomo **D** (oxígeno) no logra coordinarse a Co(II), Ni(II), Cu(II) o Zn(II), observando que cuando M = Co(II) o Ni(II) se obtienen complejos dinucleares con número de coordinación de cinco y que cuando M = Cu(II) o Zn(II) se obtienen complejos dinucleares con números de coordinación de cuatro. Con base a lo anterior es posible decir que de los ligantes diimínicos **3** y **4** que contienen en su estructura el núcleo donador [O₂N₂D] presentan diferentes modos de coordinación dependiendo de la naturaleza del átomo donador (duro o blando) así como de la naturaleza del centro metálico.
- El análisis mediante difracción de rayos X de monocristal de los complejos derivados de la reacción de **3** y **4** con Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) mostró que las interacciones principales en la estructura cristalina de estos compuestos son de tipo CH \cdots π las cuales permiten que la estructura crezca en las tres dimensiones y brindan cohesión al cristal.
- Los estudios DFT en fase gaseosa reprodujeron las estructuras y geometrías observadas experimentalmente en el estado sólido para los complejos de níquel sintetizados. Con base en los resultados obtenidos de los cálculos se observa que las estructuras calculadas tanto para los ligantes **3** y **4** como para los complejos **3-Ni** y **4-Ni** son consistentes con lo observado experimentalmente. El análisis de los puntos críticos de anillo en los ligantes **3**

y **4** permitió corroborar la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares de tipo O–H···N lo cual es congruente con lo observado de manera experimental.

- El análisis de puntos críticos (3, -1) de los complejos de los complejos **3-Ni** y **4-Ni** permitió corroborar la existencia de los enlaces covalentes entre los átomos donadores del núcleo [DN₂O₂] hacia los dos centros de Ni(II) en estos complejos, estos resultados empatan bien con lo observado de manera experimental con el nivel de teoría empleado.
- El análisis de las superficies de Hirshfeld permitió determinar que las principales interacciones entre las moléculas en la celda unitaria de los compuestos son debidas a los contactos H···H (contactos de tipo electrostáticos) y C···H, se propone que estas últimas son interacciones de tipo CH···π entre los anillos aromáticos de una molécula de complejo con otra molécula vecina, lo anterior con base a lo observado de manera experimental mediante el estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

4.5 Procedimiento experimental

Todas las reacciones de condensación para la formación de los complejos polinucleares se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno libre de oxígeno mediante el uso de técnicas de Schlenk y/o cánulas. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Gx por transformada de Fourier en disolución en CH₂Cl₂ en película de CsI y los valores se expresan en cm⁻¹.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Melt Temp II digital en tubos capilares abiertos y se reportan sin corrección.

Las estructuras de rayos X se determinaron utilizando un difractómetro Gemini de Agilent, con lámparas de Mo y Cu y detector Atlas. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2 y el paquete de programas de Shelxtl.

El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

4.5.1 Metodología general para la obtención de los complejos dinucleares con fórmula general [M^DL]₂ (D = O, S).

En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó un equivalente de la imina correspondiente, seguido de un equivalente de acetato del metal correspondiente (níquel o cobre), disueltos en metanol a temperatura ambiente. La reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 48 horas. Al término de la reacción se observó la presencia de un precipitado el cual se filtró a vacío y se lavó con metanol frío.

4.5.2 Preparación del complejo [Co^OL]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de imina **3** (0.100 g, 0.245 mmol) con un equivalente de acetato de cobalto(II) tetrahidratado (0.061 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.086 g (75 % de rendimiento) de un sólido de color rojizo que no descompone por debajo de 250°C. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₆Co₂: C, 67.10; H, 3.90. Determinado: C, 67.45; H, 4.25.

4.5.3 Preparación del complejo [Ni^OL]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocaron un equivalente de imina **3** (0.100 g, 0.245 mmol) y un equivalente de acetato de níquel(II) tetrahidratado (0.060 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.076 g (67% de rendimiento) de un sólido de color verde y p.f. de 221°C-222°C. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₆Ni₂·CH₃OH, H₂O: C, 64.94; H, 4.32. Determinado: C, 64.88; H, 4.28.

4.5.4 Preparación del complejo [Cu^OL]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de imina **3** (0.100 g, 0.245 mmol), seguidos de un equivalente de acetato de cobre(II) monohidratado (0.048 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.084 g (73% de rendimiento) de sólido de color rojizo, que no descompone por debajo de 250°C. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₆Cu₂: C, 66.45; H, 3.86. Determinado: C, 66.50; H, 3.78.

4.5.5 Preparación del complejo [Zn^OL]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocaron un equivalente de imina **4** (0.100 g, 0.245 mmol), y un equivalente de acetato de zinc(II) dihidratado (0.053 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.105 g (91 % de rendimiento) de un sólido de color amarillo, que no descompone por debajo de 250°C. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₆Zn₂: C, 66.19; H, 3.85. Determinado: C, 66.05; H, 3.78.

4.5.6 Preparación del complejo [Co^SL]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de imina **4** (0.100 g, 0.245 mmol) y un equivalente de acetato de cobalto(II) tetrahidratado (0.058 g, 0.24 mmol). Se obtuvieron 0.079 g (70 % de rendimiento) de un sólido de color rojizo que no descompone por debajo de 250°C. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₄S₂Co₂: C, 64.86; H, 3.77. Determinado: C, 64.95; H, 3.94.

4.5.7 Preparación del complejo [Ni^SLNi]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de imina **4** (0.100 g, 0.235 mmol) y un equivalente de acetato de níquel(II) tetrahidratado (0.058 g, 0.235 mmol). Se obtuvieron 0.062 g (60% de rendimiento) de un sólido de color ocre y p.f. de no descompone por debajo de 250°. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₄S₂Ni₂: C, 64.90; H, 3.77. Determinado: C, 64.45; H, 3.49.

4.5.8 Preparación del complejo [Cu^SLCu]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocaron un equivalente de imina **4** (0.100 g, 0.235 mmol), con un equivalente de acetato de cobre(II) monohidratado (0.047 g, 0.235 mmol). Se obtuvieron 0.066 g (58 % de rendimiento) de sólido de color rojizo, que no descompone por debajo de 250°C.

4.5.9 Preparación del complejo [Zn^{PL}L]₂

De acuerdo con el procedimiento general se colocó un equivalente de imina **4** (0.100 g, 0.235 mmol), seguidos de un equivalente de acetato de zinc(II) dihidratado (0.052 g, 0.235 mmol). Se obtuvieron 0.102 g (87 % de rendimiento) de un sólido de color amarillo, que no descompone por debajo de 250°C. Análisis elemental calculado para C₅₂H₃₆N₄O₆S₂Zn₂: C, 62.81; H, 3.65. Determinado: C, 62.48; H, 3.88.