



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Complejos de níquel y zinc con ligandos  
polidentados: síntesis y estudio estructural

Blanca Cetina Fernández de Landa

Directora:

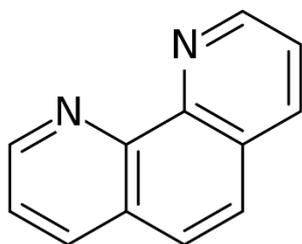
Irene Ara Laplana

Departamento de Química Inorgánica / Facultad de Ciencias  
2022/2023

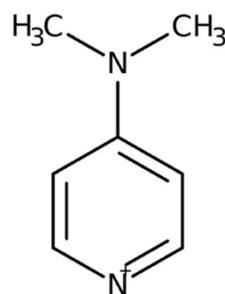
## ABREVIATURAS

2-Cl-6-OHpy	2-cloro-6-hidroxipiridina
4-NMe <sub>2</sub> py	4-dimetilaminopiridina
IR	Espectroscopia infrarroja
S <sub>2</sub> COEt	Anión etilxantato
ppm	Partes por millón
phen	1,10-fenantrolina
RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

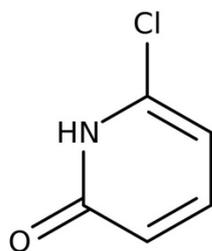
## LIGANDOS UTILIZADOS



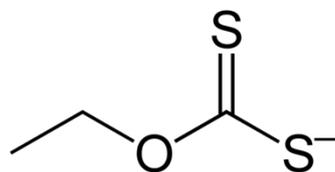
1,10-fenantrolina



4-dimetilaminopiridina



2-cloro-6-hidroxipiridina



(S<sub>2</sub>COEt)<sup>-</sup>

# ÍNDICE

## RESUMEN

## SUMMARY

1-. INTRODUCCIÓN.....	5
2-. OBJETIVOS .....	7
3-. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	8
3.1.-Reacción de $[Zn(S_2COEt)_2]$ con 4-NMe <sub>2</sub> py .....	8
3.2.- Reacción de $[Ni(S_2COEt)_2]$ con 4-NMe <sub>2</sub> py .....	10
3.3.- Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina .....	12
3.4.- Reacción de $[Ni(S_2COEt)_2]$ con 1,10-fenantrolina.....	15
3.5.- Reacción de $[M(S_2COEt)_2]$ (M = Zn, Ni) con 2-Cl-6-OHpy .....	18
4-. CONCLUSIONES .....	19
5-. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
5.1.-Preparación de los productos de partida .....	20
5.2.-Reacciones de $M(S_2COEt)_2$ (M = Zn, Ni) con ligandos N-dadores .....	21
5.2.1.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 4-dimetilaminopiridina .....	21
5.2.2.-Reacción de $Ni(S_2COEt)_2$ con 4-dimetilaminopiridina .....	21
5.2.3.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina (en acetona).....	21
5.2.4.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina (en diclorometano)..	21
5.2.5.-Reacción de $Ni(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina (en acetona).....	22
5.2.6.-Reacción de $Ni(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina (en diclorometano)...	22
5.2.7.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 2-cloro-6-hidroxipiridina .....	22
5.2.8.-Reacción de $Ni(S_2COEt)_2$ con 2-cloro-6-hidroxipiridina.....	22
5.3.-Obtención de monocristales.....	23
5.4.-Resolución de las estructuras cristalinas.....	23
6-. BIBLIOGRAFÍA.....	25
7-. ANEXO .....	27

## RESUMEN

Por reacción de  $[M(S_2COEt)_2]$  ( $M = Zn, Ni$ ;  $S_2COEt =$  etilxantato) con distintos ligandos N-dadores se han obtenido nuevos derivados en los que el xantato está coordinado de forma monodentada o quelato.

En el complejo  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  el entorno de coordinación del Zn es tetraédrico, ya que el xantato se coordina a través de uno solo de sus átomos de azufre, mientras que en  $[Ni(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  el entorno de coordinación es octaédrico, con los xantatos actuando como quelatos.

La reacción de  $[M(S_2COEt)_2]$  con el ligando 1,10-fenantrolina se ha desarrollado de diferente manera dependiendo del disolvente empleado. Con acetona, la reacción da lugar a la coordinación del ligando 1,10-fenantrolina, incorporándose a la esfera de coordinación de los metales. La estructura del derivado  $[Ni(S_2COEt)_2(phen)]$  demuestra que el xantato se coordina como quelato. Sin embargo, cuando la reacción se hace en presencia de un disolvente clorado, como diclorometano o cloroformo, éste interviene en la reacción, ya que se produce la activación de enlaces C-Cl. En el caso del derivado de cinc se forma el complejo  $[Zn(phen)_3][ZnCl_4] \cdot CHCl_3 \cdot C_2H_4Cl_2$  y en el caso del derivado de níquel se forma  $[Ni(phen)_3]Cl_2 \cdot CHCl_3$ . En ambos casos, los ligandos xantato han sido completamente desplazados por fenantrolina, dando entornos de coordinación octaédricos para ambos metales.

## SUMMARY

By reacting  $[M(S_2COEt)_2]$  ( $M = Zn, Ni$ ;  $S_2COEt =$  ethylxanthate) with different N-donor ligands, new derivatives have been obtained in which the xanthate is coordinated in a monodentate or chelate manner.

In the complex  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  the coordination environment of Zn is tetrahedral, since xanthate is coordinated through only one of its sulfur atoms, while in  $[Ni(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  the coordination framework is octahedral, with the xanthates acting as chelates.

The reaction of  $[M(S_2COEt)_2]$  with the 1,10-phenanthroline ligand has developed differently depending on the solvent used. With acetone, the reaction leads to the coordination of the phenanthroline ligand, joining the coordination sphere of the metals. The structure of the  $[Ni(S_2COEt)_2(phen)]$  derivative demonstrates that the xanthate coordinates as a chelate. However, when the reaction is carried out in the presence of a chlorinated solvent, such as dichloromethane or chloroform, it intervenes in the reaction, since the activation of C-Cl bonds occurs. In the case of the zinc derivative, the complex  $[Zn(phen)_3][ZnCl_4] \cdot CHCl_3 \cdot C_2H_4Cl_2$  is formed, and in the case of the nickel derivative,  $[Ni(phen)_3]Cl_2 \cdot CHCl_3$  is formed. In both cases, the xanthate ligands have been completely displaced by phenanthroline, giving octahedral coordination environments for both metals.

# 1-. INTRODUCCIÓN

Los compuestos de coordinación están constituidos por un átomo central, generalmente un metal, unido a ligandos a través de enlaces covalentes. Dependiendo del tipo de ligandos que se utilicen, se pueden obtener compuestos de coordinación que presenten determinadas propiedades químicas, físicas o geométricas, buscando aplicaciones concretas en, por ejemplo, procesos de catálisis, luminiscencia, almacenamiento y separación de gases, magnetismo o simulación de sistemas biológicos.<sup>1,2</sup> La utilización de ligandos multidentados permite la preparación de compuestos de coordinación con diferentes arquitecturas. Por ejemplo, si los ligandos poseen dos o más átomos dadores en disposición de unirse a diferentes centros metálicos, pueden dar lugar a especies con diferente índice de nuclearidad, desde complejos binucleares hasta polímeros. Si los átomos dadores del ligando se coordinan al mismo centro metálico, el efecto quelato proporciona una estabilidad adicional al complejo formado.

Con frecuencia, a través de interacciones intermoleculares, los complejos se asocian entre sí, con moléculas de disolvente o con contraiones, mediante interacciones no covalentes (enlaces de hidrógeno, interacciones por fuerzas de van der Waals, interacciones  $\pi \cdots \pi$ , ...), para dar lugar a especies supramoleculares, que pueden ser especies discretas, resultado de la asociación intermolecular de pocos componentes o especies polimoleculares, que resultan de la asociación espontánea de un número grande de componentes.<sup>3,4</sup>

Los ligandos ditiolato se han utilizado ampliamente para la preparación de complejos de metales de transición, ya que estabilizan un gran número de estados de oxidación y dan lugar a diferentes geometrías de coordinación.<sup>5-8</sup> Pueden actuar como ligandos monodentados (si se coordinan mediante un solo átomo de azufre) o bidentados (si se coordinan mediante los dos átomos de azufre). En este último caso, pueden coordinarse como quelato o como puente a dos átomos metálicos. Además, la presencia de los átomos de azufre, un átomo de electronegatividad media, posibilita que haya interacciones intermoleculares.

Entre los distintos tipos de ditiolatos se encuentran las sales del ácido ditiocarbónico [(RO)C(=S)SH], más conocidas como xantatos (término introducido por Zeise en 1815 y derivado del griego xanthos, debido al color amarillo de los xantatos de metales pesados).<sup>9</sup> La variedad de estos ligandos es muy amplia por los diferentes grupos R que pueden contener.

Los complejos  $[M(S_2COEt)_2]$  ( $M = Zn, Ni$ ) han sido utilizados ampliamente como productos de partida para preparar aductos con numerosos ligandos. El derivado  $[Zn(S_2COEt)_2]_x$  tiene una estructura compleja, ya que es un polímero donde el zinc se encuentra en un entorno tetraédrico con los ligandos etilxantato actuando de puente, de modo que cada uno de los átomos de S alrededor del centro metálico pertenece a diferente ligando xantato.<sup>10</sup> El complejo  $[Ni(S_2COEt)_2]$  presenta una coordinación planocuadrada en torno al átomo metálico<sup>11</sup>, con los ligandos xantato en forma de quelato. En la figura 1 se muestra esquemáticamente la estructura de estos complejos.

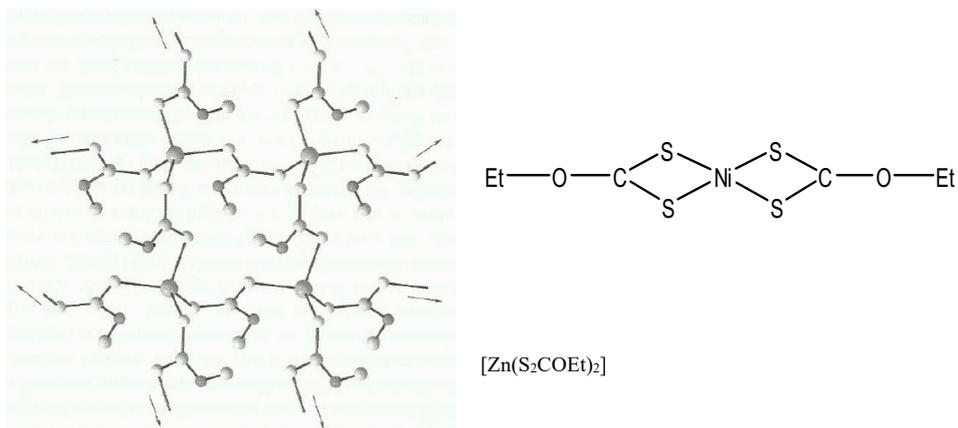


Figura 1. Esquema de las estructuras de  $[M(S_2COEt)_2]$  ( $M = Zn, Ni$ )

En este trabajo se ha ensayado la reactividad de  $[M(S_2COEt)_2]$  ( $M = Zn, Ni$ ) con algunos ligandos N-dadores, concretamente 4-dimetilaminopyridina, 1,10-fenentrolina y 2-Cl-6-hidroxipiridina. La caracterización de los productos obtenidos se ha realizado mediante técnicas espectroscópicas (IR, NMR) y se ha determinado su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal, en los casos en que ha sido posible. Se ha hecho especial hincapié en la búsqueda de interacciones que pudieran dar lugar a asociaciones supramoleculares.

## 2-. OBJETIVOS

En este TFG se pretende alcanzar los siguientes objetivos científicos:

- Preparar nuevos complejos de cinc y níquel con ligandos xantato y ligandos N-dadores.
- Caracterizar espectroscópicamente (IR, RMN) los complejos preparados.
- Determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X de los compuestos de los que se obtengan cristales adecuados.
- Estudiar las posibles interacciones intermoleculares que pudieran estar presentes en estado sólido.

Por otro lado, la realización del trabajo ha supuesto la “inmersión” en un laboratorio de investigación, donde, además de realizar el trabajo de síntesis y caracterización asignado, se comparte el día a día con otros estudiantes de distintos niveles (TFG, TFM, doctorado) y se participa en la organización de tareas comunes.

Finalmente, la redacción de la memoria permite alcanzar otro de los objetivos, que es revisar la bibliografía relacionada con el trabajo y presentar y discutir los resultados obtenidos para ser comunicados a una audiencia.

### 3-. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

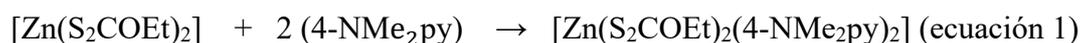
#### 3.1.-Reacción de $[Zn(S_2COEt)_2]$ con 4-NMe<sub>2</sub>py

Una disolución de  $[Zn(S_2COEt)_2]$  en acetona se hizo reaccionar con el ligando 4-(dimetil)aminopiridina, 4-NMe<sub>2</sub>py, en proporción 1:1 durante cinco horas a temperatura ambiente. De esa reacción se obtiene un sólido blanquecino cuyo espectro de IR muestra bandas debidas tanto al ligando xantato como a 4-NMe<sub>2</sub>py.

Las bandas a 1197 y 1167 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a la tensión asimétrica de C-O-C del ligando xantato. La bibliografía recoge que, para la coordinación monodentada del ligando xantato, esas bandas aparecen a valores comprendidos entre 1180-1190 cm<sup>-1</sup>, mientras que esa misma vibración se desplaza a 1200-1250 cm<sup>-1</sup> cuando el xantato se coordina como ligando quelato.<sup>12</sup> En este sentido, en el nuestro caso, el espectro de IR no permite asignar inequívocamente el tipo de coordinación del ligando xantato. Las bandas a 1614, 1536, 1439 y 810 cm<sup>-1</sup> son debidas al ligando 4-NMe<sub>2</sub>py.

También se registró el espectro de <sup>1</sup>H RMN a temperatura ambiente, que muestra dos cuartetos parcialmente solapados a 4.63 y 4.61 ppm y dos tripletes también solapados a 1.37 y 1.36 ppm. Estas señales son debidas al grupo etilo del xantato, lo que indica la presencia de dos ligandos xantato no equivalentes. También aparecen señales a 8.19-8.30 ppm y 6.47-6.58 ppm de los hidrógenos del anillo aromático del ligando. Pero adicionalmente, también aparecen un triplete a 1.41 ppm y un cuartete a 4.45 ppm, que son señales producidas por el grupo etilo del complejo  $[Zn(S_2COEt)_2]$ , por lo que en disolución tenemos una mezcla de productos. Por si se tratara de un equilibrio dinámico en disolución se midió el RMN a baja temperatura (223 K, 248 K, 273 K), pero el espectro resultante fue el mismo en todos los casos, con las señales de las dos especies. Por ello, se puede concluir que  $[Zn(S_2COEt)_2]$  está presente como una impureza adicional.

Se obtuvieron monocristales del sólido, aptos para su estudio por difracción de rayos X, lo que permitió identificar al producto mayoritario de la mezcla como  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  (**1**). Puesto que la reacción se hizo en proporción 1:1 no había suficiente ligando y quedó  $[Zn(S_2COEt)_2]$  sin reaccionar, que es lo que originó las señales adicionales en el RMN. La reacción se repitió de nuevo, ahora con las cantidades estequiométricas, y se obtuvo el derivado  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  (**1**) ya puro y con buen rendimiento (ecuación 1).



La estructura de  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  (**1**) se muestra en la figura 2, la información de la toma de datos y parámetros cristalográficos se recoge en la tabla A-1 del anexo y los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 1.

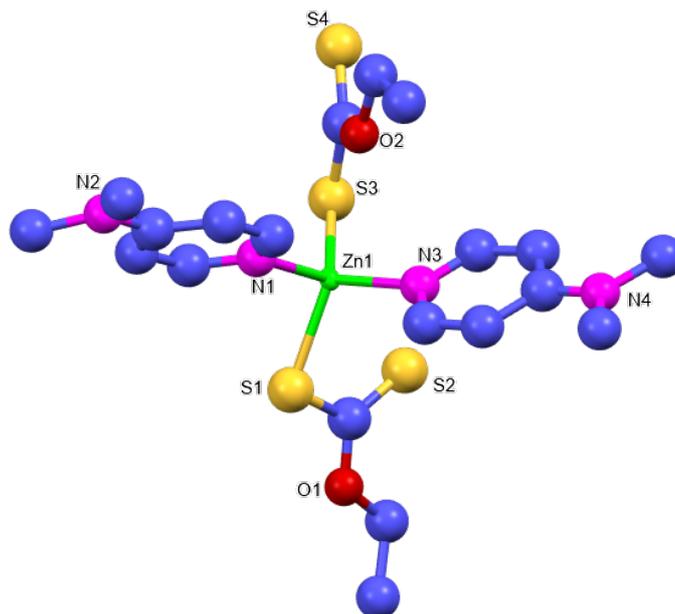


Figura 2. Estructura del complejo  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})_2]$  (1)

El complejo es mononuclear y su entorno de coordinación, formado por dos ligandos 4-NMe<sub>2</sub>py y dos ligandos xantato, unidos de forma monodentada, es tetraédrico distorsionado. Las distancias de enlace Zn–N son muy similares entre sí, al igual que lo son las dos distancias Zn–S. Esas distancias están dentro del rango que se recoge en la bibliografía. Los grupos xantato están dispuestos de modo que la distancias entre el átomo de S no coordinado y el centro metálico son muy diferentes (3.346 y 4.789 Å). Los ángulos de torsión Zn1–S1–C1–S2 y Zn1–S3–C4–S2 son, respectivamente, 14,0 y 171.2 °. Por su parte, los planos de los anillos aromáticos del ligando forman entre sí un ángulo de 51,1 °. Como el xantato se une al metal únicamente a través de uno de los átomos de S, los átomos S2 y S4 podrían participar en interacciones intermoleculares. No obstante, dada la geometría de los grupos xantato, únicamente S2 lo hace. Efectivamente, el átomo S2 establece débiles interacciones con átomos de H del ligando xantato de otra molécula (S2... H17 = 2.845 Å, S2... H20 = 2.890 Å). La figura 3 muestra el empaquetamiento del complejo, donde se han representado únicamente las interacciones S–H de 2,84 Å, que son las más cortas.

Tabla 1: Distancias y ángulos seleccionados del complejo  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})_2]$  (1)

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Zn(1)-N(3)	2.0238(10)	N(3)-Zn(1)-N(1)	105.20(4)
Zn(1)-N(1)	2.0566(10)	N(1)-Zn(1)-S(1)	95.52(3)
Zn(1)-S(3)	2.3023(3)	N(3)-Zn(1)-S(1)	108.28(3)
Zn(1)-S(1)	2.3324(4)	N(3)-Zn(1)-S(3)	113.14(3)
		N(1)-Zn(1)-S(3)	112.30(3)
		S(3)-Zn(1)-S(1)	120.206(13)
		C(1)-S(1)-Zn(1)	102.42(4)
		C(4)-S(3)-Zn(1)	102.56(4)

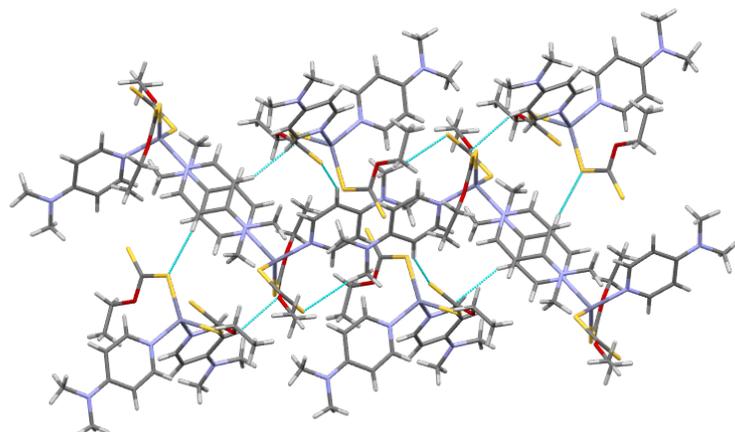


Figura 3. Empaquetamiento del complejo  $Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2$  (1)

### 3.2.- Reacción de $[Ni(S_2COEt)_2]$ con 4-NMe<sub>2</sub>py

Una disolución de  $Ni(Xant)_2$  en acetona se hizo reaccionar (ecuación 2) con el ligando 4-(dimetil)aminopiridina en proporción 1:2 durante cinco horas a temperatura ambiente. El producto que se obtiene de esta reacción es  $[Ni(4-NMe_2py)(Xant)_2]$  (2), que es un sólido de color verde esmeralda.



El espectro IR de **2** muestra bandas intensas a 1221 y 1180  $cm^{-1}$  correspondientes a  $\nu(C-O-C)_{asim}$  de xantato. La banda a 1221  $cm^{-1}$  es compatible con una coordinación de tipo quelato. Las bandas a 1608, 1553, 1439 y 803  $cm^{-1}$  son debidas al ligando 4-NMe<sub>2</sub>py.

Se ha determinado la estructura cristalina de **2** por difracción de rayos X. La estructura se muestra en la figura 4, la información relativa a la toma de datos se recoge en la tabla A-2 del anexo. Los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 2.

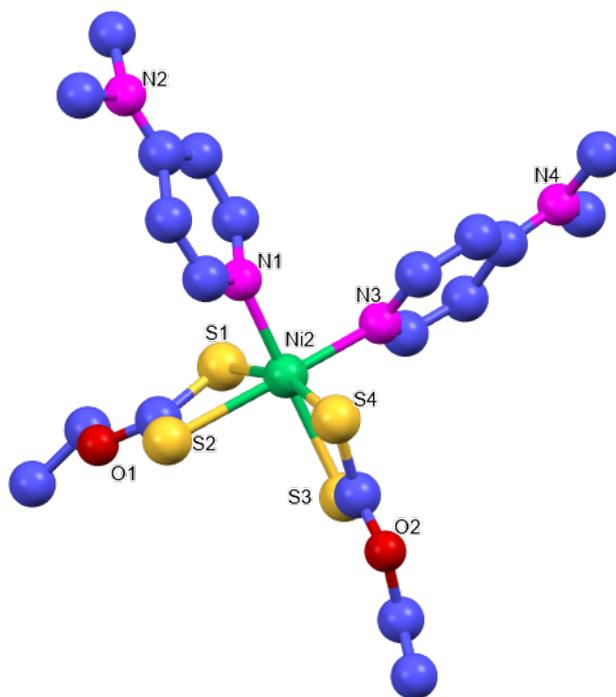


Figura 4. Estructura del complejo  $[Ni(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  (2)

El complejo **2** presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, formado por dos ligandos 4-NMe<sub>2</sub>py y dos ligandos xantato, coordinados de manera quelato, como se anticipaba por su espectro de IR. Los dos ligandos piridínicos están en una disposición cis, posiblemente porque su pequeño tamaño lo permite. Las distancias Ni–S presentan una muy ligera asimetría en el caso de uno de los ligandos xantato, pero dentro de los valores habituales, mientras que en el otro son prácticamente idénticas. Estas distancias son más largas que las que se encuentra en el producto de partida, donde los enlaces Ni–S tienen valores del orden de 2.2 Å.<sup>13</sup> El ángulo que forman los planos S1–Ni–S2 y S3–Ni–S4 es 70,1 ° y el de los planos de los dos anillos piridínicos es 68,5 °.

Estas dos reacciones muestran que el comportamiento de Zn(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> es diferente al de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> frente al ligando 4-NMe<sub>2</sub>py, ya que la coordinación del ligando xantato en el primer caso es monodentada y en el segundo es quelato. La explicación de esta diferencia podría relacionarse con la mayor tendencia del Zn a formar complejos tetraédricos frente al Ni.

Tabla 2: Distancias y ángulos seleccionados del complejo [Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>(4-NMe<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (**2**)

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni(1)-N(1)	2.068(4)	N(1)-Ni-N(3)	92.36(18)
Ni(1)-N(3)	2.061(5)	N(3)-Ni-S(4)	96.18(14)
Ni(1)-S(4)	2.4063(14)	N(1)-Ni-S(1)	93.88(13)
Ni(1)-S(1)	2.4660(14)	S(1)-Ni-S(2)	72.87(5)
Ni(1)-S(2)	2.4594(14)	S(4)-Ni-S(3)	73.40(5)
Ni(1)-S(3)	2.5001(15)	S(2)-Ni-S(3)	87.71(5)
		N(1)-Ni-S(3)	170.34(13)
		S(4)-Ni-S(1)	164.06(5)
		N(3)-Ni-S(2)	167.36(13)
		S(4)-Ni-S(2)	95.19(5)
		S(1)-Ni-S(3)	95.15(5)

La figura 5 muestra el empaquetamiento del complejo **2**.

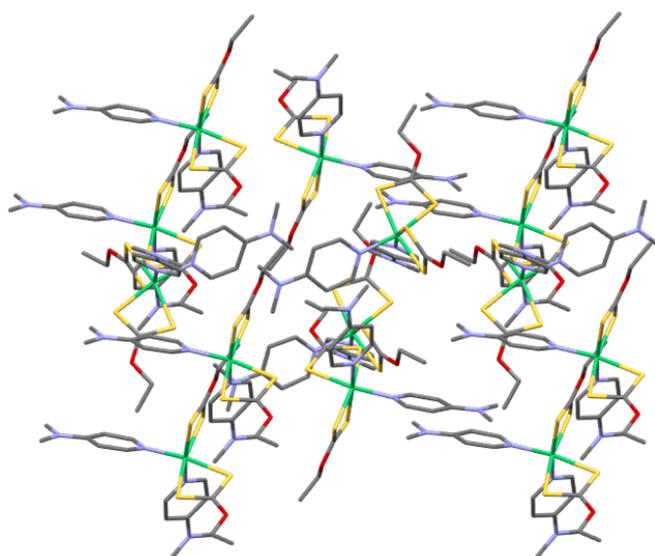


Figura 5. Empaquetamiento del complejo [Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>(4-NMe<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (**2**)

### 3.3.- Reacción de $\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ con 1,10-fenantrolina (phen)

El ligando 1,10-fenantrolina es muy versátil. En la bibliografía se recoge algunos ejemplos de aductos de xantatos metálicos con el ligando fenantrolina. Entre ellos está  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_2\text{phen}]$  que tiene dos polimorfos. En uno de los polimorfos ambos ligandos xantato son quelatos y en el otro polimorfo uno de los xantatos es monodentado y el otro es quelato.<sup>14</sup> El polimorfismo es un fenómeno ampliamente conocido y estudiado y que consiste en que una sustancia puede presentarse con estructuras diferentes. El polimorfismo es un reflejo de la forma en la que los compuestos buscan alcanzar un mínimo de energía libre e implica que la diferencia en energía entre dos polimorfos debe ser pequeña.<sup>15</sup>

Hemos llevado a cabo la reacción entre  $\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  y phen en proporción 1:1 con el fin de obtener el aducto y determinar qué tipo de coordinación presenta el xantato. La reacción se llevó a cabo en acetona en proporción 1:1. El producto resultó ser insoluble en acetona, por lo que se aisló por filtración. El espectro IR muestra bandas a 1178, 1105, 1034  $\text{cm}^{-1}$ , atribuibles al xantato, y a 1582, 1516, 1423, 847 y 723  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas características de phen. Las bandas del IR parecen sugerir que la coordinación del xantato es monodentada. También aparece una banda intensa a 331  $\text{cm}^{-1}$ .

Dada la baja solubilidad del sólido se intentó obtener cristales directamente a partir de los reactivos. Para ello, en un tubo de ensayo se disolvió xantato de zinc en cloroformo, se añadió cuidadosamente una interfase de diclorometano y a continuación el ligando phen disuelto en 1,2-dicloroetano. Tras varios intentos se obtuvieron unos cristales en el tubo, observando que había algunos de ellos de color rosa claro y otros eran incoloros. Se separaron manualmente los cristales por su color y no se observó diferencia en el IR de unos cristales incoloros y los rosas, pero sí que había diferencias con el IR del producto obtenido en acetona. Por ello, la reacción se repitió utilizando diclorometano como disolvente, dando lugar a un sólido cuyo IR es igual que el de los cristales obtenidos.

La resolución de la estructura cristalina de los cristales rosas reveló que el producto era  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{ZnCl}_4]$  (**3**), que cristaliza con una molécula de cloroformo y otra de 1,2-dicloroetano, se dan varios hechos en esta reacción. Por un lado, los ligandos S-dadores han sido completamente desplazados de la esfera de coordinación del cinc y han sido sustituidos por ligandos phen para formar el catión  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$ . Ello ha hecho que el índice de coordinación pase de 4 a 6. Por otro lado, se ha producido la coordinación de  $\text{Cl}^-$  a cinc, para dar los aniones tetraédricos  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , que son los responsables de la banda intensa  $\nu(\text{Zn}-\text{Cl})$  a 331  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de IR.

El hecho de que la fenantrolina pueda desplazar a otros ligandos se ha observado en otras ocasiones y en las bases de datos cristalográficas, como CCDC (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>) se recogen numerosos compuestos en los que el catión es  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ , con M = metal de transición. Los átomos dadores de N ocupan posiciones geoméricamente ideales para producir quelación y la rigidez del ligando impide la disociación secuencial de la fenantrolina una vez coordinada, lo que supone cierta ventaja entrópica con respecto a otros ligandos más flexibles.<sup>16, 17</sup>

La formación de  $ZnCl_4^{2-}$  es posible si, o bien el disolvente ha reaccionado aportando los iones  $Cl^-$  o lo han hecho pequeñas cantidades de  $HCl$  que pudieran estar presentes en el disolvente. Esta segunda posibilidad la descartamos porque el diclorometano utilizado es de alta pureza. En todo caso, la reacción se repitió utilizando diclorometano tratado previamente con  $Na_2CO_3$ , con el fin de eliminar la acidez que pudiera estar presente y se obtuvo el mismo producto. Otro ensayo llevado a cabo fue tratar de crecer cristales del complejo en las condiciones descritas en presencia y ausencia de luz. Se observó que los cristales crecieron más rápidamente en presencia de luz solar, lo que indica que la radiación facilita la reacción.

La bibliografía recoge casos de activación de estos enlaces mediante complejos que contienen ligandos P- o N- dadores, entre otros, pero son muchos menos los casos en que interviene ligandos S-dadores.<sup>18-23</sup>

Por tanto, lo más factible es que se ha producido la ruptura de enlaces C-Cl del diclorometano, facilitado por la presencia de los ligandos y por la luz solar. El mecanismo de esta reacción es incierto y necesita que sea analizado y estudiado con mayor detenimiento (ecuación 3).



Se determinó la estructura cristalina de los cristales de color rosa. La estructura del catión de  $[Zn(phen)_3][ZnCl_4] \cdot CHCl_3 \cdot C_2H_4Cl_2$  (**3**) se muestra en la figura 6 y la información relativa a la toma de datos se recoge en la tabla A-3 del anexo. Los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 3.

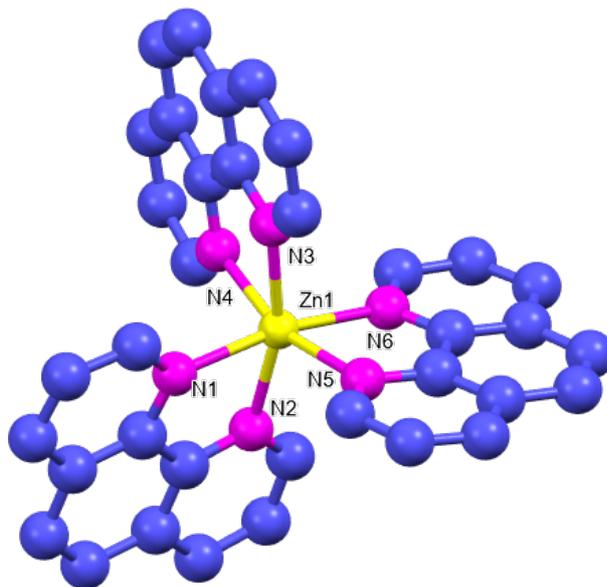


Figura 6. Estructura del catión  $[Zn(phen)_3]^{2+}$

La esfera de coordinación está formada por 3 ligandos phen quelatos y presenta una distorsión significativa con respecto a la geometría octaédrica precisamente por la quelación. Todas las distancias Zn-N son similares entre sí y similares también a los casos de estructuras que tienen ese mismo catión en la bibliografía.<sup>24, 25</sup>

En la figura 7 se muestra el empaquetamiento del complejo **3**. Se observa que la disposición de los cationes y aniones en la red deja grandes huecos, donde se alojan las moléculas de disolvente. Se han establecido interacciones débiles entre átomo de Cl y átomos de H, de las que la distancia más corta es 2,645 Å. También existen interacciones muy débiles entre átomos

de Cl del anión y átomos de Cl del disolvente de 3.390 Å, que podrían interpretarse como interacciones de halógeno muy débiles.

Tabla 3: Distancias y ángulos seleccionados del catión  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$  (**3**)

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
N(1)-Zn(1)	2.177(5)	N(5)-Zn(1)-N(4)	162.66(17)
N(2)-Zn(1)	2.155(4)	N(5)-Zn(1)-N(2)	98.83(17)
N(3)-Zn(1)	2.195(4)	N(4)-Zn(1)-N(2)	94.84(16)
N(4)-Zn(1)	2.146(5)	N(5)-Zn(1)-N(1)	98.13(17)
N(5)-Zn(1)	2.134(5)	N(4)-Zn(1)-N(1)	95.22(17)
N(6)-Zn(1)	2.180(4)	N(2)-Zn(1)-N(1)	77.37(17)
		N(5)-Zn(1)-N(6)	77.32(17)
		N(4)-Zn(1)-N(6)	91.35(17)
		N(2)-Zn(1)-N(6)	93.30(16)
		N(1)-Zn(1)-N(6)	168.99(17)
		N(5)-Zn(1)-N(3)	92.04(17)
		N(4)-Zn(1)-N(3)	76.89(17)
		N(2)-Zn(1)-N(3)	164.34(17)

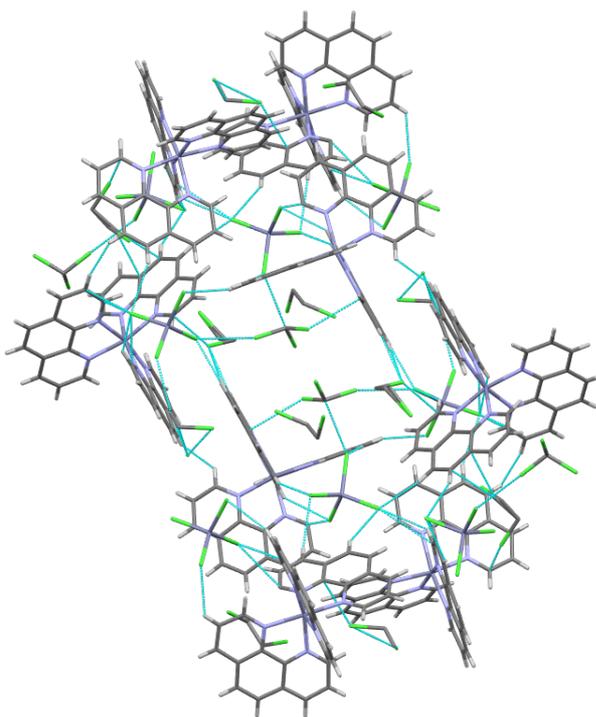


Figura 7. Empaquetamiento del complejo  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (**3**)

También se ha determinado la estructura de los cristales blancos. Los datos no eran demasiado buenos, pero sí han servido para constatar que tanto los cristales rosas como los cristales incoloros responden a la misma estequiometría y que la diferencia entre ellos en cuanto a su composición está en el disolvente con el que cristalizan, por lo que podría considerarse que presentan solvatocromismo.<sup>26</sup>

Tabla 3: Distancias y ángulos seleccionados del catión  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$

### 3.4.- Reacción de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ con 1,10-fenantrolina

Se ha llevado a cabo la reacción (ecuación 4) entre  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  y phen, tanto en acetona como en diclorometano.

La reacción en acetona tuvo lugar en proporción 1:1 durante 24 horas a temperatura ambiente. El producto que se obtiene de esta reacción es  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$  (**4**).



El IR de **4** presenta bandas de xantato a 1189, 1120 y 1030  $\text{cm}^{-1}$  y a 1586, 1504, 1421, 851 y 737  $\text{cm}^{-1}$  las bandas características de phen.

El complejo **4** es insoluble en acetona, pero sí se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , lo que permitió obtener cristales por difusión de hexano sobre una disolución del complejo en diclorometano. Se determinó su estructura cristalina, que se muestra en la figura 8. La información relativa a la toma de datos se recoge en la tabla A-4 del anexo. Los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 4.

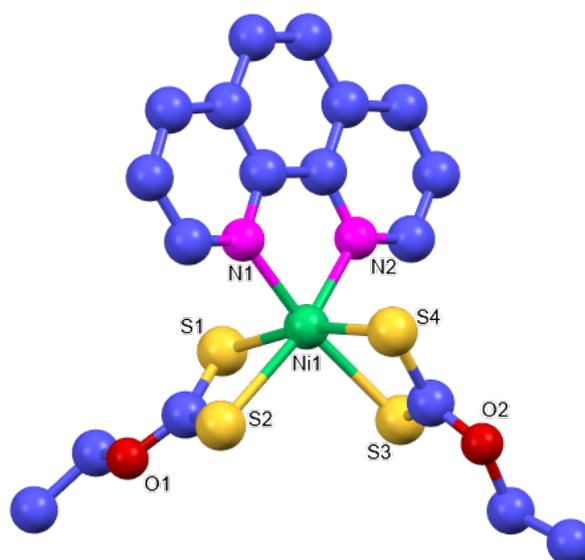


Figura 8. Estructura cristalina de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$  (**4**)

El entorno del complejo mononuclear está constituido por dos ligandos xantato y un ligando phen, todos unidos de forma quelato. Los ligandos xantato están unidos de una forma simétrica, con distancias Ni-S muy similares. El ángulo formado por los planos de los ligando xantato, S(1)–C1–S(2) y S(3)–C4–S(4) es 79,4°. El plano de la fenantrolina forma ángulos de 85,0° y 72,8° con los planos de los xantatos. Las distancias Ni-N son similares entre sí, al igual que lo son las distancias de Ni-S.

La estructura de este compuesto se conoce para el aducto con 3 moléculas de agua  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Las moléculas de agua están atrapadas en los canales formando fuertes enlaces de hidrógeno y su eliminación acarrea la ruptura de la estructura.<sup>27</sup> En nuestro caso, la molécula cristaliza sin disolvente, por lo que su empaquetamiento (figura 9) presenta huecos de tamaño considerable. La disposición de los ligandos xantato permite que haya interacciones intermoleculares O-H con distancias tan cortas como 2,551 Å.

Tabla 4: Distancias y ángulos seleccionados del complejo  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$  (4)

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
N(1)-Ni(1)	2.0753(13)	N(2)-Ni(1)-N(1)	80.33(5)
N(2)-Ni(1)	2.0684(13)	N(2)-Ni(1)-S(4)	97.47(4)
Ni(1)-S(4)	2.4250(4)	N(1)-Ni(1)-S(4)	94.85(4)
Ni(1)-S(3)	2.4365(4)	N(2)-Ni(1)-S(3)	97.02(4)
Ni(1)-S(1)	2.4458(4)	N(1)-Ni(1)-S(3)	168.18(4)
Ni(1)-S(2)	2.4540(4)	S(4)-Ni(1)-S(3)	73.979(14)
		N(2)-Ni(1)-S(1)	91.85(4)
		N(1)-Ni(1)-S(1)	94.81(4)
		S(4)-Ni(1)-S(1)	167.572(15)
		S(3)-Ni(1)-S(1)	96.796(15)
		N(2)-Ni(1)-S(2)	164.41(4)
		N(1)-Ni(1)-S(2)	95.23(4)
		S(4)-Ni(1)-S(2)	97.795(14)
		S(3)-Ni(1)-S(2)	90.210(14)
		S(1)-Ni(1)-S(2)	73.536(14)

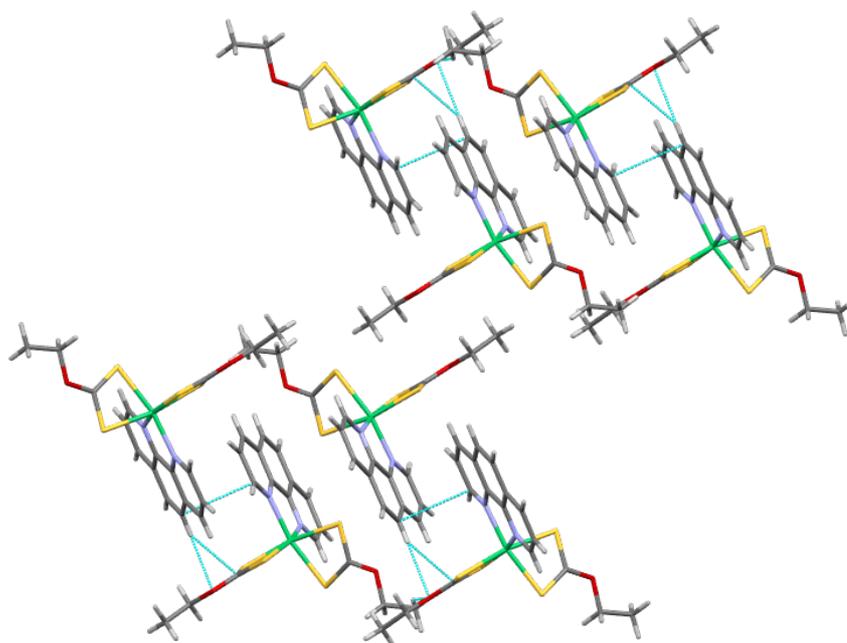
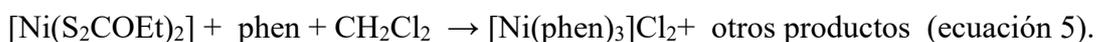


Figura 9. Empaquetamiento del complejo  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$

También llevamos a cabo la reacción utilizando diclorometano como disolvente. Una disolución de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  en diclorometano, previamente tratado con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se hizo reaccionar (ecuación 5) con el ligando 1,10-fenantrolina en proporción 1:1 durante 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido cuyo espectro IR contenía bandas atribuibles tanto al ligando xantato como a la fenantrolina. La comparación con el espectro del producto de partida  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  hace pensar que pueda ser una mezcla.

Se obtuvieron monocristales *in situ* por el procedimiento ya descrito disolviendo los reactivos en cloroformo y dicloroetano, respectivamente, con una interfase de diclorometano. Los cristales, de color rosa, corresponden a  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CHCl}_3$  (5).



El color y aspecto de los cristales es muy parecido al del complejo **3**. Y de nuevo se ha producido la activación en condiciones suaves de los enlaces C–Cl del CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aunque, en esta ocasión, los fragmentos Cl<sup>-</sup> se incorporan como contraiones.

La estructura de [Ni(phen)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**5**) se muestra en la figura 10 y la información relativa a la toma de datos se recoge en la tabla A-5 del anexo. Los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 5.

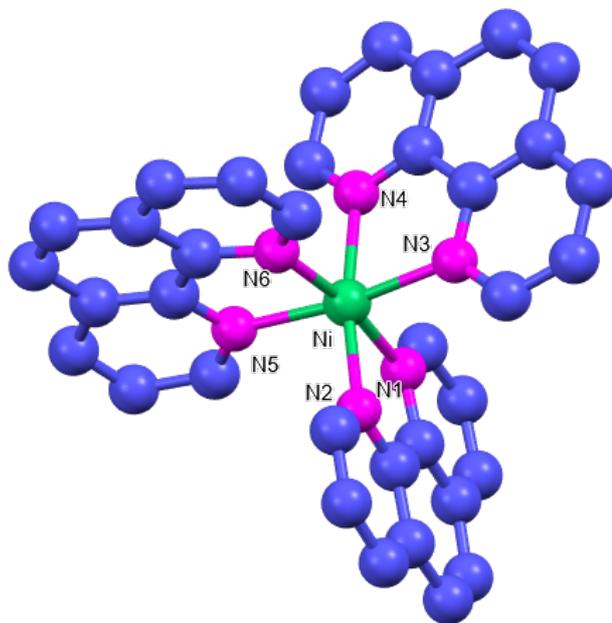


Figura 10. Estructura cristalina del catión [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

El complejo tiene una esfera de coordinación formada por tres ligandos phen quelato, con una geometría octaédrica distorsionada. Las distancias Ni–N, son muy similares entre ellas. Los ángulos formados por los planos de los ligandos entre sí tienen valores entre 82,5 y 83,4 °.

El empaquetamiento del complejo **5** se muestra en la figura 11. Se establecen interacciones débiles entre átomos de halógeno, principalmente del anión Cl<sup>-</sup>, y átomos de hidrógeno, que contribuyen a la estabilidad del complejo.<sup>28</sup>

Tabla 5: Distancias y ángulos seleccionados del complejo [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni–N(3)	2.084(5)	N(3)–Ni–N(2)	92.94(19)
Ni–N(2)	2.073(5)	N(3)–Ni–N(5)	171.98(13)
Ni–N(5)	2.086(5)	N(2)–Ni–N(5)	93.9(2)
Ni–N(1)	2.097(5)	N(3)–Ni–N(1)	93.01(19)
Ni–N(6)	2.080(5)	N(2)–Ni–N(1)	79.63(11)
Ni–N(4)	2.137(5)	N(5)–Ni–N(1)	92.28(19)
		N(3)–Ni–N(6)	95.31(19)
		N(2)–Ni–N(6)	95.3(2)
		N(5)–Ni–N(6)	79.95(19)
		N(1)–Ni–N(6)	170.5(2)

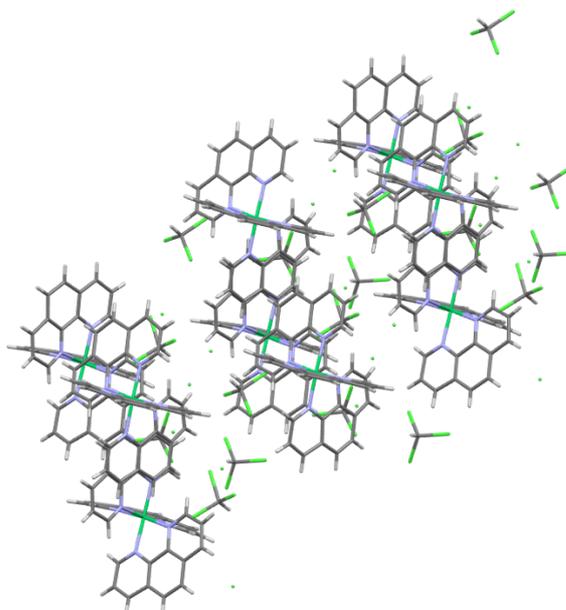


Figura 11. Empaquetamiento del complejo  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CHCl}_3$  (**5**)

### 3.5.- Reacción de $[\text{M}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ) con el ligando 2-Cl-6-OHpy

Se han ensayado las reacciones de  $[\text{M}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ) con el ligando 2-Cl-6-OHpy. Las reacciones se llevaron a cabo en acetona y en proporción 1:1, como se recoge en la ecuación 6.



Para esta reacción, proponemos que el producto que se obtiene es  $[\text{Zn}(2\text{-Cl-6-OHpy})(\text{Xant})_2]$  (**6**), únicamente en base a su espectro de IR. El espectro IR de **6** muestra a bandas tanto del ligando 2-Cl-6-OHpy a 1600, 1461 y 1364  $\text{cm}^{-1}$  como de xantato, a 1203 y 1119  $\text{cm}^{-1}$ . No se pudieron obtener cristales para determinar la estructura.

En las mismas condiciones, se intentó llevar a cabo la reacción entre  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  y el ligando 2-Cl-6-OHpy. No obstante, se recuperó el complejo de partida inalterado, por lo que ambas especies no reaccionan.

## 4-. CONCLUSIONES

La reacción entre  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  o  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  con algunos ligandos N-dadores ha permitido preparar aductos en los que se muestran diferentes modos de coordinación del ligando xantato.

Se han preparado los complejos  $[\text{M}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ). En el complejo de Zn los ligandos xantato se coordinan de forma monodentada, dando un complejo de entorno tetraédrico. En el complejo de Ni los ligandos xantato se coordinan de forma quelato y el entorno de coordinación es octaédrico, ya que se incorporan dos ligandos monodentados 4-NMe<sub>2</sub>py. La diferente configuración del derivado de cinc con respecto al de níquel se puede relacionar con la mayor tendencia del cinc a presentar entornos de coordinación tetraédricos.

Cuando la reacción entre  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  con 1,10-fenantrolina se lleva a cabo en acetona como disolvente se obtiene el aducto octaédrico  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$ . El níquel está en un entorno octaédrico.

La reacción de  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  con 1,10-fenantrolina en presencia de disolventes clorados da lugar a la formación de  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . En esta reacción los ligandos xantato son completamente desplazados por ligandos fenantrolina y además el disolvente se comporta como un reactivo, puesto que la activación de enlaces C-Cl permite la formación del anión  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ .

La reacción de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$  con 1,10-fenantrolina en presencia de disolventes clorados da lugar a la formación de  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ . También en este caso los ligandos xantato son completamente desplazados por ligandos fenantrolina y el disolvente genera iones  $\text{Cl}^-$ , que son los contraiones que neutralizan la carga catiónica de  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ .

## **5-. PARTE EXPERIMENTAL**

### **Técnicas generales e instrumentación**

Todas las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente, al aire y utilizando disolventes y reactivos comerciales tal como fueron recibidos.

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum One que cubre un rango de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Todas las muestras se han medido en sólido mediante el dispositivo ATR. Los espectros de IR obtenidos presentan suficientes bandas en zonas del espectro como para poder asignar de manera cualitativa absorciones que permiten identificar la presencia de determinados grupos funcionales.

Los espectros de RMN se ha registrado en un aparato BRUKER 400 MHz disolviendo las muestras en cloroformo deuterado. No se han podido medir los espectros de RMN de todos los productos debido a su poca solubilidad.

La toma de datos para la determinación estructural por difracción de rayos X, se ha llevado a cabo utilizando un difractómetro Bruker Smart Apex CCD, equipado con un monocromador de grafito para la radiación Mo- $K\alpha$  y con un equipo de bajas temperaturas para trabajar a 100 K.

### **5.1.-Preparación de los productos de partida**

#### **5.1.1.-Preparación de $\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2$**

Se disuelven 2,128 g (15,600 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$  en 15 ml de agua, por otro lado, se disuelven 4,968 g (31,000 mmol) de  $\text{K}(\text{S}_2\text{COEt})$  en 3 ml de acetona. Se mezcla todo y se deja en agitación durante 20 minutos. Aparece un precipitado, se filtra, se lava con isopropanol y se seca con hexano. Se obtiene un sólido amarillo claro con un peso de 4,6 g (rendimiento: 98 %).

#### **5.1.2.-Preparación de $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$**

Se disuelven 2,603 g (11,000 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 15 ml de agua, por otro lado, se disuelven 3,510 g (21,900 mmol) de  $\text{K}(\text{S}_2\text{COEt})$  en 3 ml de acetona. Se mezcla todo y se deja en agitación durante 20 minutos. Aparece un precipitado, se filtra, se lava con isopropanol y se seca con hexano. Se obtiene un sólido marrón oscuro con un peso de 1,93 g (rendimiento: 73 %).

## 5.2.-Reacciones de $M(S_2COEt)_2$ ( $M = Zn, Ni$ ) con ligandos N-dadores

### 5.2.1.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 4-dimetilaminopiridina

Se disuelven 0,100 g (0,330 mmol) de  $Zn(S_2COEt)_2$  y 0,080 (0,665 mmol) g de 4-dimetilaminopiridina en 10 ml de acetona. Se deja la mezcla en agitación durante cuatro horas. Se evapora el disolvente y se obtiene un residuo aceitoso que se trata con isopropanol para obtener un sólido que se filtra y se seca con hexano. Se identifica como  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  (**1**). Rendimiento: 72 %.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 1614(s), 1536(s), 1385(w), 1197(s), 1167(s), 1040(s), 1013(s), 810(s), 447(w).

### 5.2.2.-Reacción de $Ni(S_2COEt)_2$ con 4-dimetilaminopiridina

Se disuelven 0,100 g (0,333 mmol) de  $Ni(S_2COEt)_2$  y 0,08 g (0,665 mmol) de 4-dimetilaminopiridina en 10 ml de acetona. Se pone la mezcla en agitación durante cuatro horas. Aparece un precipitado que se filtra directamente. Se identifica como  $[Ni(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)_2]$  (**2**). Rendimiento: 61 %.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 1608(s), 1533(s), 1439(w), 1386(w), 1180(s), 1118(s), 1038(s), 1008(s), 803(s), 527(w), 447(w).

### 5.2.3.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina (en acetona)

Se disuelven 0,150 g (0,494 mmol) de  $Zn(S_2COEt)_2$  y 0,098 g de 1,10-fenantrolina en 10 ml de acetona. La mezcla se deja agitando durante 24 horas. Se forma un precipitado que se filtra directamente, se lava con un poco de acetona y se deja secar. Rendimiento 63%

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 1516(w), 1423(s), 1178(w/s), 1105(w/s), 1034(s), 847(s), 723(s), 643(w), 331(w).

### 5.2.4.-Reacción de $Zn(S_2COEt)_2$ con 1,10-fenantrolina (en diclorometano)

Se disuelven 0,150 g (0,494 mmol) de  $Zn(S_2COEt)_2$  y 0,098 g de 1,10-fenantrolina en 10 ml de diclorometano. La mezcla se deja agitando durante 24 horas. Se filtra la pequeña cantidad de sólido blanco que aparece en suspensión (por su espectro de IR se identifica como ligando fenantrolina) y la disolución restante se evapora a sequedad. El residuo se trata con isopropanol, para obtener un sólido que se filtra y se seca con hexano. Rendimiento 58%

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 1515(w), 1423(s), 1216(s), 1138(w), 1103(m/s), 1041(s), 850(s), 722(s).

Esta misma reacción se repitió, en condiciones similares, pero utilizando diclorometano previamente tratado con carbonato de sodio y protegiendo la disolución de la luz. Se obtuvo el mismo producto.

### **5.2.5-.Reacción de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> con 1,10-fenantrolina (en acetona)**

Se disuelven 0,150 g (0,499 mmol) de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> y 0,099 g de 1,10-fenantrolina en 10 ml de acetona. La mezcla se deja agitando durante 24 horas, tras lo cual se filtra directamente el sólido formado. Rendimiento 62%

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 1424(w), 1189(s), 1120(s), 1030(s), 842(w/s), 723(w/s).

### **5.2.6-.Reacción de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> con 1,10-fenantrolina (en diclorometano)**

Se disuelven 0,150 g (0,499 mmol) de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> y 0,099 g de 1,10-fenantrolina en 10 ml de diclorometano. La mezcla se deja agitando durante 24 horas. La disolución se evapora y el residuo obtenido se trata con isopropanol, se filtra y se seca con hexano. Rendimiento 66%.

El IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 1514(w), 1424(w/s), 1188(s), 1120(s), 1030(s), 842(w/s), 722(w/s).

### **5.2.7-.Reacción de Zn(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> con 2-cloro-6-hidroxipiridina**

Se disuelven 0,100 g (0,330 mmol) de Zn(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> y 0,043 g de 2-cloro-6-hidroxipiridina en 10 ml de acetona. Se deja la mezcla en agitación durante 24 horas. Se evapora directamente, el residuo sólido arrastra con muy poco isopropanol (porque se disuelve en él), se filtra y se seca con hexano. Rendimiento 41%

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 1461(d), 1203(s), 1119(w/s), 1031(s), 353(w).

### **5.2.8-.Reacción de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> con 2-cloro-6-hidroxipiridina**

Se disuelven 0,100 g (0,332 mmol) de Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> y 0,043 g de 2-cloro-6-hidroxipiridina en 10 ml de acetona. Se deja la mezcla en agitación durante 24 horas. Se evapora la disolución, el residuo sólido se lava con isopropanol y se seca con hexano. Rendimiento 47%.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 1366(w/s), 1251(s), 1114(s), 1021(s), 997(w/s), 856(w), 435(w), 379(s).

### 5.3.-Obtención de monocristales

Se han obtenido monocristales del complejo  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})_2]$  (**1**) mediante la lenta difusión de n-hexano, a temperatura ambiente, sobre una disolución del complejo **1** en acetona.

Monocristales del complejo  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})_2]$  (**2**) se obtuvieron mediante la lenta difusión de n-hexano, a temperatura ambiente, sobre una disolución del complejo **2** en diclorometano.

Los cristales del complejo  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (**3**) se obtuvieron de la manera que se indica a continuación. En un tubo de ensayo se introduce una disolución de etilxantato de zinc en cloroformo (aprox. 3 mL). Por otro lado, se prepara una disolución del ligando fenantrolina en dicloroetano. Cuidadosamente se deposita una pequeña cantidad de diclorometano sobre la fase de cloroformo y a continuación, también cuidadosamente, se deposita la fase de dicloroetano. Se deja que el sistema difunda lentamente y al cabo de 1 semana aproximadamente se observa que se han formado cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los cristales del complejo del complejo  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$  (**4**), se han obtenido por lenta difusión de n-hexano, a temperatura ambiente, sobre una disolución del complejo en diclorometano.

Los cristales del complejo  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{CHCl}_3$  (**5**) fueron obtenidos por el mismo procedimiento descrito para el complejo **3**: difusión lenta a temperatura ambiente de una disolución de fenantrolina en dicloroetano sobre una disolución de etilxantato de níquel en cloroformo, separados por una interfase de diclorometano.

### 5.4.-Resolución de las estructuras cristalinas

Los cristales seleccionados se colocaron en el extremo de una fibra de vidrio, en la cabeza de un goniómetro. El goniómetro se montó en el difractor Bruker D8 Venture, equipado con un monocromador de grafito para la radiación  $\text{Mo-K}\alpha$  y con un equipo de bajas temperaturas, que permite trabajar a 100 K bajo corriente de nitrógeno líquido. Los cristales se fijaron a la fibra de vidrio por congelación del aceite mineral que lo recubre y se tomaron los datos a 100 K.

La celdilla unidad se determinó a partir de un número variable de reflexiones, seleccionadas del conjunto de datos, tomados con una exposición de 10 segundos por imagen.

En todos los casos los datos se integraron utilizando el programa SAINT<sup>29</sup>. La corrección de absorción se llevó a cabo con el programa SADABS<sup>30</sup>. Se aplicaron

también correcciones de Lorentz y polarización. Las estructuras se resolvieron por métodos directos, y los átomos de la misma se localizaron en sucesivos refinados. A todos los átomos distintos de hidrógeno se asignaron parámetros de desplazamiento anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se añadieron en posiciones calculadas y se les asignaron parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico relacionados con los átomos de carbono a los que están unidos. La densidad electrónica residual se modeló como disolvente de cristalización. Las estructuras se refinaron utilizando el programa SHELXL-2018/3.<sup>31</sup>

## 6-. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Y. Cui, Y. Yue, G. Qian y B. Chen, *Chem. Rev.* **2012** 112 (2)
- 2.- S. Chaemchuen, N. A. Kabir, K. Zhou y F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 9304.
- 3.- a) A. Katsuhiko, *Supramolecular chemistry, fundamentals and applications*, Springer, **2009**.
- 4.- G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565.
- 5.- F. Meyer y H. Kozlowski, *Comprehensive Coordination Chemistry*, McCleverty y Meyer, Eds., Vol. 6, Pergamon Press (2004).
- 6.- S. J. Archibald, *Comprehensive Coordination Chemistry*, McCleverty y Meyer, Eds., Vol. 6, Pergamon Press (2004).
- 7.- G. Hogarth, *Progress in Inorganic Chemistry*, **53** (2005) 71.
- 8.- E. R. T. Tiekink y I. Haiduc, *Progress in Inorganic Chemistry*, **54** (2005) 127.
- 9.- W. C. Zeise, *Recueil de Memoires del' Acad. Roy. Des Sciences de Copenhagen, I* (1815) 1.
- 10.- T. Ikeda y H. Hagihara, *Acta Cryst.*, **21** (1966) 919.
- 11.- B. F. Hoskins y E. R. T. Tiekink, G. Winter, *Z. Kristallographie*, **172** (1995) 257.
- 12.- J. Zagal y J. A. Costamagna, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13** (1977) 411.
- 13.- B. F. Hoskins y E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, **172** (1985) 257.
- 14.- R. F. Klevtsova, L. A. Glinskaya, T. G. Leonova y S. V. Larionov, *Zh. Strukt. Khim.*, **42** (2001) 293.
- 15.- D. J. Szalda, D. H. Macartney y N. Sutin, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 3473.
- 16.- P. G. Sammes y G. Yahioğlu, *Chem. Soc. Rev.*, **23** (1994) 327.
- 17.- Q.-Y. Zhu y J. Dai, *Coord. Chem. Rev.*, **330** (2017) 95.
- 18.- J. K. Gong, T. B. Peters, P. E. Fanwick y C. P. Kubiak, *Organometallics*, **11** (1992) 1392.
- 19.- R. Pattacini, S. Jie y P. Braunstein, *Chem. Commun.*, (2009) 890.
- 20.- C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, S. Jiménez, M. Bordonaba y L. A. Oro, *Chem. – Eur. J.*, **13** (2007) 2044.
- 21.- A. Ghisolfi, F. Condello, C. Fliedel, V. Rosa y P. Braunstein, *Organometallics*, **34** (2015) 2255.

- 22.- K.-C. Chang, C.-J.Huang, Y.-H. Chang, Z.-H. Wu, T.-S. Kuo y H.-F. Hsu, *Inorg. Chem.*, **55** (2016) 566.
- 23.- J. A. López, K. Mereiter, M. Paneque, M. L. Poveda, O. Serrano, S. Trofimenko y E. Carmona, *Chem. Commun.* **37** (2006) 3921.
- 24.- E. Afanasenko, I. Seifullina, S. Shishkina, E. Martsinko, E. Chebanenko y V. Dyakonenko, *Polyhedron*, **187** (2020) 114625.
- 25.- A. M. Goforth, M. A. Tershansy, M. D. Smith, L. Peterson, Jr., Jy, W. J. I. DeBenedetti y H.-C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 603.
26. W.-Q. Mu, Q.-Y. Zhu, L.-S. You, X. Zhang, W. Luo, G.-Q. Bian y J. Dai, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 1330.
- 27.- R.-G. Xiong, C.-M. Liu, J.-L. Zuo, H.-Z. Li, X.-Z. You, H.-K. Fun y K. Sivakumar, *Polyhedron*, **16** (1997) 2315.
- 28.- M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold y John McMurtrie, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 681.
- 29.- SAINT V8.40B (Bruker AXS, 2016) in APEX3.
- 30.- SADABS 2016/2: L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick y D. Stalke, *J. Appl. Cryst.*, **48** (2015) 3.
- 31.- G. M. Sheldrick, SHELXL-2018/3 (2018).

## 7-. ANEXO

Table A-1. Crystal data and structure refinement for [Zn(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>(4-NMe<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (1)

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn
Formula weight	552.09
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 29.4536(9) Å    α = 90°. b = 11.2126(3) Å    β = 92.3250(10)°. c = 15.4804(5) Å    γ = 90°.
Volume	5108.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.436 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.312 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2304
Crystal size	0.24 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.944 to 28.305°.
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 39, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	65225
Independent reflections	6288 [R(int) = 0.0336]
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6288 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0601
R indices (all data)	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0606
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.401 and -0.442 e. Å <sup>-3</sup>

Table A-2. Crystal data and structure refinement for [Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>(4-NMe<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (**2**)

Empirical formula	$C_4 H_5 N_2 Ni O_3 S_2$
Formula weight	251.93
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P c
Unit cell dimensions	$a = 11.1093(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 12.4524(4) \text{ Å}$ $\beta = 92.3610(10)^\circ$ . $c = 18.4201(6) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2546.03(15) Å <sup>3</sup>
Z	12
Calculated density	1.972 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.743 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1524
Crystal size	0.18 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.975 to 28.297 °.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	69878
Independent reflections	12595 [R(int) = 0.0313]
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12595 / 2 / 559
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.561
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0602
R indices (all data)	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0622
Absolute structure parameter	0.467(10)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.225 e.Å <sup>-3</sup>

Table A-3. Crystal data and structure refinement for [Zn(phen)<sub>3</sub>][ZnCl<sub>4</sub>] (**3**)

Empirical formula	<i>C H N O S Zn</i>
Formula weight	175.91
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 19.0495(7) Å    α = 90°. b = 12.4319(4) Å    β = 91.1720(10)°. c = 35.6638(11) Å    γ = 90°.
Volume	8444.2(5) Å <sup>3</sup>
Z	63
Density (calculated)	12.179 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.323 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5355
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.956 to 28.348°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 25, -16 ≤ k ≤ 16, -43 ≤ l ≤ 47
Reflections collected	266855
Independent reflections	21024 [R(int) = 0.0628]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	21024 / 0 / 1004
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.883
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0878, wR2 = 0.2357
R indices (all data)	R1 = 0.0965, wR2 = 0.2441
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	6.083 and -4.447 e.Å <sup>-3</sup>

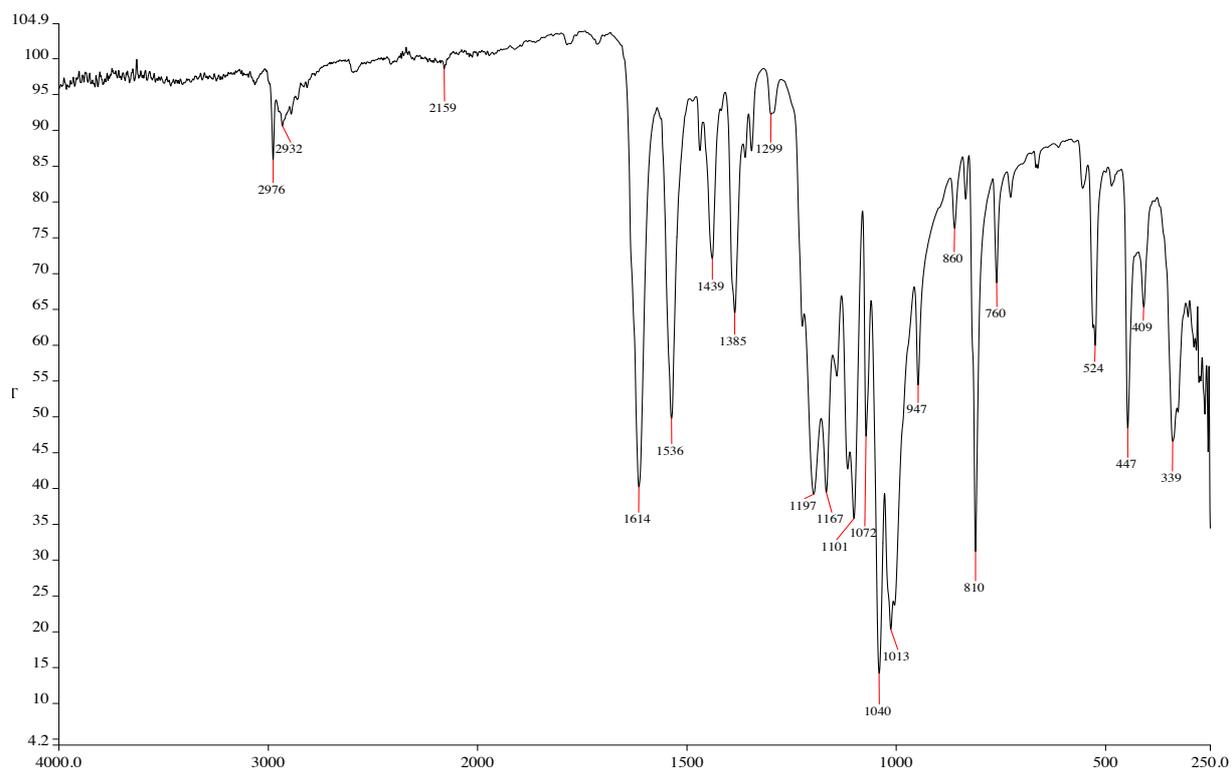
Table A-4. Crystal data and structure refinement for [Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>(Phen)] (4)

Empirical formula	$C_{18} H_{18} N_2 Cl_4 O_2 S_0 Ni$
Formula weight	494.85
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 30.8348(12) Å    α = 90°. b = 8.6791(3) Å    β = 122.8030(10)°. c = 18.3090(7) Å    γ = 90°.
Volume	4118.5(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.436 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.477 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2016
Crystal size	0.35 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.229 to 23.834°.
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	39203
Independent reflections	3163 [R(int) = 0.0230]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3163 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.063
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0176, wR2 = 0.0444
R indices (all data)	R1 = 0.0181, wR2 = 0.0447
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.246 and -0.204 e.Å <sup>-3</sup>

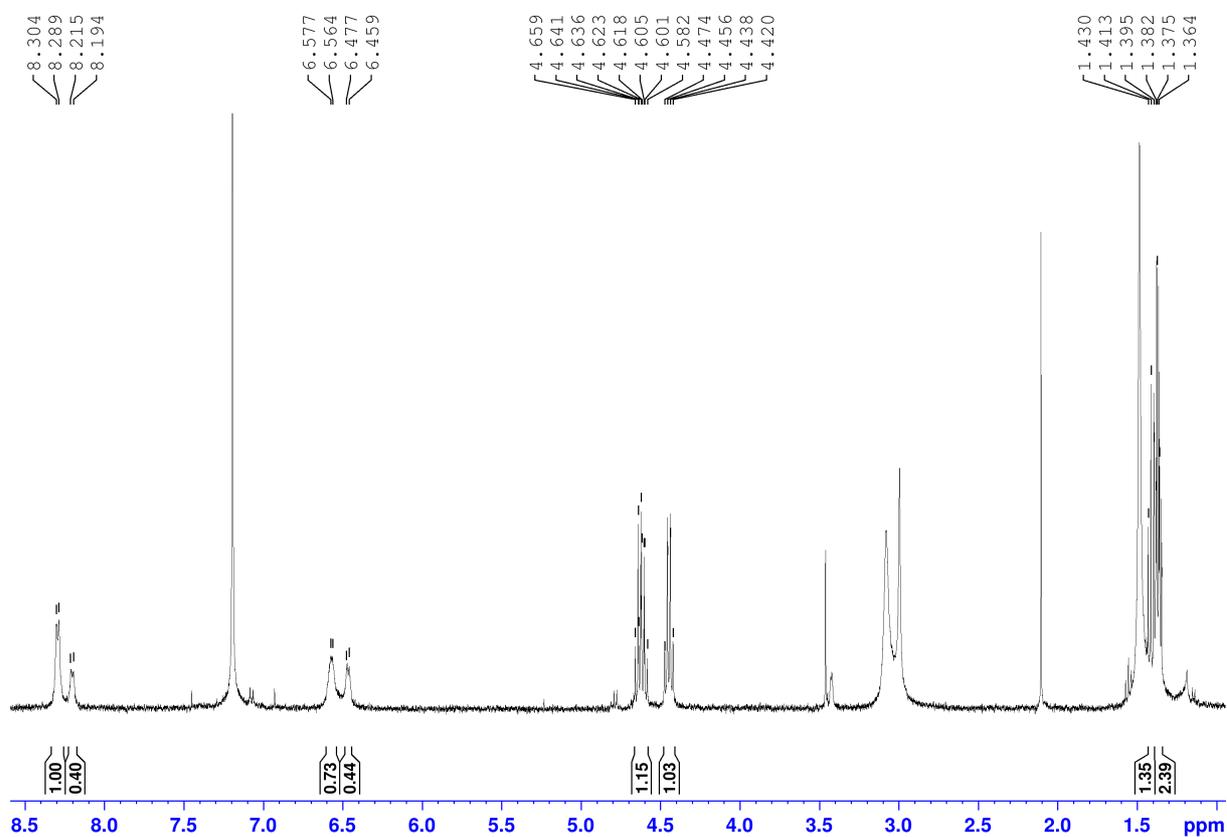
Table A-5. Crystal data and structure refinement for [Ni(Phen)<sub>3</sub>] (5)

Empirical formula	<i>C H N Cl Ni</i>
Formula weight	121.19
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 23.2256(11) Å $\alpha$ = 90°. <i>b</i> = 11.0210(5) Å $\beta$ = 127.2270(10)°. <i>c</i> = 18.7583(14) Å $\gamma$ = 90°.
Volume	3823.2(4) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	28
Density (calculated)	1.474 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.867 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1652
Crystal size	0.27 x 0.09 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.151 to 28.312°.
Index ranges	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	70799
Independent reflections	8919 [R(int) = 0.0325]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8919 / 2 / 478
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.233
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0601, wR2 = 0.2409
R indices (all data)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.2533
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	3.149 and -1.523 e.Å <sup>-3</sup>

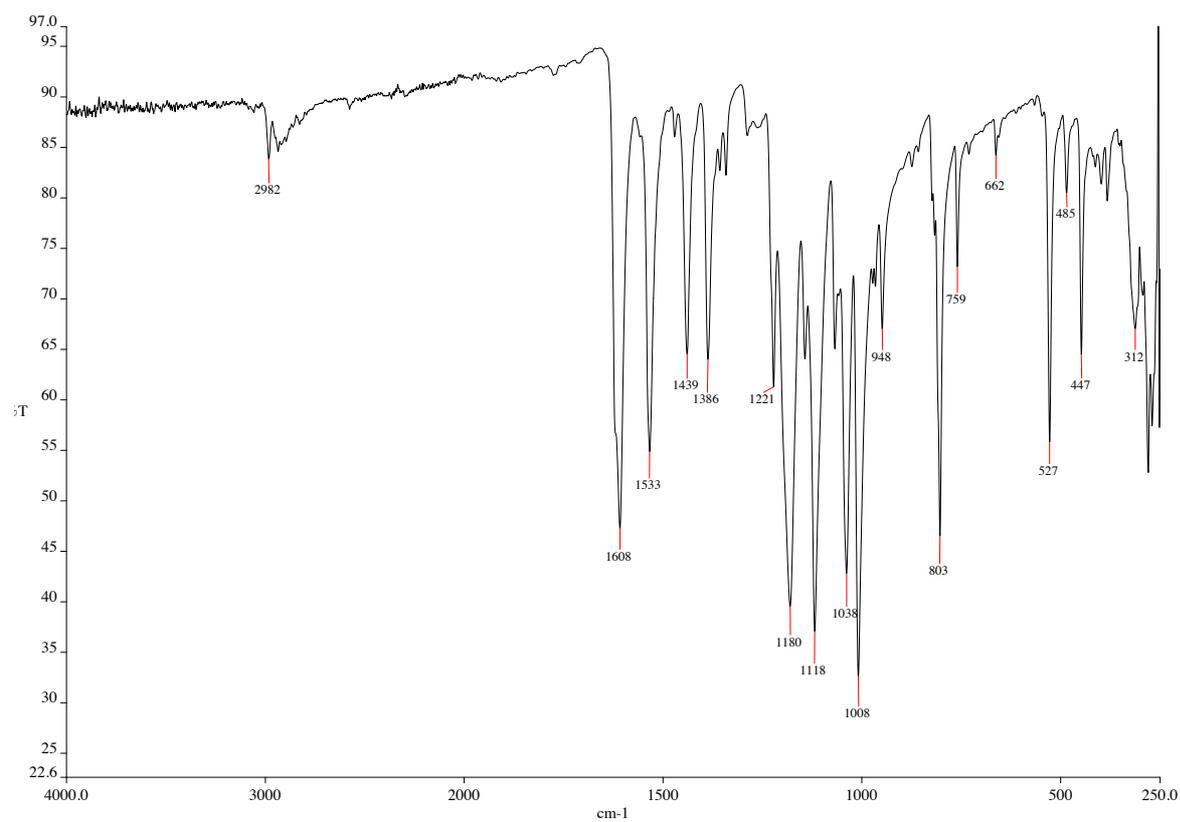
1- Espectro de IR del complejo  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)]$  (**1**)



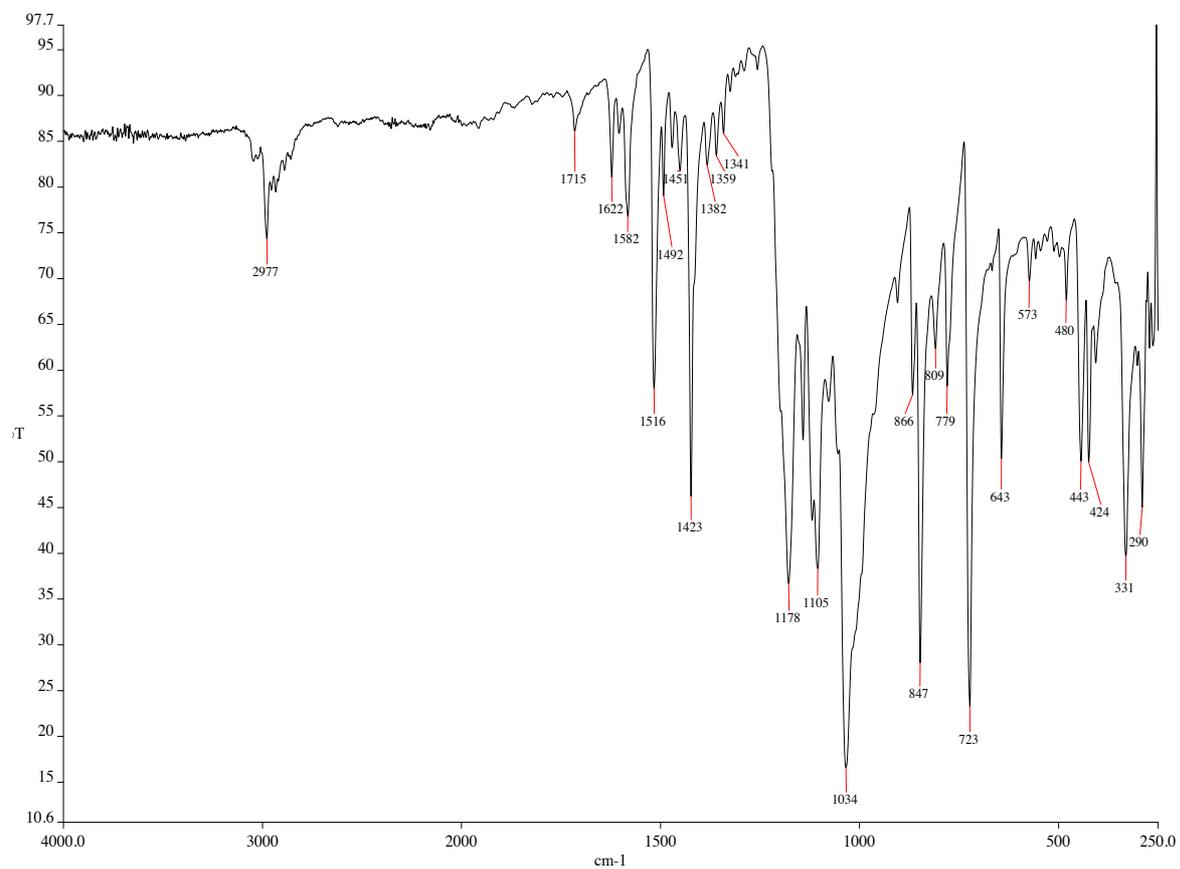
1.1- Espectro  $^1H$ RMN del complejo  $[Zn(S_2COEt)_2(4-NMe_2py)]$  (**1**)



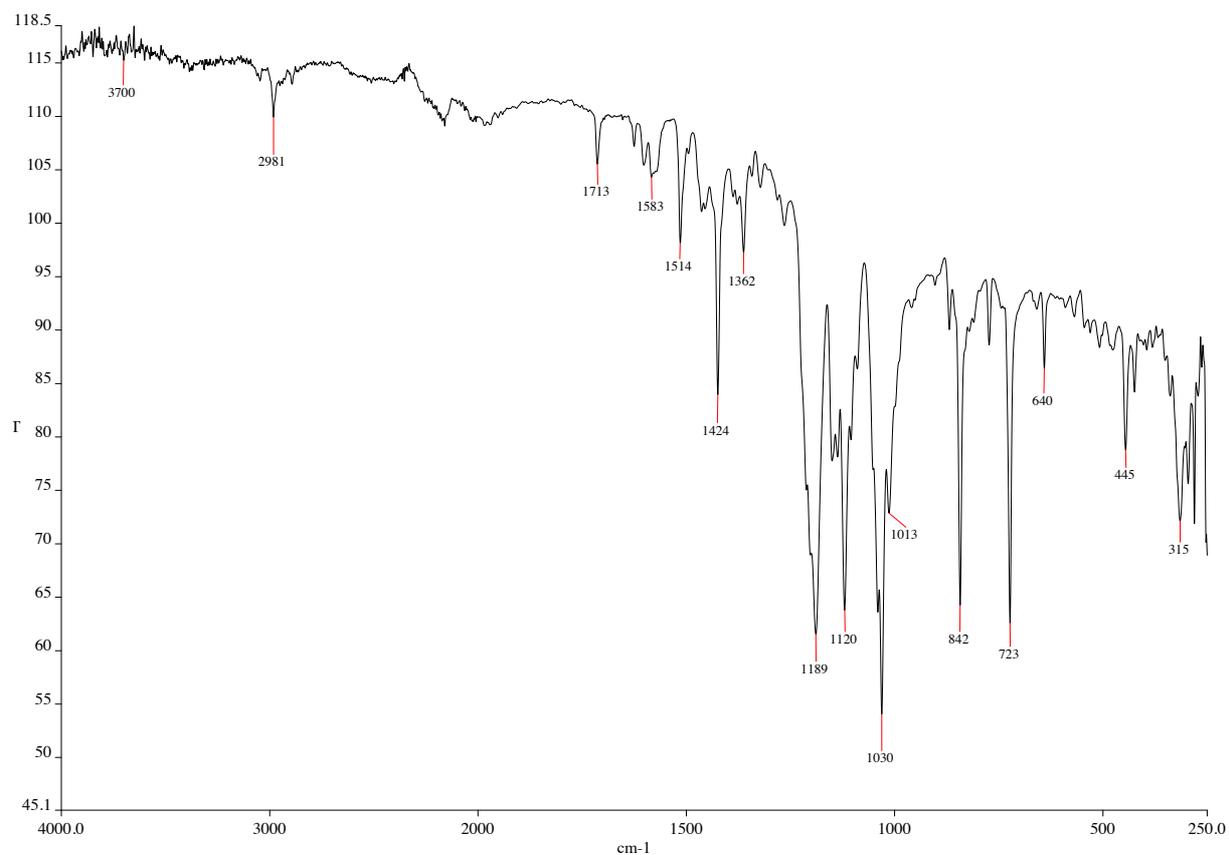
## 2- Espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})]$ (**2**)



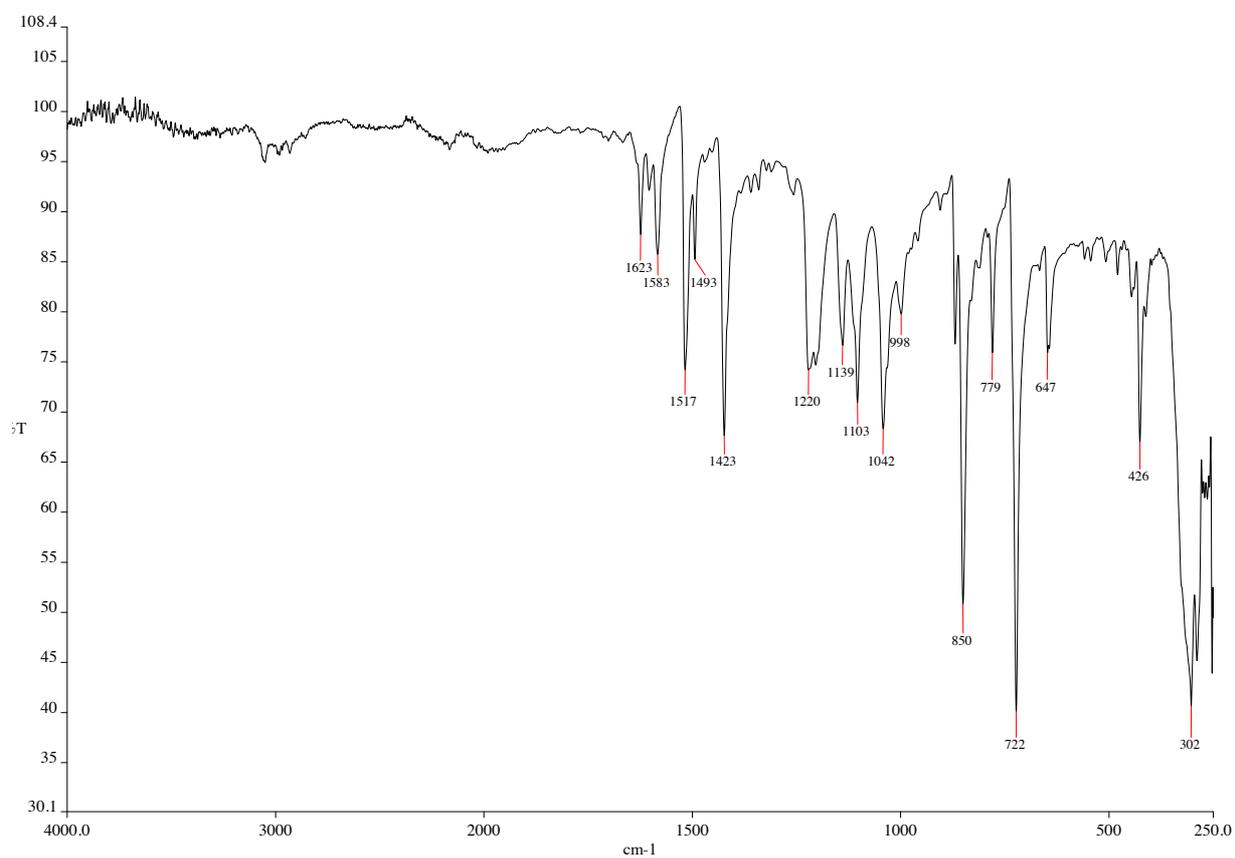
## 3- Espectro IR del producto de la reacción $\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + \text{phen}$ (en acetona).



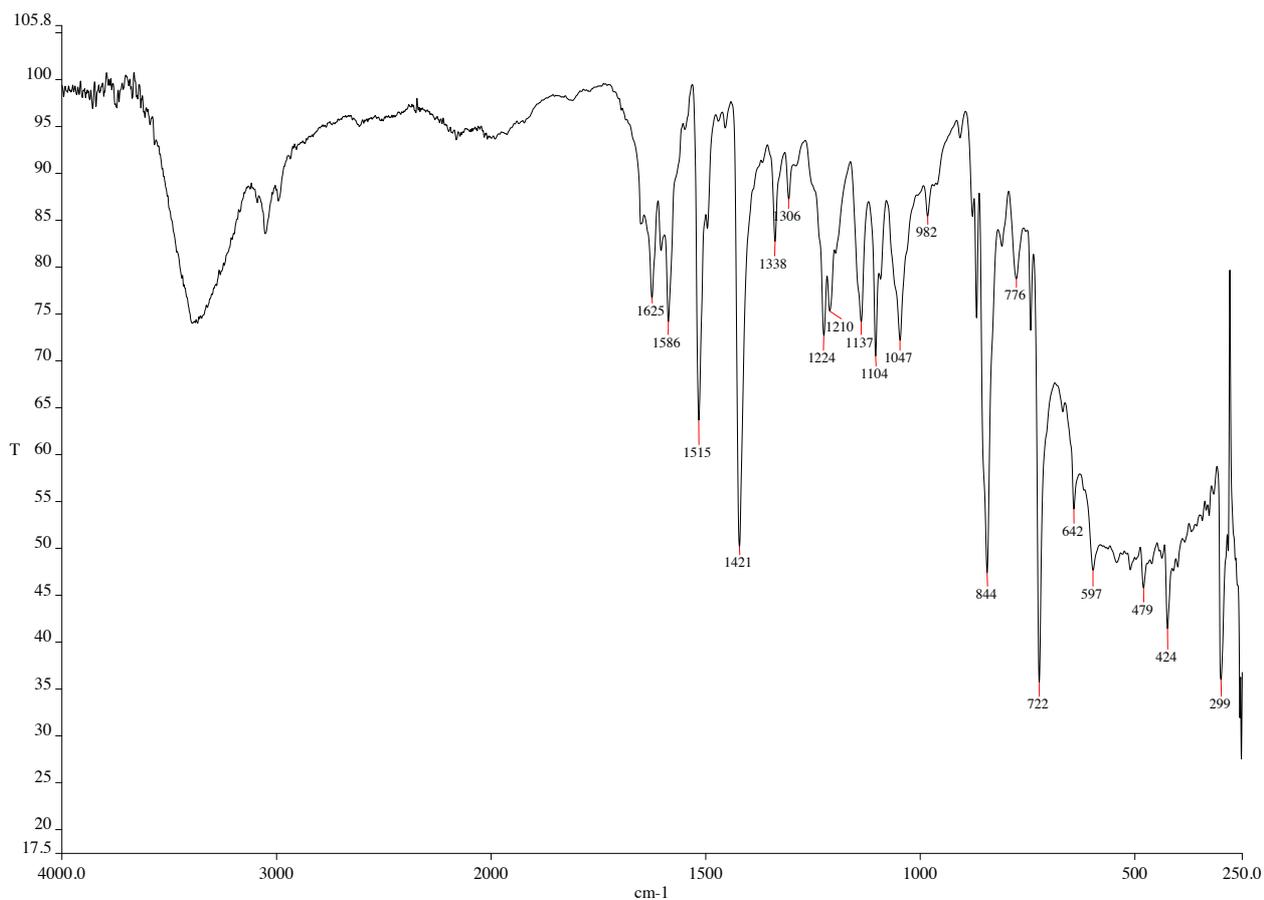
#### 4- Espectro IR del complejo $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{ZnCl}_4]$ (3)



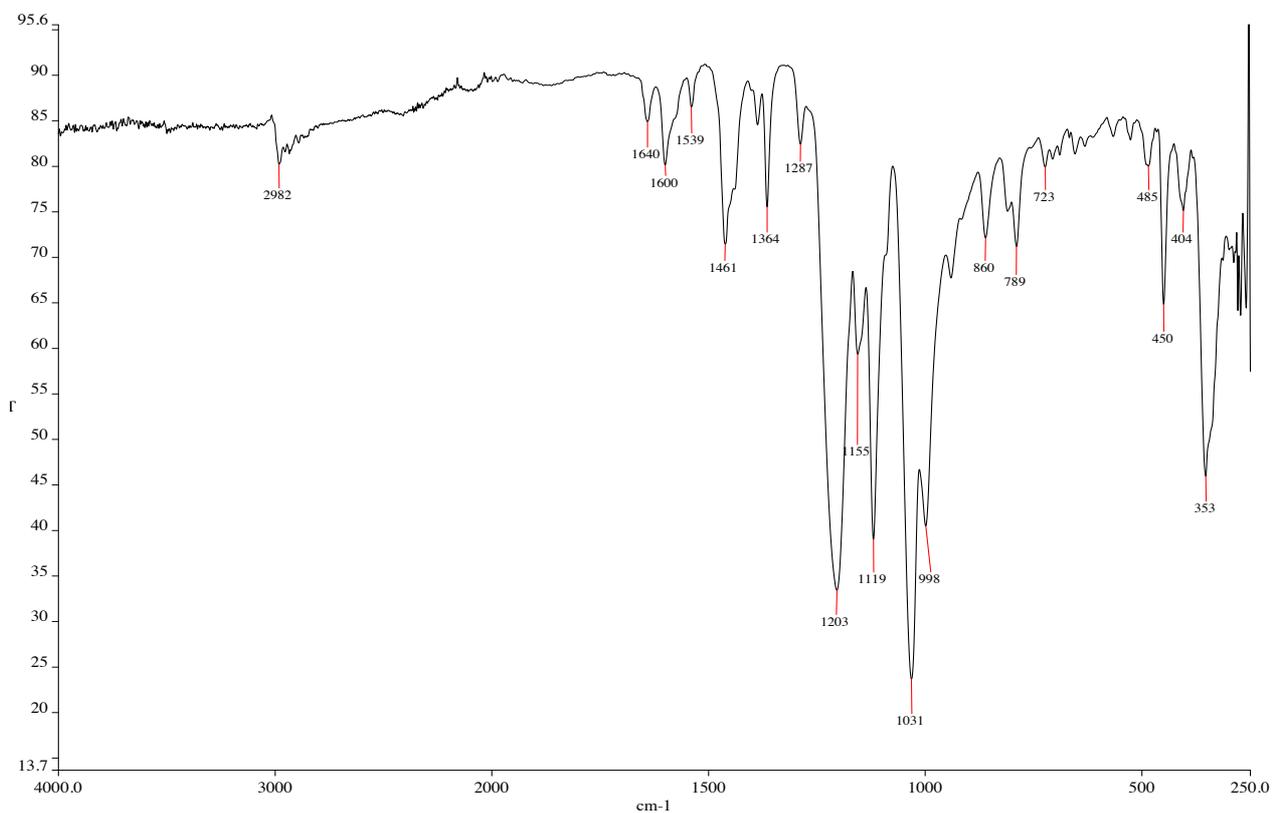
#### 5- Espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{phen})]$ (4)



### 6- Espectro IR del complejo [Ni(phen)<sub>3</sub>] (5)



### 7- Espectro IR del producto propuesto de la reacción [Zn(2-Cl-6-OHpy)(Xant)<sub>2</sub>] (6).



### 8- Espectro IR del producto de la reacción $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + 2\text{-Cl-6-OHpy}$

