

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**ARQUITECTURAS METALOSUPRAMOLECULARES
FUNCIONALES DERIVADAS DE
TIOSEMICARBAZONA**

Miguel Martínez Calvo

Julio 2010

**Memoria presentada en la Facultad de Química por
Don MIGUEL MARTÍNEZ CALVO para la
obtención del Grado de Doctor por la Universidad
de Santiago de Compostela.**



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

D. MANUEL RAFAEL BERMEJO PATIÑO, DÑA. ANA MARÍA GONZÁLEZ NOYA Y DÑA. ROSA MARÍA PEDRIDO CASTIÑEIRAS, CATEDRÁTICO, PROFESORA CONTRATADA DOCTORA Y CONTRATADA “PARGA PONDAL” DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo que se recoge en la memoria titulada *Arquitecturas metalosupramoleculares funcionales derivadas de tiosemicarbazona*, fue realizado, bajo nuestra dirección, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidade de Santiago de Compostela, y que autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas por parte del interesado.

Santiago de Compostela, a 20 de abril de 2010.

M. R. Bermejo

A. González

R. Pedrido

M. Martínez

Summary

1. Introducción	1
1.1. Química Supramolecular	1
1.1.1. Definición y clasificación	2
1.1.2. Tipos de interacciones no-covalentes.....	2
1.1.3. Sistemas preorganizados	6
1.1.3.1. Reconocimiento molecular. Receptor y sustrato.....	7
1.1.3.2. Diseño de receptores	8
1.1.4. Sistemas autoensamblados	11
1.1.4.1. Autoensamblaje dirigido por iones metálicos	12
1.2. Arquitecturas metalosupramoleculares autoensambladas	13
1.2.1. Helicatos	13
1.2.1.1. Características de los helicatos	14
1.2.1.2. Clasificación de los helicatos.....	18
1.2.1.3. Analogías y diferencias estructurales entre los helicatos y el ADN	25
1.2.2. Mesocatos.....	27
1.2.3. Otras arquitecturas supramoleculares	28
1.2.4. Factores que participan en los procesos de autoensamblaje.....	30
1.2.5. Aplicaciones de los compuestos metalosupramoleculares	32
1.2.5.1. Propiedades magnéticas	32
1.2.5.2. Propiedades luminescentes	32
1.2.5.3. Propiedades biológicas. Interacción con el ADN	33
1.2.5.4. Propiedades físico-químicas	36
1.3. Ligandos tiosemicarbazona en la Química Supramolecular	39
1.3.1. Características generales	39
1.3.1.1. Obtención y equilibrios en disolución.....	40
1.3.1.2. Posibilidades de coordinación	42

1.3.2. Estructuras metalosupramoleculares derivadas de tiosemicarbazona	48
1.3.3. Aplicaciones de las tiosemicarbazonas	48
1.4. Los ligandos tiourea y derivados como receptores de aniones.....	50
2. Objetivos y plan de trabajo	59
2.1. Objetivos.....	59
2.1.1. Diseño de los ligandos	59
2.1.1.1. Derivados de 2-piridíncarboxaldehído (tridentados N ₂ S): HPcR (R=Me, Ph).....	59
2.1.1.2. Derivados de 1,3-diacetilbenceno (tetradentados N ₂ S ₂): H ₂ DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN)	61
2.1.1.3. Derivados de 1,4-diacetilbenceno (tetradentados N ₂ S ₂): H ₂ pDABR (R=Me, Et, Ph)	62
2.1.1.4. Derivado de 1,3,5-triacetilbenceno (hexadentado N ₃ S ₃): H ₃ TABMe	63
2.1.1.5. Derivados de 2,6-diacetilpiridina (pentadentado N ₃ S ₂): H ₂ DAPPh	64
2.1.2. Síntesis de los complejos metálicos	65
2.1.3. Estudios en disolución y potenciales aplicaciones	66
2.2. Plan de trabajo	67
3. Experimental.....	69
3.1. Ligandos	69
3.1.1. Generalidades	69
3.1.2. Método general de síntesis de los ligandos.....	71
3.1.3. Síntesis y caracterización del precursor 4-N-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H ₂ PhOMe).....	72
3.1.3.1. Propiedades físicas y análisis elemental	72
3.1.3.2. Espectroscopia infrarroja	73
3.1.3.3. Espectrometría de masas.....	74
3.1.3.4. Espectroscopia de RMN de ¹ H y ¹³ C/DEPT	75
3.2. Complejos metálicos	76
3.2.1. La síntesis electroquímica	76

3.2.2. Montaje de la síntesis electroquímica	77
3.2.3. Método general de síntesis.....	78
3.2.4. Complejos metálicos sintetizados en esta tesis.....	80
3.3. Disolventes y reactivos empleados	81
3.3.1. Disolventes.....	81
3.3.2. Reactivos	82
3.3.2.1. Aldehídos y cetonas	82
3.3.2.2. Tiosemicarbazidas y aminas	82
3.3.2.3. Metales	83
3.3.2.4. Otros compuestos.....	83
3.4. Técnicas experimentales de estudio.....	84
3.4.1. Análisis elemental	84
3.4.2. Determinación de puntos de fusión	84
3.4.3. Espectroscopia infrarroja	85
3.4.4. Espectrometría de masas.....	85
3.4.5. Medidas magnéticas	85
3.4.6. Conductividades molares.....	86
3.4.7. Difracción de rayos X de monocristal	86
3.4.8. Resonancia Magnética Nuclear.....	87
3.4.9. Espectroscopia UV-vis	87
4. Complejos metálicos derivados de ligandos monotiosemicarbazona HPcR.....	89
4.1. Ligandos HPcR	89
4.1.1. Síntesis de los ligandos	89
4.1.2. Caracterización de los ligandos.....	90
4.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental	91
4.1.2.2. Espectroscopia infrarroja.....	91
4.1.2.3. Espectrometría de masas.....	93
4.1.2.4. Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C /DEPT	93

4.1.2.4.1. RMN de ^1H	94
4.1.2.4.2. RMN de ^{13}C /DEPT.....	96
4.2. Síntesis y caracterización de los complejos	98
4.2.1. Síntesis de los complejos	98
4.2.2. Caracterización de los complejos.....	99
4.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental	100
4.2.2.2. Espectroscopia Infrarroja.....	102
4.2.2.3. Medidas magnéticas	104
4.2.2.4. Difracción de Rayos X.....	105
4.2.2.4.1. Estructura cristalina de $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{PcMe})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	105
4.2.2.4.2. Estructura cristalina de $[\text{Pb}(\text{PcMe})_2]$	111
4.2.2.4.3. Estructuras cristalinas de $[\text{Mn}(\text{PcPh})_2]\cdot\text{CHCl}_3$, $[\text{Zn}(\text{PcPh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ y $[\text{Cd}(\text{PcPh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	117
4.2.2.5. Espectrometría de masas.....	124
4.2.2.6. Conductividad molar.....	126
4.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ^1H	127
4.2.2.7.1. Complejos derivados de HPcMe	127
4.2.2.7.2. Complejos derivados de HPcPh	130
4.3. Pautas de coordinación de las 2-piridincarboxaldehido 4-N-R-tiosemicarbazonas (R= H, Me, Et, Ph).....	132
5. Complejos metálicos derivados de ligandos bistiosemicarbazona H_2DABR.....	137
5.1. Ligandos H_2DABR.....	137
5.1.1. Síntesis de los ligandos	138
5.1.2. Caracterización de los ligandos.....	140
5.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental	140
5.1.2.2. Espectroscopia infrarroja.....	141
5.1.2.3. Difracción de rayos X	143
5.1.2.4. Espectrometría de masas.....	147

5.1.2.5.	Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C /DEPT	148
5.1.2.5.1.	RMN de ^1H	148
5.1.2.5.2.	RMN de ^{13}C /DEPT.....	151
5.2.	Síntesis y caracterización de los complejos	154
5.2.1.	Síntesis de los complejos	154
5.2.2.	Caracterización de los complejos	155
5.2.2.1.	Propiedades físicas y análisis elemental	156
5.2.2.2.	Espectroscopia infrarroja.....	159
5.2.2.3.	Medidas magnéticas	164
5.2.2.3.1.	Estudios magnéticos a temperatura variable de $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')_2(\text{OH})]$	164
5.2.2.4.	Difracción de Rayos X.....	166
5.2.2.4.1.	Estructura cristalina de $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$, $[\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ $[\text{Zn}_2(\text{DABPhOMe})_2]$ y $[\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2]_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	166
5.2.2.4.2.	Estructuras cristalinas de $[\text{Co}_2(\text{DABMe})_2]$ y $[\text{Co}_2(\text{DABPhOMe})_2]$	180
5.2.2.4.3.	Estructuras cristalinas de $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$	185
5.2.2.4.4.	Estructura cristalina del dihelicato $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{DABMe})_2](\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	193
5.2.2.4.5.	Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$	200
5.2.2.4.6.	Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	206
5.2.2.5.	Espectrometría de masas.....	213
5.2.2.6.	Conductividad molar.....	217
5.2.2.7.	Espectroscopia de RMN de ^1H	218
5.2.2.7.1.	Complejos derivados de H_2DABMe	219
5.2.2.7.2.	Complejos derivados de H_2DABPh	221
5.2.2.7.3.	Complejos derivados de $\text{H}_2\text{DABPhOMe}$	223
5.2.2.7.4.	Complejos derivados de H_2DABPhN	225
5.3.	Enzymatic activity of copper(I)/(II) complexes	227
5.3.1.	Kinetics studies of the endogenous arene hydroxylation promoted by the copper(I) cluster helicate	229

6. Complejos metálicos derivados de ligandos bistiosemicarbazona H₂pDABR.....	237
6.1. Los ligandos H₂pDABR	237
6.1.1. Síntesis de los ligandos	237
6.1.2. Caracterización de los ligandos.....	238
6.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental	239
6.1.2.2. Espectroscopia infrarroja.....	239
6.1.2.3. Difracción de rayos X	241
6.1.2.4. Espectrometría de masas.....	246
6.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ¹ H y ¹³ C/DEPT	247
6.1.2.5.1. RMN de ¹ H.....	248
6.1.2.6. RMN de ¹³ C/DEPT.....	250
6.2. Síntesis y caracterización de los complejos	253
6.2.1. Síntesis de los complejos	253
6.2.2. Caracterización de los complejos.....	254
6.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental	255
6.2.2.2. Espectroscopia infrarroja	257
6.2.2.3. Medidas magnéticas	261
6.2.2.4. Espectrometría de masas.....	261
6.2.2.5. Conductividad molar.....	263
6.2.2.6. Espectroscopia de RMN de ¹ H	264
6.2.3. Propuesta estructural para los complejos derivados de iones metálicos divalentes	267
7. Complejos metálicos derivados del ligando tristiosemicarbazona H₃TABMe.....	271
7.1. El ligando H₃TABMe.....	271
7.1.1. Síntesis de H ₃ TABMe.....	272
7.1.2. Caracterización de H ₃ TABMe	273
7.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental	273
7.1.2.2. Espectroscopia infrarroja	273

7.1.2.3.	Difracción de rayos X	275
7.1.2.4.	Espectrometría de masas.....	277
7.1.2.5.	Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C /DEPT	280
7.2.	Síntesis y caracterización de los complejos	281
7.2.1.	Síntesis de los complejos	281
7.2.2.	Caracterización de los complejos	283
7.2.2.1.	Propiedades físicas y análisis elemental	283
7.2.2.2.	Espectroscopia Infrarroja.....	285
7.2.2.3.	Medidas magnéticas	286
7.2.2.4.	Difracción de Rayos X.....	287
7.2.2.4.1.	Estructura cristalina del mesocato $[\text{Zn}_2(\text{HTABMe})_2]$	287
7.2.2.5.	Espectrometría de masas.....	296
7.2.2.6.	Conductividad molar.....	296
7.2.2.7.	Espectroscopia de RMN de ^1H	297
8	Estudios de RMN multinuclear.....	301
8.1	RMN de ^{109}Ag.....	302
8.2	RMN de ^{113}Cd.....	306
8.3	RMN de ^{207}Pb.....	311
8.4	Correlación entre señal y entorno en estado sólido.....	315
9.	Estudio de sistemas tiosemicarbazona como sensores aniónicos	319
9.1.	Síntesis y caracterización del receptor H_2DAPPh	320
9.1.1.	Propiedades físicas y análisis elemental	321
9.1.2.	Espectroscopia infrarroja	322
9.1.3.	Espectrometría de masas.....	323
9.1.4.	Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C	323
9.2.	Estudio de las interacciones del receptor H_2DAPPh con aniones mediante UV-vis	325
9.2.1.	Valoración con la esponja de protones	326

9.2.2.	Valoración con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CH}_3\text{CO}_2$	326
9.2.3.	Valoración con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$	328
9.2.4.	Valoración con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{HSO}_4^-$, H_2PO_4^- , NO_3^- y NO_2^-).....	330
9.2.5.	Constantes de equilibrio.....	331
9.3.	Estudio de las interacciones complejo metálico-anión mediante UV-vis.....	332
9.3.1.	Determinación de la estequiometría de los complejos.....	333
9.3.2.	Estudio de los complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ $\{\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})\}$ como receptores de aniones.....	335
9.3.2.1.	Receptor $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$	336
9.3.2.1.1.	Valoraciones con la esponja de protones (PS).....	336
9.3.2.1.2.	Valoraciones con disoluciones de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- y NO_2^-).....	337
9.3.2.1.3.	Valoraciones con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$ y HSO_4^-).....	341
9.3.2.1.4.	Valoraciones con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$ y $[\text{BnBu}_3\text{N}]\text{Cl}$	342
9.3.2.1.5.	Constantes de equilibrio.....	343
9.3.2.2.	Receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$	343
9.3.2.2.1.	Valoración con la esponja de protones.....	343
9.3.2.2.2.	Valoraciones con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- , NO_3^- y NO_2^-).....	344
9.3.2.2.3.	Valoración con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$	346
9.3.2.2.4.	Valoraciones con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$ y $[\text{BnBu}_3\text{N}]\text{Cl}$	346
9.3.2.2.5.	Constantes de equilibrio.....	346
9.3.2.3.	Conclusiones de los estudios de reconocimiento de aniones.....	347
9.4.	Estudio de las interacciones de los receptores H_2DAPPh y $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})_2]^{2+}$ con aniones mediante RMN de ^1H.....	348
9.4.1.	Valoraciones de RMN de ^1H de H_2DAPPh con disoluciones de aniones.....	348
9.4.2.	Valoraciones de RMN de ^1H de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con disoluciones de aniones.....	350
10.	Conclusions.....	353

AGRADECIMIENTOS

A Manuel Bermejo, Ana M. González Noya y Rosa Pedrido, por la dirección de esta tesis.

A mis compañeros del grupo de investigación, María José y Miguel, y del departamento de Química Inorgánica.

A Cris, Madó, Anita, Rosa, Patri, Ángeles, Jaime y Yuri, habéis hecho que el camino haya sido un poco más fácil.

Ai miei amici di Pavia dil LabFab: Greta, Tricia, Valeria, Lorenzo, Giacomo e Luca, e dil LabCas, Ale, Roby, Ila, Ada, Mireille, Stefania, Ema e Simone. Mi avete fatto sentire come a casa mia.

A le mie sorelle della Puglia Silvia, Luisa e Valentina, mi mancate tantissimo.

A Luigi Fabbri, Luigi Casella e Enrico Monzani per la sua direzione sul lavoro fatto nel dipartimento di chimica generale della Università degli Studi di Pavia.

A los técnicos de los diferentes servicios de la USC.

A la Xunta de Galicia, por la concesión del contrato “María Barbeito” para la realización de esta tesis.

A mi familia, que siempre me ha apoyado y me han permitido llegar hasta aquí.

A Bibiana y a mi madre

Summary

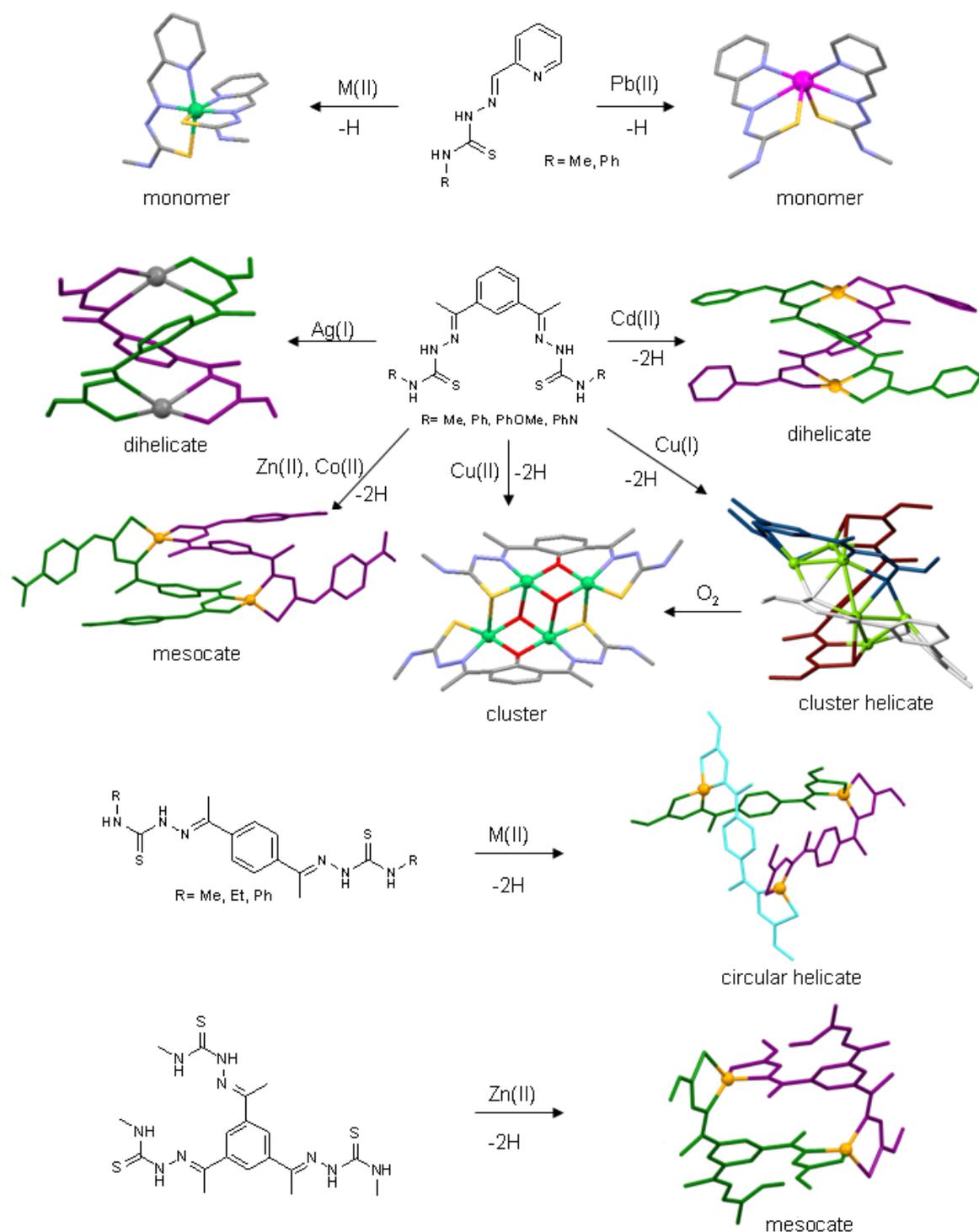
Eleven ligands derived from *mono*-, *bis*- and *tristhio*semicarbazone were designed and synthesized. These ligands exhibit different number of donor atoms, terminal substituents in the thiosemicarbazone strands or central linkers.

The electrochemical oxidation of a metal anode (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn and Pb) in the presence of the ligand in an organic solvent has been used as an efficient method to stabilize neutral thiosemicarbazone complexes. The complexes obtained exhibit a wide number of self-assembled architectures, such as mesocates, dihelicates or cluster helicates.

The tyrosinase behaviour of a Cu(I) cluster helicate in the presence of molecular oxygen was analyzed. Kinetic and mechanistic studies confirmed the catalytic behaviour of this system, as the thiosemicarbazone skeleton experiences an arene hydroxylation process.

Silver, cadmium and lead complexes were studied by multinuclear NMR with the aim to establish correlations between the coordination environments in both solid state and solution.

A *bisthio*semicarbazone ligand and its manganese and zinc complexes were studied as anion sensors.



Schematic representation of the supramolecular architectures presented in this Thesis

ABREVIATURAS

μ_{ef}	momento magnético efectivo
Å	amstrom
a	señal ancha
AcO	acetato
BnBu ₃ N	benciltributilamonio
Bu ₄ N	tetrabutilamonio
c	cuartete
d	doblete, señal débil
dd	doble doblete
DCTB	matriz MALDI, T-2-(3-(4-t- Butil-fenil)- 2-metil- 2-propeniliden) malononitrilo
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difracción de rayos X
Ef	eficiencia
ESI	ionización por electrospray
f	señal fuerte
h	hombro
I	intensidad
IR	infrarrojo
J	julios, constante de acoplamiento (RMN)
KJ	kilojulios
K	grados Kelvin
L	ligando
M	átomo metálico
m	multiplete (RMN), señal media (IR)
MALDI	desorción/ionización láser asistida por matriz
MB	magnetones de Bohr
mA	miliamperios
mf	señal muy fuerte
mS	milisiemens
Pf	punto de fusión
Pm	peso molecular
ppm	partes por millón

R	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
rms	valor cuadrático medio
s	singlete
sa	singlete ancheado
t	tiempo, triplete (RMN)
T	temperatura, tesla (inducción magnética)
OTf	trifluorometanosulfonato
UV-vis	ultravioleta visible
V	voltios

1. Introducción

1.1. Química Supramolecular

La Química es la ciencia de las transformaciones, de las interacciones, de la vida, ... Desde su nacimiento como ciencia moderna, hace poco más de dos siglos, los químicos hemos sintetizado moléculas e investigado sus propiedades. Durante todo este tiempo, la Química Molecular ha desarrollado métodos progresivamente más sofisticados para la construcción de estructuras moleculares cada vez más complejas. Todos estos métodos se han basado en la formación o ruptura de los enlaces covalentes existentes entre los átomos.

De los cimientos de la Química Molecular, basada en el enlace covalente, nace el campo de la Química Supramolecular, que ha sido definida como “la Química más allá de la molécula”. En ella se estudian sistemas en los cuales sus componentes están unidos reversiblemente mediante fuerzas intermoleculares. La Química Supramolecular, por lo tanto, se ocupa de estructuras polimoleculares que, además de presentar enlaces covalentes en las moléculas, se mantienen unidas entre sí mediante fuerzas internas no covalentes (interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones π -stacking, etc.).

La Química Supramolecular¹⁻⁵ es un campo multidisciplinar, que requiere manejar conceptos de diversas áreas de la Ciencia. Sus brazos se extienden en torno a la Química Orgánica y a los procedimientos sintéticos para la construcción molecular, la Química de Coordinación y los complejos metálicos, la Bioquímica y los procesos biológicos definidos por el reconocimiento molecular, y, finalmente, en torno a la Ciencia de los

1 J-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 89.

2 F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Nueva York, **1991**.

3 J-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.

4 P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, OCP, Oxford University Press, **1999**.

5 E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Eds.: J. P. Sauvage y M. W. Hosseini), Pergamon, **1996**, vol. 9, cap. 6.

Materiales y a las propiedades mecánicas de los sólidos. Así, la Biología proporciona la inspiración necesaria para diseñar los sistemas que la Química Inorgánica y Orgánica sintetizan, que, posteriormente, la Física estudia con el objeto de entender sus propiedades y que, por último, técnicos especialistas traducen en dispositivos funcionales listos para ser aplicados en el mundo real.

La Química Supramolecular es una Ciencia Global.

1.1.1. Definición y clasificación

El término Química Supramolecular fue introducido en 1978 por Jean Marie Lehn (Premio Nobel de Química en 1987, junto a Pedersen y Cram, por sus estudios en este campo),^{6,7} y fue definida como la química de los ensamblajes moleculares y de los enlaces intermoleculares.⁶ En la actualidad esta definición es más completa, y se refiere a la organización de entidades de gran complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares.¹

La Química Supramolecular puede dividirse en dos grandes áreas: a) las supermoléculas, que son especies discretas oligomoleculares obtenidas de la asociación intermolecular de unos pocos componentes (un receptor y un sustrato) a través del reconocimiento molecular; y b) las supramoléculas autoensambladas, entidades polimoleculares que son el resultado de la asociación espontánea de un número indefinido de componentes.

1.1.2. Tipos de interacciones no-covalentes

La Química Supramolecular se encarga del estudio de la organización de los sistemas moleculares en estructuras no covalentes; esta organización es debida a la complementariedad de tamaño, forma y funcionalidad química de las citadas moléculas. Esta rama explora y explota las fuerzas intermoleculares que son en general atracciones

⁶ J-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 871.

⁷ J-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, *11*, 49.

débiles, actuando a distancias cortas entre moléculas de gran interés farmacológico, bioquímico, etc. Estas fuerzas son, fundamentalmente:

- a) Enlaces de hidrógeno.
- b) Apilamiento π aromático, también denominadas interacciones π -stacking.
- c) Interacciones hidrofóbicas o solvatofóbicas.
- d) Interacciones de van der Waals o fuerzas de dispersión.
- e) Interacciones electrostáticas.

A través de estas fuerzas las moléculas se pueden organizar formando complejos temporales, que están compuestos por grupos de dos o más moléculas, que pueden llegar a constituir estructuras supramoleculares.

La energía de un enlace covalente sencillo típico es de alrededor de $350 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, elevándose hasta los $942 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ si se trata de un triple enlace estable como el de la molécula de N_2 . Las interacciones utilizadas en la Química Supramolecular son, en general, mucho más débiles, con valores que oscilan entre los $2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (fuerzas de dispersión) y $250 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (interacciones electrostáticas), pasando por los $20 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de un enlace de hidrógeno. Esto quiere decir que la fortaleza de los enlaces supramoleculares radica en la combinación efectiva de interacciones relativamente débiles.

Una vez analizada la cuantía de las fuerzas intermoleculares, volvamos a analizar como son y como se comportan cada una de ellas:

a) *Enlaces de hidrógeno*. Son un tipo de interacción que se establece entre un átomo dador (D) y un aceptor (A) de protones ($\text{D-H}\cdots\text{A}$). Estos dos átomos (D y A) poseen carácter electronegativo, por lo que el protón implicado en el enlace de hidrógeno es

compartido por los pares electrónicos de D y A.⁸ Esta interacción es muy importante en sistemas biológicos como proteínas o ácidos nucleicos.⁹

En función de su fortaleza, los enlaces de hidrógeno se pueden clasificar en fuertes, moderados y débiles. Son fuertes cuando las distancias D-H y H...A son similares y el ángulo D-H...A está próximo a 180°, por lo que se considera que el enlace de hidrógeno tiene una contribución fuerte de carácter covalente. En el caso de los enlaces de hidrógeno débiles, la distancia D-H es muy inferior a la H...A y los ángulos de enlace varían entre 90-150°, sendo considerados en este caso como interacciones electrostáticas.⁸

b) *Interacciones de π -stacking*. Se producen entre sistemas que poseen anillos aromáticos. Este apilamiento π aromático puede ser del tipo “cara con cara” o “filo con cara” (Figura 1-1), y tiene naturaleza electrostática.

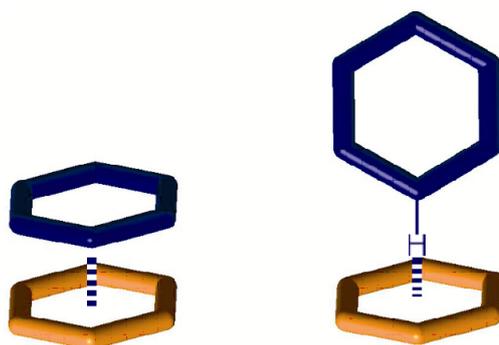


Figura 1-1. Interacciones de π -stacking entre anillos aromáticos de tipo “cara con cara” (izquierda) y “filo con cara” (derecha).

c) *Efecto hidrofóbico*. Es un tipo específico de fuerza direccional que facilita la asociación de parejas enlazantes apolares en disolución acuosa. Si colocásemos moléculas de agua alrededor de la superficie apolar de una cavidad hidrofóbica, éstas se ordenarían dando lugar a un conjunto estructurado (ver Figura 1-2). Tras la complejación se produce un aumento de la entropía del sistema. Por último, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua generan una fuerza entálpica que favorece el proceso (se maximizan las

⁸ G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.

⁹ L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2000.

interacciones por enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua ordenadas alrededor de la cavidad apolar).

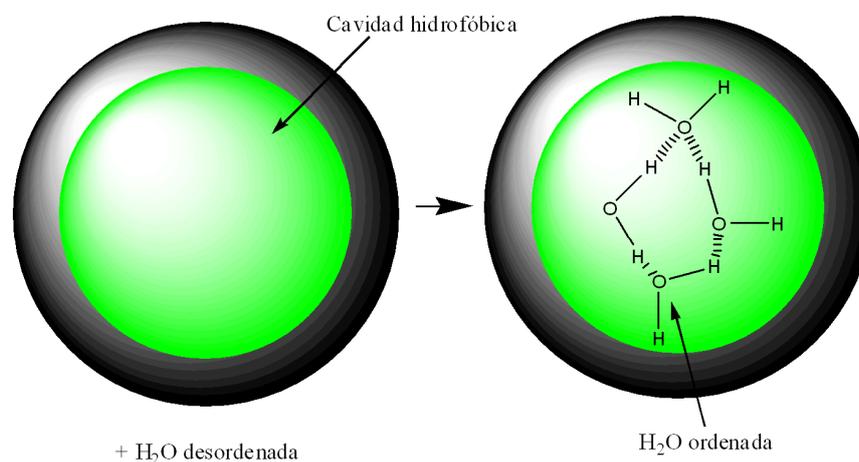


Figura 1-2. Efecto hidrofóbico.

d) *Fuerzas de dispersión (o interacciones de van der Waals)*. Son fuerzas atractivas entre moléculas que se producen cuando dipolos instantáneos, que se generan en nubes electrónicas ubicadas alrededor de cada molécula, interactúan constructivamente. Las fuerzas de van der Waals se utilizan, en ocasiones, como fuente adicional de estabilización entálpica en la coordinación de un sustrato a una cavidad hidrofóbica. Son interacciones no específicas, por lo que es muy difícil diseñar receptores que se basen en ellas.

e) *Interacciones electrostáticas*. Son atracciones coulombicas entre cargas opuestas (Figura 1-3). Las interacciones entre iones no son direccionales, mientras que en las interacciones ion-dipolo y dipolo-dipolo, los dipolos deben estar debidamente alineados para que se produzca un enlace óptimo. Producen enlaces de apreciable fortaleza.

Además, las interacciones de repulsión estérica entre moléculas (que disminuyen la fuerza de las interacciones entre dos moléculas al no poder ocupar ambas el mismo espacio) juegan un papel fundamental en la selectividad de los receptores en el reconocimiento molecular, en los procesos de autoensamblaje o en la estabilidad final de un complejo específico.

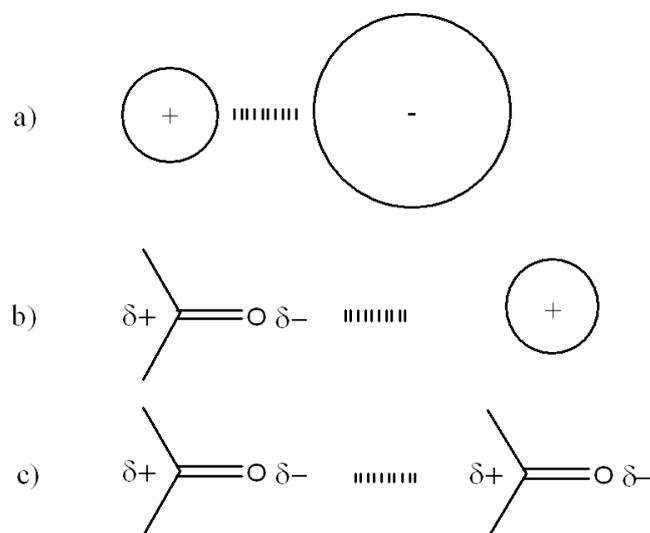


Figura 1-3. Interacciones electrostáticas a) ion-ion, b) ion-dipolo y c) dipolo-dipolo.

La coordinación de un ion metálico por un ligando a través de la donación de dos electrones para formar un enlace dativo (química de coordinación clásica), no es, formalmente, una interacción de naturaleza no-covalente. Sin embargo, este tipo de enlaces son ampliamente utilizados en la Química Supramolecular. Los requerimientos geométricos del ion metálico, combinados con el diseño de ligandos específicos han permitido la construcción de gran variedad de complejos supramoleculares preorganizados o autoensamblados.

1.1.3. Sistemas preorganizados

Los sistemas preorganizados son receptores moleculares sintéticos diseñados para que se produzca un proceso de reconocimiento molecular efectivo. El uso de estructuras macrocíclicas y macropolíciclicas se debe a la necesidad de tener un mayor control sobre la geometría y la rigidez de los receptores moleculares. La preorganización se refiere, por lo tanto, al diseño y síntesis, por métodos químicos clásicos y basados en el enlace covalente, de estos receptores moleculares (Figura 1-4).

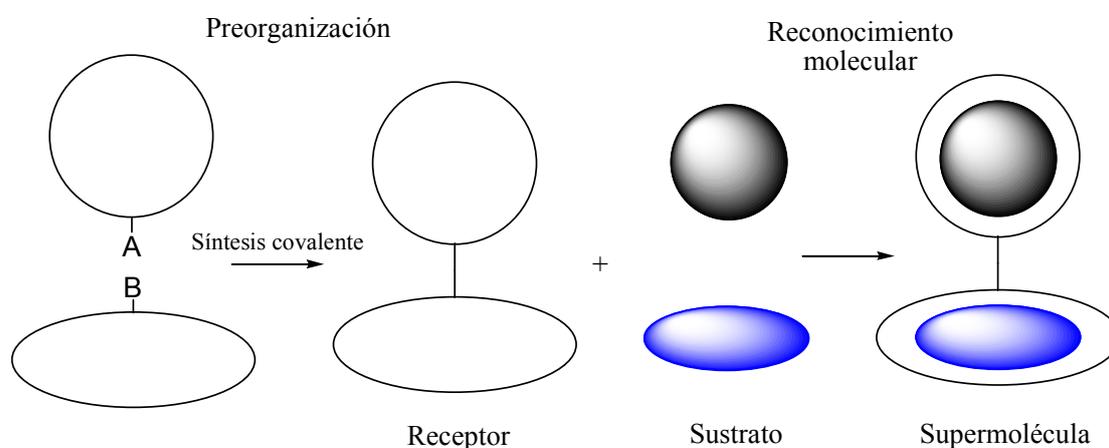


Figura 1-4. Preorganización y reconocimiento molecular.

Los sistemas preorganizados son de utilidad en procesos tales como: catálisis, transporte iónico o molecular, síntesis de dispositivos moleculares (máquinas moleculares), entre otros.

1.1.3.1. Reconocimiento molecular. Receptor y sustrato

El reconocimiento molecular se define como la energía y la información derivada del enlace y la selección del sustrato por una molécula receptora (receptor).¹⁰ El reconocimiento debe producirse a través de interacciones intermoleculares. El enlace de un sustrato a un receptor forma un complejo o supermolécula caracterizado por su estabilidad y selectividad, es decir, por la cantidad de energía y de información implicada en la operación. El reconocimiento molecular necesita complementariedad geométrica e interaccional óptima entre los diferentes componentes que se asocian, receptor y sustrato.¹¹

Los componentes de la supermolécula son, por lo tanto, el receptor y el sustrato, siendo normalmente éste el de menor tamaño. Se utiliza esta terminología por las analogías existentes con las interacciones receptor-sustrato en los sistemas biológicos.¹²

¹⁰ J-M. Lehn, *Struct. Bonding*, **1973**, 16, 1.

¹¹ *Concepts and Applications of Molecular Similarity* (Eds.: M. A. Johnson y G. M. Maggiora), Wiley, New York, **1990**.

¹² M. Eigen, L. de Maeyer, *Naturwiss.* **1966**, 53, 50.

La información puede estar almacenada en la arquitectura del receptor, en sus posiciones de enlace o en la parte del ligando que rodea al enlace, y debe ser leída por el sustrato para poder dar lugar a la formación de la supermolécula.

El receptor está caracterizado por el tamaño, la forma, la dimensión (1D, 2D, 3D), la conectividad y el orden cíclico de su estructura. Las posiciones enlazantes se caracterizan por sus propiedades electrónicas, tamaño, número, reactividad, forma y localización en la estructura del receptor.

1.1.3.2. Diseño de receptores

Para conseguir que se produzcan las interacciones intermoleculares adecuadas para un reconocimiento específico y eficiente entre el receptor y el sustrato, se deben aplicar una serie de principios y factores que incrementen la fortaleza y estabilidad del complejo.¹³ Estos son:

a) *Empleo efectivo de las fuerzas intermoleculares no covalentes.* Al diseñar el receptor y el sustrato se deben estudiar qué tipo de interacciones no covalentes podrían jugar un papel fundamental en la formación del complejo, y como se las debe manipular para maximizar las fuerzas atractivas, evitar o minimizar las fuerzas repulsivas o combinar sus efectos, al objeto de conseguir una estabilización máxima.

b) *Requerimientos electrónicos y geométricos de los iones metálicos.* En las arquitecturas supramoleculares en donde el sustrato sea un ion metálico, es fundamental conocer cuáles son las propiedades electrónicas y las preferencias coordinativas de los posibles centros metálicos, con objeto de elegir el adecuado, ya que éstos determinarán la estructura final del complejo.

c) *Interacciones de repulsión estérica.* El empleo de receptores voluminosos implica que pueden producirse interacciones de tipo estérico entre ellos al formarse el complejo. Estas repulsiones pueden llegar a evitar que se produzca el reconocimiento receptor-

13 J.-M. Lehn en *Perspectives in Coordination Chemistry* (Eds.: A. F. William, C. Floriani y A. E. Merbach), VCHA, Basel, y VCH, Weinheim, 1992, 447.

sustrato pero, también, si se saben predecir y aplicar efectivamente, pueden facilitar la obtención del complejo deseado.

d) *Flexibilidad-rigidez del receptor*. Jugando con la flexibilidad y la rigidez de las distintas partes que forman el receptor se pueden prevenir o favorecer disposiciones estructurales específicas del mismo, con el fin de aumentar la selectividad del proceso de reconocimiento.

e) *Efecto quelato*. Se refiere al aumento de la estabilidad termodinámica de un complejo que contiene anillos quelato, en comparación con un sistema similar que contenga menos o ninguno. Los más estables son los complejos en los que se presentan anillos quelato de cinco o seis miembros, disminuyendo a medida que aumentamos el tamaño del anillo, y siendo muy poco estables los anillos quelato de 4 ó 3 miembros.

f) *Efecto macrociclo*. Se refiere al aumento de la estabilidad termodinámica de los sistemas macrocíclicos en comparación con sus análogos acíclicos.¹⁴

g) *Efecto del disolvente*. El disolvente juega un papel fundamental en el proceso de reconocimiento supramolecular. Tanto si el disolvente solvata fuertemente al receptor, al sustrato o al complejo, como si interactúa fuertemente con él (procesos dador-aceptor, enlaces de hidrógeno, etc.), puede repercutir de forma importante en el equilibrio receptor-sustrato, interviniendo en la especificidad del proceso.

Todos estos factores son muy difíciles de controlar, por lo que es útil y muy habitual hacer uso de métodos de diseño molecular asistidos por ordenador.¹⁵⁻¹⁷ El reconocimiento *receptor-sustrato* puede realizarse a través de otros tipos de interacciones no covalentes:

- Reconocimiento a través de *interacciones electrostáticas*. El principal problema en el diseño de receptores basados en interacciones ion-ion es que si se juntan cargas positivas en la

14 E. C. Constable, *Macrocyclic Chemistry*, OCP, Oxford University Press, 1999.

15 *Computer Simulation of Chemical and Biomolecular Systems* (Eds.: D. L. Beveridge y W. C. Jorgensen), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1986, Vol. 482.

16 *Modelling of Molecular Structures and Properties* (Ed.: J-L- Rivail), Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 1990, Vol. 71.

17 *Modern Techniques in Computational Chemistry* (Ed.: E. Clementi), MOTECC-91, 1991; ESCOM, Leiden.

cavidad de un receptor éstas tenderán a repelerse. Las cargas, por lo tanto, tendrán que estar inmovilizadas por un sistema cíclico o rígido que impida su distanciamiento.

- Reconocimiento a través de *enlaces de hidrógeno*. Un anión puede donar un par electrónico, por lo que puede interactuar con un aceptor de pares electrónicos. Si el aceptor es un átomo de hidrógeno electropositivo se formará un enlace de hidrógeno. Por lo tanto, se pueden utilizar redes de hidrógenos electropositivos para enlazar aniones. Es importante que los enlaces de hidrógeno estén debidamente orientados, con los hidrógenos dispuestos de manera convergente. También se pueden utilizar ácidos de Lewis para aceptar el par electrónico del anión, llevando al desarrollo de una extensa variedad de receptores basados en la química de heteroátomos.¹⁸

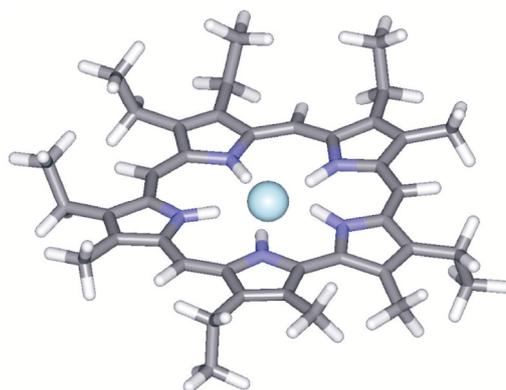


Figura 1-5. Complejo fluorado de *sappirina*.

- Reconocimiento a través de *interacciones combinadas*. Se pueden combinar diferentes clases de interacciones no-covalentes para aumentar la selectividad o la fortaleza del reconocimiento. Existen muchos receptores de este tipo, como las porfirinas expandidas, desarrolladas por Sessler (Figura 1-5),¹⁹ que combinan fuerzas electrostáticas y enlaces de hidrógeno en el proceso de reconocimientos del anión.

¹⁸ A. L. Balch, V. J. Catalano, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2810.

¹⁹ P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5140.

1.1.4. Sistemas autoensamblados

Además de los receptores preorganizados, existe otro tipo de sistemas generados espontáneamente bajo una serie de condiciones dadas. Se trata de las supramoléculas autoensambladas,²⁰⁻²³ entidades polimoleculares que son el resultado de la asociación espontánea de un número indefinido de componentes.

El término autoensamblaje²⁴⁻³⁰ se utiliza para designar la evolución, a través de conexiones espontáneas, de un número limitado de componentes que desembocan en la formación de entidades discretas o poliméricas a través de interacciones supramoleculares.

Se debe distinguir el autoensamblaje de la síntesis plantilla. La síntesis plantilla³¹⁻³³ es un procedimiento sintético que incluye el uso de especies diana temporales o permanentes, de naturaleza orgánica o inorgánica, para el ensamblaje paso a paso de estructuras moleculares o supramoleculares. Sin embargo, este fenómeno no es, estrictamente hablando, autoensamblaje, pero puede considerarse como un paso unitario del mismo, que comprende muchos pasos que ocurren espontáneamente en una única operación.

20 D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, Wiley, Nueva York, **1995**.

21 C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, Nueva York, **1991**.

22 a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1154; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.

23 *Comprehensive Supramolecular Systems* (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, Oxford, **1996**, Vol. 9.

24 M. Eigen, *Naturwiss.*, **1971**, *33*, 465.

25 A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth, Nueva York, **1975**, Cap. 36.

26 B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raft, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, Garland, Nueva York, **1983**, 121.

27 B. Hess, A. Mikhailov, *Science*, **1994**, *264*, 223.

28 F. Cramer, *Chaos and Order, The Complex Structure of Living systems*, VCH, Weinheim, **1993**, Cap. 7.

29 a) *Self-Organizing Systems. The Emergence of Order* (Ed.: F. E. Yates), Plenum, Nueva York, **1987**; b) H. Haken, *Synergetics*, Springer, Berlin, **1978**; c) *Synergetics, Chaos, Order, Self-organization* (Ed.: M. Bushev), World Scientific, Londres, **1994**; d) G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley, Nueva York, **1977**.

30 J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 153.

31 D. H. Bush, *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **1992**, *12*, 389.

32 S. Anderson, H. K. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 469.

33 R. Hoss, F. Vögtle, *Angew Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 375.

1.1.4.1. Autoensamblaje dirigido por iones metálicos

Dentro de este grupo entran las estructuras metalosupramoleculares generadas espontáneamente a partir de ligandos orgánicos e iones metálicos. Los iones metálicos pueden ser considerados como centros que mantienen a los ligandos unidos y los orientan en determinadas direcciones.

La formación de cualquier complejo metálico a partir de un ligando orgánico y un ión metálico es, en principio, un proceso que ocurre espontáneamente. La dificultad del proceso radica en el diseño del ligando y en la elección del ion metálico adecuado para conseguir estructuras definidas de un modo controlado. Los iones metálicos poseen propiedades únicas, de gran importancia como componentes de los sistemas supramoleculares y como especies enlazantes para el autoensamblaje. Entre estas propiedades resaltaremos:

a) Las preferencias geométricas de un ión metálico dependen de su carga, tamaño, estructura electrónica y, obviamente, de la naturaleza de los ligandos con los que se va a coordinar para producir el autoensamblaje.

b) Existe un amplio intervalo de fortalezas termodinámicas y estabilidades cinéticas en los enlaces metal-ligando, pudiéndose utilizar esta diversidad para estabilizar diferentes tipos de estructuras.

c) Poseen una gran variedad de propiedades fotoquímicas, electroquímicas y reactivas.

d) Posibilitan procesos de ensamblaje reversibles (ensamblaje-desensamblaje).

e) Son centros de interacción potencialmente variables, por interconversión entre estados de oxidación o entre geometrías de coordinación.

El resultado es que cada ion metálico posee unas propiedades electrónicas y coordinativas específicas que le permiten controlar la geometría del ensamblaje molecular

de manera precisa, posibilitando, en determinadas ocasiones, la reversibilidad del proceso y la elasticidad de la estructura supramolecular de la que forma parte.

Existen muchas clases de complejos metálicos supramoleculares discretos, entre los que destacan los helicatos, mesocatos, catenandos, etc., algunos de los cuales serán comentados en los siguientes apartados.

1.2. Arquitecturas metalosupramoleculares autoensambladas

1.2.1. Helicatos

El término helicato fue introducido por Jean Marie Lehn en 1987 para describir a un complejo polimetálico de doble hebra con estructura helicoidal.³⁴ Un helicato metalosupramolecular^{5,35} es un complejo helicoidal constituido por una o más hebras orgánicas enrolladas y coordinadas alrededor de una serie de cationes metálicos que definen el eje de la hélice. El concepto de helicato incluye desde compuestos de coordinación clásicos hasta complicadas supermoléculas helicoidales. Sin embargo, todos ellos deben cumplir una serie de requisitos para ser considerados como tales:

a) Una o más hebras orgánicas acíclicas deben estar enrolladas y coordinadas a cationes metálicos a través de enlaces coordinados (enlaces dativos).³⁶ Esto excluye aquellas estructuras helicoidales que se generan a través de enlaces de hidrógeno (como, por ejemplo, el ADN y estructuras similares) y estructuras helicoidales cíclicas (nudos, macrociclos helicoidales, etc.).

b) El eje de la hélice debe estar compuesto por, al menos, dos cationes, formando un oligómero polinuclear discreto.

34 J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1987**, *84*, 2565.

35 C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2005.

36 D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.

Aunque también se consideran helicatos a las estructuras helicoidales en donde el eje de la hélice está formado por aniones,³⁷ no serán considerados en esta introducción. Cuando hablemos de helicatos, sin especificar, siempre estaremos haciendo referencia a helicatos de cationes metálicos.

1.2.1.1. Características de los helicatos

i) Partes de un helicato

Los helicatos metalosupramoleculares están formados por centros metálicos y hebras orgánicas moleculares (ligandos). Las hebras orgánicas se pueden describir como una sucesión de dominios enlazantes unidos por medio de espaciadores o separadores (Figura 1-6).³⁸ En los dominios enlazantes se encontrarían los átomos dadores susceptibles de formar enlaces coordinados con los cationes metálicos. El espaciador puede contener, o no, átomos dadores. La hebra molecular más simple estaría formada por dos dominios enlazantes unidos por un separador.

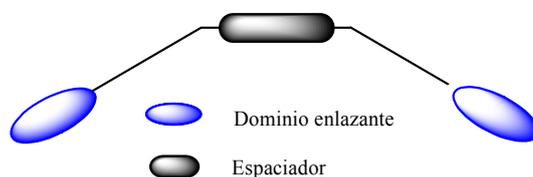


Figura 1-6. Hebra orgánica.

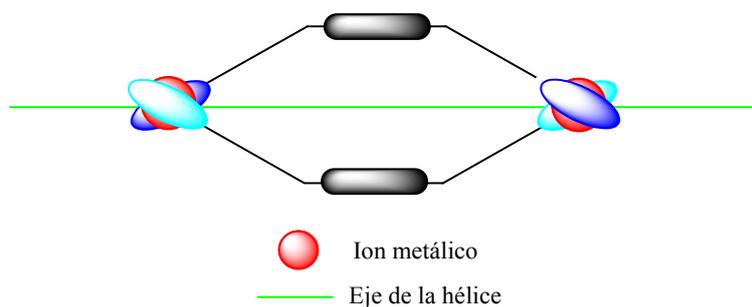


Figura 1-7. Eje de la hélice.

37 J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 277.

38 E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 67.

El eje de la hélice se podría definir como la línea imaginaria que pasa a través de los centros metálicos que forman parte del helicato (Figura 1-7).

ii) Información intrínseca

La generación de un helicato depende de las interacciones específicas que se establecen entre los cationes metálicos centrales y las hebras orgánicas.

La razón de que se utilicen sistemáticamente cationes metálicos en la síntesis de helicos se debe a que poseen una serie de propiedades intrínsecas muy útiles en los procesos de ensamblaje (ver apartado 1.1.4.1). Algunas de estas propiedades son:

- a) Los cationes metálicos poseen una gran variedad de números de coordinación y preferencias estereoquímicas.
- b) Presentan afinidad variable por diferentes unidades enlazantes.
- c) Poseen una serie de propiedades electrónicas, magnéticas y espectroscópicas que se expresan en el helicato final formado.

Por otro lado, la utilización de la síntesis covalente para la preparación de las hebras orgánicas ofrece posibilidades ilimitadas para el diseño de ligandos con informaciones intrínsecas que complementen a las de los centros metálicos. Estos ligandos deben poseer:

- a) Dominios enlazantes a lo largo de la hebra que coordinen efectivamente a los centros metálicos.
- b) Espaciadores adecuados entre las unidades enlazantes, lo suficientemente rígidos como para prevenir la formación de especies mononucleares, pero a la vez, lo suficientemente flexibles como para permitir un enrollamiento de las hebras alrededor del eje de la hélice para formar compuestos polinucleares estables.

El diseño de las hebras moleculares es de vital importancia a la hora obtener helicos supramoleculares.

iii) Helicidad molecular

Una hélice se caracteriza por el eje, la quiralidad y el campo (relación entre las propiedades lineales y angulares de la hélice). Geométricamente hablando, una hélice es la figura generada por el movimiento de un punto alrededor y a lo largo de una línea: el eje de la hélice. Este movimiento angular y lineal produce un volumen cilíndrico de área A , que es el área que genera un giro de la hélice alrededor de su eje, y de altura L (campo de la hélice), que es la proyección de los dos extremos de la hélice sobre el eje. La hélice puede ser de mano derecha (P, plus) o de mano izquierda (M, minus) dependiendo de si el giro es en el sentido o en contra de las agujas del reloj, respectivamente (siempre desde el punto de vista del observador). El producto $A \times L$ nos da el volumen de la hélice, V , definido por una hebra (Figura 1-8). La helicidad neta es la diferencia entre los volúmenes generados por las hélices P y M, y la helicidad absoluta viene dada por el volumen total del dominio de la hélice.

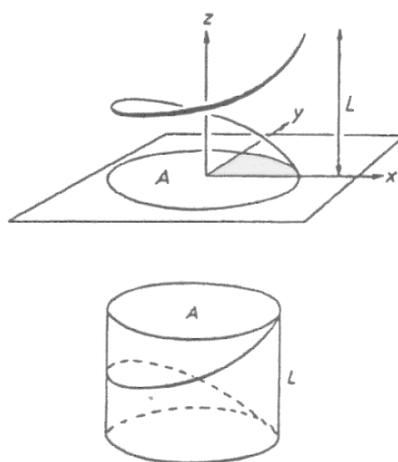


Figura 1-8. Helicidad molecular.

Estas definiciones necesitan ciertas modificaciones para ser aplicadas a las hélices moleculares:

a) Para un helicato ideal, el eje de la hélice está definido por la recta de regresión por mínimos cuadrados que pasa a través de los iones metálicos.

b) La disposición de los átomos en las hebras orgánicas puede considerarse como una combinación de movimientos de rotación y traslación alrededor de ese eje, que generan figuras geométricas no ideales.

c) La presencia de subunidades cíclicas en las hebras, normalmente produce la expansión de la hélice perpendicularmente al eje de la hélice.

d) El giro de la hélice se puede definir como el ángulo formado por las proyecciones de los extremos de la hélice sobre su eje, si miramos a la hélice en la dirección de su eje. En una hélice ideal este ángulo es de 360° . En un helicato supramolecular, el giro de la hélice será el ángulo que le falta (negativo) o le sobra (positivo) a la hebra para llegar a los 360° . El problema radica en que, normalmente, no es fácil escoger los extremos de la hebra, por lo que se suele tomar como tales a sus átomos dadores terminales (que coordinan a los iones metálicos).³⁹

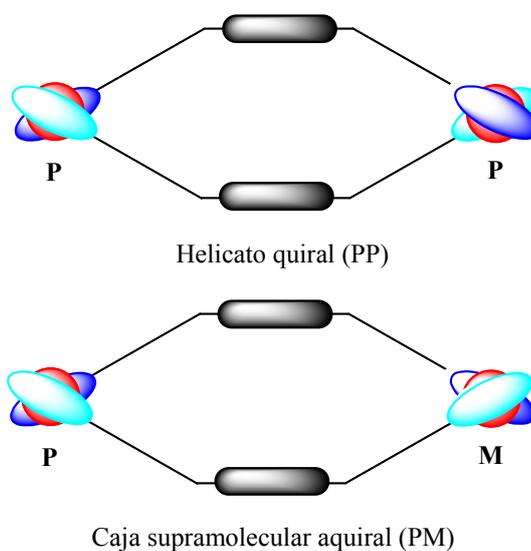


Figura 1-9. Quiralidad de un helicato.

La helicidad de un helicato se puede deducir a partir de las configuraciones absolutas (P y M) de los iones metálicos que lo forman. Para un helicato dinuclear de doble hebra existen dos posibles situaciones (Figura 1-9): i) que los dos centros metálicos posean la

³⁹ S. C. Shoner, A. M. Nienstedt, J. J. Ellison, I. Y. Kung, D. Barnhart, J. A. Kovacks, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5721.

misma configuración absoluta (PP o MM), y ii) que los dos iones tengan configuraciones opuestas (PM). En el primero de los casos tendremos un helicato quirál, mientras que en el segundo la disposición de los ligandos es del tipo “cara con cara”, dando lugar a un complejo aquiral no helicoidal, denominado mesocato o caja supramolecular.⁴⁰ Este análisis puede aplicarse a complejos de mayor nuclearidad y de doble o triple hebra: si todos los centros metálicos poseen la misma configuración absoluta el complejo será quirál.

1.2.1.2. Clasificación de los helicos

Los helicos se pueden clasificar, en primer lugar, en función del número de hebras enrolladas alrededor de los centros metálicos. Dependiendo de si están compuestos por una, dos o tres hebras se denominarán monohelicos, dihelicos o trihelicos, respectivamente. Normalmente se nombran añadiendo un prefijo numérico que hace referencia a los números de coordinación que presentan cada uno de sus centros metálicos. Así, un helicato [4+4] será un dihelico dinuclear en donde los dos centros metálicos poseen número de coordinación cuatro.

Además, los helicos se pueden clasificar como lineales, cuando los centros metálicos se sitúan en el eje de la hélice, mientras que cuando se disponen de modo pseudocircular o poligonal, dan lugar a los helicos circulares.

a) Monohelicos

Existe una gran cantidad de monohelicos mononucleares, obtenido por reacción entre iones metálicos y ligandos acíclicos.⁴¹ Aunque este tipo de complejos no entren dentro de la definición de helicos, pueden ser considerados como precursores de los dihelicos.⁴² Un ejemplo es el de la Figura 1-10.⁴³

40 C. Piguet, G. Hopfgranet, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9092.

41 F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *18*, 753.

42 E. C. Constable, R. Martínez-Máñez, A. M. W. Cargill Thompson, J. V. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1585.

43 W. Rasshofer, G. Orpen, W. M. Müller, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1108.

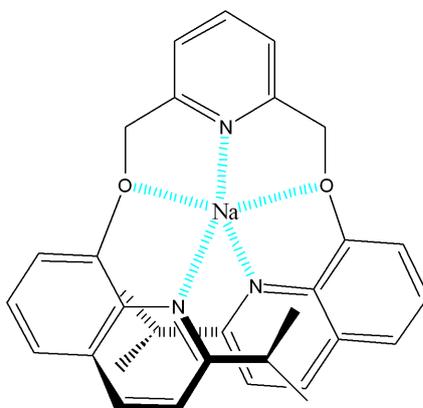


Figura 1-10. Enantiómero P de un monohelicato mononuclear quiral.

Los monohelicatos, al igual que los di y trihelicatos, son quirales y su helicidad viene determinada por la configuración absoluta del ion metálico (P o M).^{44,45}

b) Dihelicatos

Los primeros dihelicatos encontrados en la bibliografía hacen referencia a complejos polipiridínicos de Cu(I) y Ag(I).⁴⁶ Sin embargo, con el paso del tiempo se han ido publicando dihelicatos con otros centros metálicos como Mn(II),⁴⁷ Fe(II),⁴⁸⁻⁵⁰ Co(II),^{48,51-55} Ni(II),^{49,56,57} Zn(II)^{51,52,58-64} y Cd(II),⁶⁵ siendo más complicado encontrar

44 T. W. Bell, H. Jousselin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6283.

45 C. Deuschel-Cornioley, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Chem. Commun.*, **1990**, 121.

46 a) E. C. Constable, S. M. Elser, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2423; b) N. K. Solanki, A. E. H. Wheatley, S. Radojevic, M. McPartlin, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 521; c) H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2641; d) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 945; e) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4510; f) F. Tuna, J. Hamblin, A. Jackson, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2003**, 2141; g) L. J. Childs, M. Pascu, A. J. Clarke, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4291; h) N. C. Habermehl, P. M. Angus, N. L. Kilah, L. Norm, A. D. Rae, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1445; i) A. M. Stadler, N. Kyritsakas, G. Vaughan, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 59; j) A. Sengül, W.-J. Wangb, S. J. Coles, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 69; k) V. Amendola, M. Boiocchi, V. Brega, L. Fabbrizzi, L. Mosca, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 997.

47 a) S. D. Reid, A. J. Blake, W. Köckenberger, C. Wilson, J. B. Love, *Dalton Trans.*, **2003**, 4387; b) J. Tang, J. Sánchez Costa, G. Aromí, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4119.

48 K. T. Potts, K. M. Keshavarz, F. S. Tham, H. D. Abruña, C. Arana, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4436.

49 G. Rapenne, B. T. Patterson, J.-P. Sauvage, F. R. Keene, *Chem. Commun.*, **1999**, 1853.

50 M. A. Albretch, C. Riether, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 829.

51 a) E. C. Constable, M. Neuburger, D. Smith, M. Zehnder, *Chem. Commun.*, **1996**, 1917; b) E. C. Constable, A. J. Edwards, R. Martínez-Mañez, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3253.

52 E. C. Constable, M. Neuburger, L. A. Whall, M. Zehnder, *New J. Chem.*, **1998**, 219.

53 S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 636.

54 a) R. L. Paul, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 845; b) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

ejemplos con el ión Cu(II).^{66,67} La mayoría son derivados de ligandos del tipo polipiridínico en los que los centros metálicos pueden encontrarse tetra, penta o hexacoordinados. También se han introducido ciertas variaciones en las hebras, intercalando entre las unidades piridínicas otras unidades enlazantes como, por ejemplo, grupos tiazolil,⁵⁹ grupos pirazol,⁶⁸ grupos imínicos^{69,70} o derivados de salen.^{66d} También se han utilizado ligandos tipo base de Schiff,⁷¹⁻⁷³ con unidades enlazantes pirrol^{56a} o con átomos dadores de S.⁵⁹

55 D.-Y. Wua, G.-H. Wua, W. Huang, C.-Y. Duan, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 947.

56 a) W. S. Sheldrick, J. Engel, *Chem. Commun.*, **1980**, 5; b) A. Bylik, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2549; c) B. Hasenknoptz, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 1643; d) L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353.

57 a) N. K. Al-Rasbi, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4770; b) M. Isola, F. Balzano, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, G. U. Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1363.

58 a) D. Wester, G. J. Palenik, *Chem. Commun.*, **1975**, 74; b) D. Wester, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 755; c) G. Paolucci, S. Stelluto, S. Sitran, D. Ajo, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *193*, 57; d) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 616; e) C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9092; f) A. Bylik, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2783; g) C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Hopfgartner, J.-C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1541; h) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *69*, 1471; i) C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1830; j) P. J. Bonitatebus, Jr., S. K. Mandal, W. H. Armstrong, *Chem. Commun.*, **1998**, 939; k) B. J. McNelis, L. C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1831; l) Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2737.

59 C. R. Rice, S. Wörl, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 550.

60 E. Labisbal, A. Castiñeiras, C. A. Brown, D. X. West, *Z. Naturforsch. B*, **2001**, 230.

61 M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Licchelli, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, C. Sangregorio, L. Sorace, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3479.

62 R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1036.

63 R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572.

64 S. Bullock, L. J. Gillie, L. P. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, M. Whitehead, *Chem. Commun.*, **2009**, 4856.

65 a) E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1256; b) M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Comm.*, **1997**, 307; c) A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, S. Parsons, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2317; d) C. R. Rice, C. J. Baylies, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 755; e) M.-X. Li, Y. Bai, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J. Xu, Q.-J. Meng, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5459; f) T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, R. W. Harrington, W. Clegg, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2777; g) G. Bokolinis, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, C. R. Rice, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 115; h) N. K. Al-Rasbi, I. S. Tidmarsh, S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11641.

66 a) B. Hasenknoptz, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1996**, *93*, 1397; b) E. C. Constable, M. Neuburguer, D. R. Smith, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4207; c) M.-H. Shu, W.-Y. Sun, C.-Y. Duan, Y.-J. Fun, W.-J. Zhang, W.-X. Tang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 729; d) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem. Commun.*, **1999**, 1953.

67 a) L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4244; b) M. R. Bermejo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Vázquez, L. Sorace, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1753; c) D. Schultz, F. Biaso, A. R. M. Shahi, M. Geoffroy, K. Rissanen, L. Gagliardi, C. J. Cramer, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 7180; d) V. E. Campbell, X. de Hatten, N. Delsuc, B. Kauffmann, I. Huc, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6138.

68 R. L. Paul, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 845; b) T. K. Ronson, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1943.

69 V. Amendola, L. Fabrizzi, L. Linati, C. Mangano, P. Pallavicini, V. Pedrizzini, M. Zema, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3679.

70 B. J. Mc Nelis, L. C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1831.

71 L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353.

72 G. C. van Stein, G. van Koten, H. Passenier, O. Steinebach, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *89*, 79.

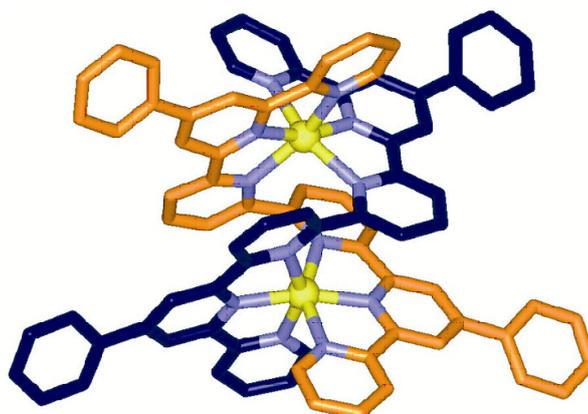


Figura 1-11. Dihelicato de Cu(II) con ligandos polipiridínicos sintetizado por Constable *et al.*^{66b}

En casi todos estos complejos el número de coordinación de los iones metálicos es seis debido a que, aunque las unidades enlazantes de las hebras sean bidentadas, los iones metálicos tienden a completar la coordinación con moléculas de disolvente u otros ligandos. No obstante, existen algunas excepciones:

- Se han publicado dihelicatos de Ni(II) donde los centros metálicos están tetracoordinados, siempre con ligandos tipo base de Schiff.^{58c,g}

- La mayoría de los dihelicatos de Zn(II) presentan número de coordinación cuatro,^{58i,60,74} aunque existen casos en donde la geometría alrededor de los centros metálicos es pseudooctaédrica.^{50,51a,59}

c) Trihelicatos

Son conocidos algunos trihelicatos derivados de metales divalentes, como Fe(II),⁷⁵⁻⁷⁸ Co(II),⁷⁹⁻⁸¹ Ni(II)⁷⁹⁻⁸⁴ y Ru(II).^{85,86} En todos ellos los iones metálicos están

73 G. Paolucci, S. Stelluto, S. Sitran, D. Ajo, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 193, 57.

74 A. Bylik, M. Harding, *Chem. Commun.*, **1995**, 1697.

75 S. Ferrere, M. C. Elliot, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5818.

76 S. L. Larson, S. M. Hendrikson, S. Ferrere, D. L. Derr, C. M. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5881.

77 A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Usón, J. Aymani, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1227.

78 a) S. Goetz, P. E. Kruger, *Dalton Trans.*, **2006**, 1277; b) Y. Parajó, J. Malina, I. Meistermann, G. J. Clarkson, M. Pascu, A. Rodger, M. J. Hannon, P. Lincoln, *Dalton Trans.*, **2009**, 4868; c) Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Iijima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8784; d) J. Vicente, J. Gil-Rubio, N. Barquero, V. Cámara, N. Masciocchi, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1053.

79 C. Piguat, G. Benardinelli, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4112.

hexacoordinados y poseen geometrías de coordinación pseudo-octaédricas. La mayoría son derivados de ligandos polipiridínicos (Figura 1-12), y unos pocos son derivados de ligandos tipo base de Schiff.^{74,75,79}

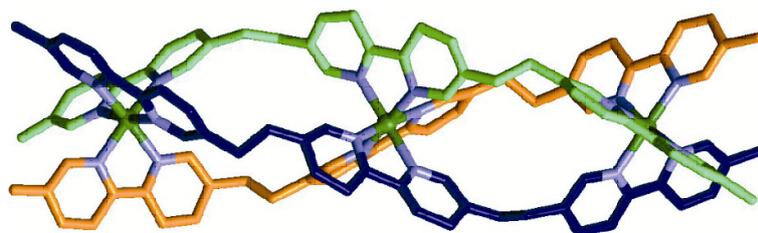


Figura 1-12. Trihelicato trinuclear de Ni(II) con ligandos polipiridínicos.⁸²

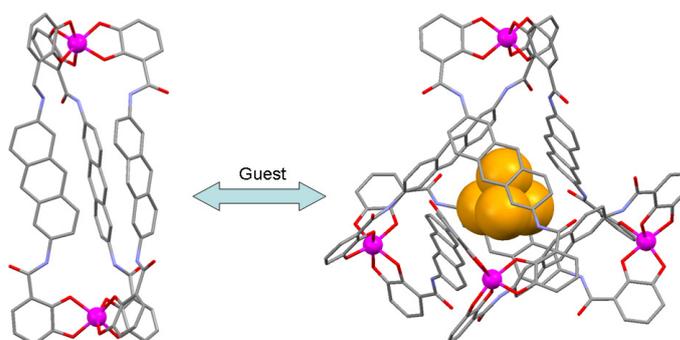


Figura 1-13. Interconversión del trihelicato $[\text{Ti}_2\text{-L}_3]^{4-}$ en el clúster tetraédrico $[\text{Ti}_4\text{-L}_6]^{8-}$ por interacciones *host-guest*.⁸⁷

Este tipo de complejos son de gran relevancia, ya que poseen la propiedad de actuar como huéspedes de pequeñas moléculas orgánicas. Cuando tienen lugar estas interacciones *host-guest* se puede lograr la interconversión controlada entre diversas especies metalosupramoleculares (Figura 1-13).⁸⁷

80 H. Cheng, D. Chun-ying, F. Cheng-Jie, M. Qing-Jin, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2000**, 2419.

81 a) L. P. Harding, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, C. R. Rice, Z. Zeng, *Dalton Trans.*, **2004**, 2396; b) S. G. Sreerama, S. Pal, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6299; c) Z. Zhang, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **2009**, 6931.

82 R. Kramer, J-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 704.

83 a) M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 1807; b) F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5737.

84 A. Dobrov, V. B. Arion, S. Shova, A. Roller, E. Rentschler, B. K. Keppler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4140.

85 G. I. Pascu, A. C. G. Hotze, C. Sánchez-Cano, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4374.

86 C. R. K. Glasson, G. V. Meehan, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. A. Smith, F. R. Keene, C. Motti, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 10535.

87 M. Sherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1588.

d) Helicatos circulares

Los ligandos polidentados combinados con iones metálicos no conducen necesariamente a la formación de helicatos lineales, si no que en algunos casos se han obtenido helicatos circulares (Figura 1-14).^{46f,g,67a,88-91}

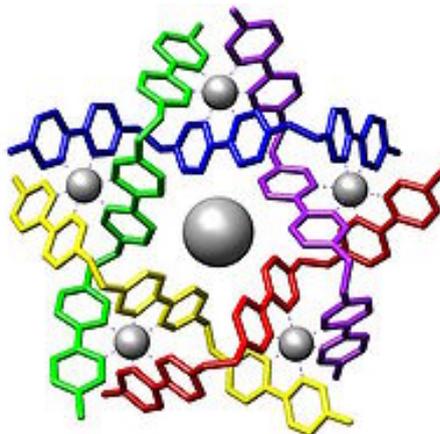


Figura 1-14. Helicato circular pentanuclear de Fe(II) obtenido por Lehn *et al.*⁹⁰

Cabe destacar que en muchos casos, los helicatos circulares están en equilibrio con su forma no cíclica^{88b,92} o incluso con otras arquitecturas supramoleculares.⁹³

e) Helicatos clúster

Los *helicatos clúster* (Figura 1-15) son “*helicatos polinucleares en los cuales los centros metálicos se encuentran organizados formando un poliedro alrededor del eje helicoidal*”.⁹⁴ Uno de los factores que determinan la obtención de helicatos clúster es el propio diseño de los ligandos, que deben ser potencialmente helicantes y, en el caso

88 J. Gisper Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

89 a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10956; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3265; c) R. A. Muna, Al-Mandhary, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 954; d) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

90 B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1838.

91 D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 99.

92 a) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Commun.*, **1999**, 195; b) J. Hamblin, F. Tuna, S. Bunce, L. J. Childs, A. Jackson, W. Errington, N. W. Alcock, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, E. Leize-Wagner, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9286.

93 a) J. Heo, Y.-M. Jeon, C. A. Markin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7712; b) E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Dalton Trans.*, **2009**, 7639.

94 M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182.

particular de las *bistiosemicarbazonas*, dianiónicos. Otro factor importante es la existencia en los ligandos de átomos dadores blandos, que permita controlar el ensamblaje de los helicatos a través del estado de oxidación de los centros metálicos.

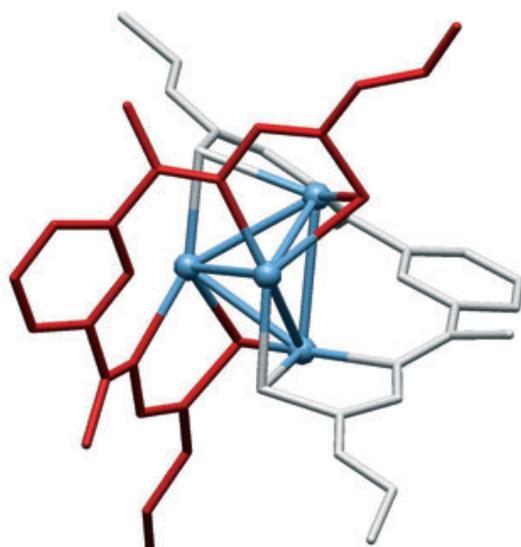


Figura 1-15. Estructura del helicato clúster $[Ag_4(L)_2] \cdot 4DMSO$ preparado en nuestros laboratorios.⁹⁴

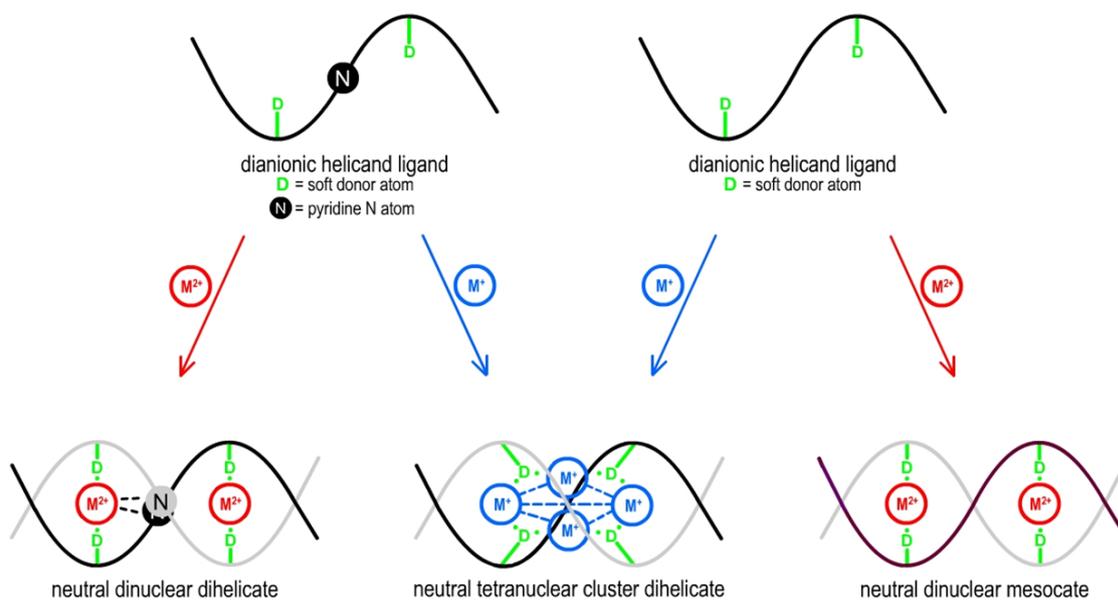


Figura 1-16. Metodología de obtención de helicatos clúster y otras especies supramoleculares.⁹⁵

Nuestro grupo de investigación fue pionero en el desarrollo de una metodología sintética para acceder a este nuevo tipo de helicanos (Figura 1-16).^{94,95} Desde entonces se han publicado trabajos en los que se presentaron nuevos ejemplos de *helicanos clúster*,⁹⁶ destacando compuestos con *cores* constituidos por tres iones Ni(II),^{96b} y cuatro^{96a} y cinco^{96c} iones Cu(I).

1.2.1.3. Analogías y diferencias estructurales entre los helicanos y el ADN

Se pueden realizar comparaciones y establecer analogías entre la estructura de doble hélice del ADN y la de los helicanos metalosupramoleculares. Sin embargo, las diferencias entre ambas estructuras son grandes.

La primera y más evidente es que los helicanos se mantienen unidos a través de los enlaces dativos que se establecen entre los átomos dadores de las hebras y los iones metálicos que forman el eje de la hélice. Por el contrario, las dos cadenas de polinucleótidos del ADN lo hacen a través de los enlaces de hidrógeno que se establecen entre bases nucleicas complementarias (Figura 1-17).

Otra gran diferencia entre las dos estructuras es que, en la mayoría de los helicanos, las unidades enlazantes se disponen simétricamente y en posiciones opuestas de la hélice, dando lugar a surcos de igual tamaño entre las hebras, mientras que el ADN se caracteriza por la existencia de un surco mayor y otro menor (Figura 1-18).

En 1984 van Koten⁹⁷ describió un complejo dinuclear catiónico $[\text{Ag}_2(\text{N}_4)_2]^{2+}$ con estructura helicoidal, en donde los átomos dadores no estaban dispuestos simétricamente. Más tarde, Fabrizzi⁶⁹ preparó un compuesto catiónico helicoidal de Cu(II) derivado de un ligando bis-iminoquinolina con cierto grado de asimetría en las hebras moleculares. Sin

95 M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.

96 a) Z. Grote, S. Bonazzi, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10382; b) M. Bera, G. Aromí, W. Tak Wong, D. Ray, *Chem. Commun.*, **2006**, 671; c) K. Yoneda, K. Adachi, K. Nishio, M. Yamasaki, A. Fuyuhiko, M. Katada, S. Kaizaki, S. Kawata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5459; d) R.W Saalfrank, A. Scheurer, R. Puchta, F. Hampel, H. Maid, F. W Heinemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 265; e) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317; f) A. Zhu, J. Zhang, Y. Lin, X. Chen, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7389; g) J.-Z. Hou, M. Li, Z. Li, S.-Z. Zhan, X.-C. Huang, D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1711; h) S.-Z. Zhan, M. Li, J.-Z. Hou, J. Ni, D. Li, X.-C. Huang, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8916.

97 G. C. Van Stein, G. Van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4486.

embargo, no fue hasta 1999 cuando Hannon advirtió por vez primera sobre la importancia de esta asimetría en algunos heli-catos metalosupramoleculares, al publicar el estudio estructural realizado sobre un dihelicato de Ag(I).⁹⁸ Posteriormente, nuestro grupo de investigación presentó nuevos dihelicatos con surco mayor y surco menor.⁹⁹

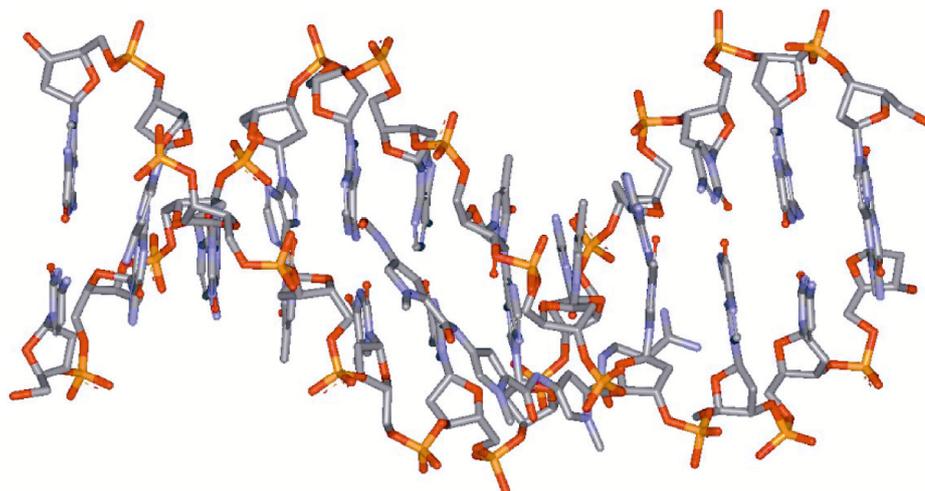


Figura 1-17. Estructura de doble hélice del ADN.

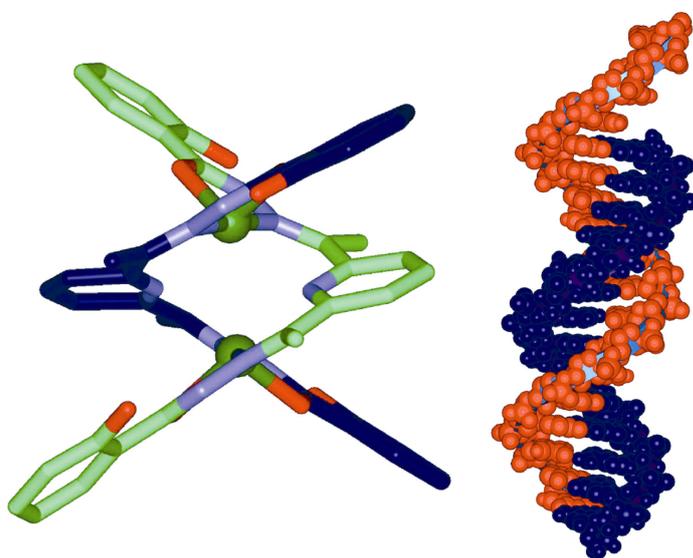


Figura 1-18. Comparación entre la estructura simétrica de un dihelicato de Ni(II) (izquierda) y los dos surcos en la doble hélice del ADN (derecha).

98 M. J. Hannon, C. L. Painting, N. W. Alcock, *Chem Commun.*, **1999**, 2023

99 M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1863.

1.2.2. Mesocatos

Los *mesocatos* supramoleculares^{100,101} (Figura 1-19) se forman por la interacción de al menos dos ligandos y dos iones metálicos. Estos compuestos se obtienen cuando los ligandos orgánicos no se cruzan al coordinarse a los dos centros metálicos, mientras que cuando se cruzan, se obtiene una estructura de doble hélice.⁵⁸ En la mayoría de los casos, los ligandos orgánicos poseen dos unidades enlazantes bidentadas separadas por un espaciador de flexibilidad variable. Los iones metálicos, por su parte, suelen tener geometrías de coordinación plano cuadrada o tetraédrica distorsionada. Por ello, consideraremos a los mesocatos como una clase independiente de estructuras supramoleculares y no como una subclase dentro de los helicatos supramoleculares.

La diferencia química fundamental entre los mesocatos y los helicatos es que la configuración absoluta de los centros metálicos no es la misma y, por lo tanto, cambia la quiralidad. En un mesocato, las configuraciones de los centros metálicos son diferentes (PM), lo que implica que el complejo es aquiral.

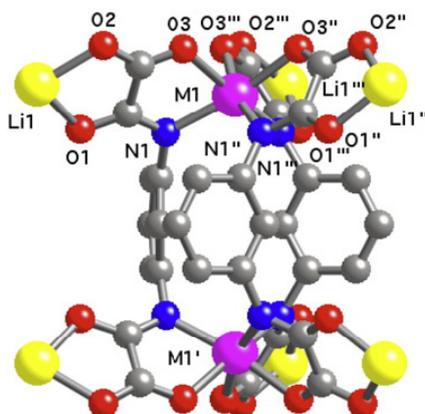


Figura 1-19. Mesocato de Co(II).^{102a}

La química de los mesocatos es todavía muy reciente, puesto que se han estudiado mucho menos que los helicatos relacionados, a pesar de su probado interés tecnológico.

100 a) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature*, **1994**, 367, 720; b) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6902; c) M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 1805; d) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1440.

101 M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 307.

Por ejemplo, mesocatos de cobalto(II) han sido empleados como bloques básicos para la preparación de nanoimanes moleculares (Figura 1-19).¹⁰²

En la gran mayoría de los casos han sido obtenidos con ligandos derivados de piridina, con los iones Co(II),^{102,103} Ni(II),¹⁰⁴ Cu(II),^{105,106} Zn(II),¹⁰⁷ Ag(I)¹⁰⁸ y Cd(II),¹⁰⁹ con fórmulas estequiométricas M_2L_2 .

1.2.3. Otras arquitecturas supramoleculares

a) *Catenandos y rotaxanos*. Un catenando es un catenano capaz de coordinarse a un ion metálico. Normalmente los catenatos (complejo catenando-metal) y los rotaxanos metálicos pueden desmetalarse, en un proceso que puede considerarse como un tipo especial de síntesis plantilla.^{110,111}

b) *Nudos*. Los nudos están compuestos de una única hebra molecular que se entrelaza consigo misma en tres puntos diferentes. La estrategia de síntesis es la siguiente: el primer paso consiste en formar un dihelicato dinuclear, y el segundo paso implica la conexión, a través de los grupos enlazantes adecuados, de los extremos de la doble hélice para formar el nudo. Los nudos metalosupramoleculares así formados pueden ser desmetalados para dar el correspondiente nudo supramolecular.^{110,112,113}

102 a) D. Cangussu, E. Pardo, M.-C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3394; b) T. Mochizuki, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2254.

103 R. Pedrido, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10862.

104 N. K. Al-Rasbi, H. Adams, L. P. Harding, M. C. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4770.

105 Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

106 M. A. Palacios, A. Rodríguez-Diéguez, A. Sironi, J. M. Herrera, A. J. Mota, V. Moreno, J. Cano, E. Colacio, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1901.

107 a) T. K. Ronson, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *New J. Chem*, **2006**, *30*, 26; b) S. D. Reid, C. Wilson, C. I. De Metteis, J. B. Love, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5286.

108 a) Y. P. Cai, C.-Y. Su, C.-L. Chen, Y.-M. Li, B.-S. Kang, A. S. Chan, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 163; b) J. Fielden, D.-L. Long, C. Evans, L. Cronin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3930; c) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2006**, 4996.

109 a) T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, R. Harrington, W. Clegg, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2777; b) C.-L. Chen, Q. Zhang, J.-H. Yao, J.-Y. Zhang, B.-S. Kang, C. Y. Su, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 2934.

110 D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2725.

111 a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Frontiers*, **1991**, *2*, 195; b) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **1999**, 615; c) J. Rebek Jr., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 278.

112 C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *28*, 189.

c) *Estanterías, escaleras y rejillas*. Una estantería supramolecular está constituida por un ligando lineal rígido con múltiples centros enlazantes, varias unidades de un ligando de estructura plana capaz de coordinar a un solo ión metálico, y los correspondientes iones metálicos, que actúan como “cemento” de la estantería. Si variamos la estructura de las moléculas planas para que puedan coordinar a dos iones metálicos actuando de puente entre ellos obtendremos una escalera supramolecular. Las rejillas supramoleculares son estructuras extremadamente complejas en las cuales no existen ligandos planos (sólo hebras rígidas polidentadas e iones metálicos), y en donde el ión metálico es el verdadero responsable de la construcción supramolecular (Figura 1-20).¹¹⁴⁻¹¹⁶

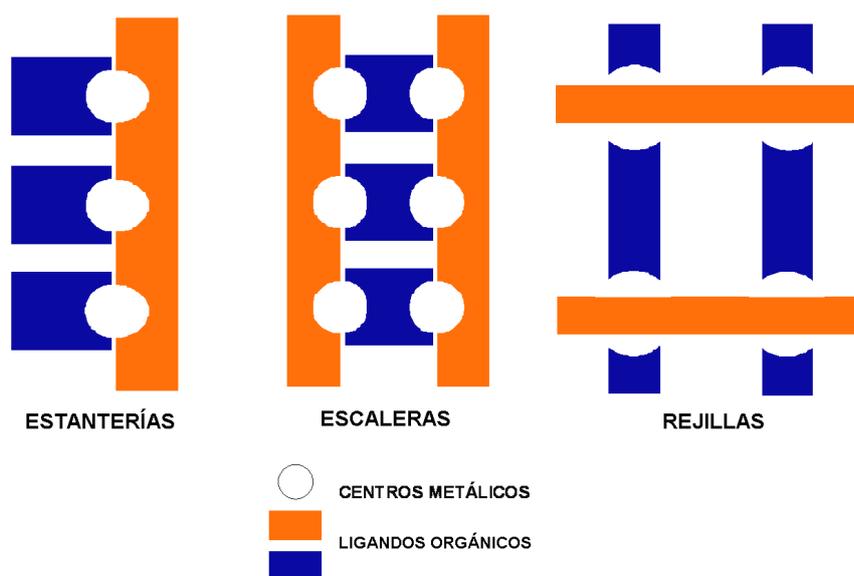


Figura 1-20. Representación esquemática de una estantería, de una escalera y de una rejilla supramolecular.

113 a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 277; b) J-C. Chambrón, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J-F. Nierengarten, J-P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, 67, 233.

114 H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.*, **1995**, 715.

115 G. S. Hanan, C. R. Arana, J-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1122.

116 a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2284; b) K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zawortko, *Chem. Commun.*, **1998**, 595; c) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 173; d) J. Rojo, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1421; e) A. M. García, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1803; f) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W-S. Li, M. A. Whithersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117.

1.2.4. Factores que participan en los procesos de autoensamblaje

La formación de una determinada arquitectura supramolecular a través del autoensamblaje de sus componentes depende principalmente de:

a) Los efectos derivados de la interacción de los componentes con el medio (moléculas de disolvente, especies iónicas en disolución).

b) Las propiedades enlazantes de los componentes, como son las preferencias coordinativas de los iones metálicos o la información intrínseca existente en las unidades enlazantes de los ligandos.

c) Las propiedades estructurales específicas de los ligandos, como son el tamaño, la flexibilidad o la forma.

d) Las interacciones no covalentes intra e intermoleculares que se produzcan.

En el caso de los helicatos, se han llevado a cabo diversos estudios que analizan como varían las estructuras si se realizan modificaciones en alguno de esos parámetros.^{56a,58f,59,68,79,98,117}

Se ha estudiado como la variación en la longitud del espaciador alquílico, entre las dos unidades enlazantes de un ligando orgánico, podría favorecer la formación de un helicato frente a un mesocato. En un principio se pensó que un aumento en el tamaño del separador alifático favorecía la formación del helicato frente al mesocato.¹¹⁸ Sin embargo, con la obtención de helicatos y un mesocatos derivados del mismo ligando, aunque con diferentes iones metálicos, la anterior teoría perdió consistencia.^{46k,119}

Otro de los factores a tener en cuenta es el disolvente. Así, Constable y otros autores propusieron que la presencia de un disolvente dador era capaz de romper

117 M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1656.

118 a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2134; b) M. Albrecht, C. Riether, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 829; c) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 996.

119 a) J. Xu, T. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2878; b) Z. Zhang, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **2009**, 6931.

dihelicatos dinucleares para dar lugar a sus correspondientes monómeros.^{5,38,120} Posteriormente, nuestro grupo de investigación rebatió esta teoría con los estudios realizados sobre un dihelicato de Ni(II), que seguía manteniendo la estructura helicoidal al ser recristalizado en diferentes disolventes dadores (piridina, metanol, etc.).^{121,122}

La naturaleza del metal también juega un papel determinante en la obtención de diferentes tipos de arquitecturas supramoleculares. En la Figura 1-21 se presentan dos complejos metálicos con el mismo ligando: uno mononuclear y el otro dinuclear, ambos recristalizados en un disolvente fuertemente dador como piridina.¹²¹ Estos son dos ejemplos significativos entre muchos otros.

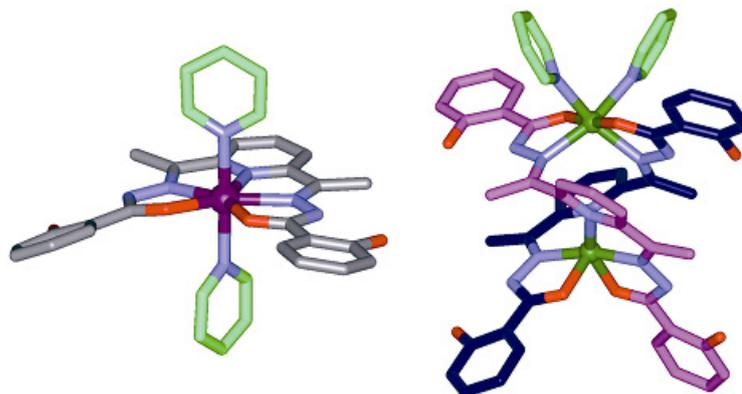


Figura 1-21. Monómero de Co(II) (izquierda) y dihelicato de Ni(II) (derecha) derivados del mismo ligando tipo base de Schiff. El átomo de cobalto y uno de los átomos de níquel están coordinados por dos moléculas piridina.¹²¹

Lo único que se sabe con certeza es que existen diferentes factores que influyen en la formación de los helicatos, que lo hacen conjuntamente y nunca en la misma medida. Es necesario, por lo tanto, seguir investigando sobre estas estructuras para conocer mejor cuales son las leyes que obedecen los procesos de autoensamblaje supramolecular.

120 S. W. Gaines, G. J. Palenik, R. C. Palenik, *Crys. Struct. Commun.*, **1981**, *10*, 673.

121 M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2211.

122 M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 506.

1.2.5. Aplicaciones de los compuestos metalosupramoleculares

En los últimos años el área de la Química Supramolecular ha experimentado un enorme impulso, debido a las propiedades que pueden presentar los diferentes compuestos metalosupramoleculares y que pueden ser de gran importancia en campos muy diversos como la Química de Materiales y la Biología Molecular. Pasaremos a comentar brevemente algunas de estas aplicaciones.

1.2.5.1. Propiedades magnéticas

Se han encontrado algunos compuestos supramoleculares que presentan interesantes comportamientos magnéticos,^{102,123} lo que demuestra que los principios del autoensamblaje supramolecular pueden ser empleados para la obtención de nuevos materiales.

1.2.5.2. Propiedades luminescentes

Licchelli y colaboradores estudiaron en profundidad algunas de las propiedades fotofísicas de los compuestos supramoleculares, como la fluorescencia,¹²⁴ la emisión exciplexa,¹²⁵ o la emisión excímera.¹²⁶

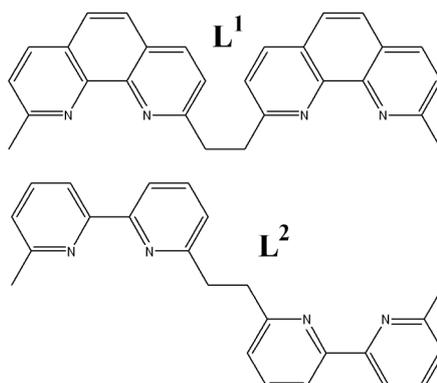


Figura 1-22. Ligandos L^1 y L^2 precursores de los dihelicatos $[\text{Cu}_2(L^1)_2]^{2+}$ y $[\text{Cu}_2(L^2)_2]^{2+}$.¹²⁷

123 M. Vázquez, A. Taglietti, D. Gatteschi, L. Sorace, C. Sangregorio, A. M. González, M. Maneiro, R. M. Pedrido, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2003**, 1840.

124 M. Licchelli, L. Linati, A. O. Biroli, E. Perani, A. Poggi, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5161.

125 M. Boiocchi, G. Colucci, M. Licchelli, E. Monzani, D. Sacchi, *Chem. Commun.*, **2003**, 2906.

126 M. Licchelli, A. O. Biroli, A. Poggi, D. Sacchi, C. Sangermani, M. Zema, *Dalton Trans.*, **2003**, 4537.

Estudios de modelización, de diferentes di- y trihelicatos, mostraron que en todos ellos el enrollamiento de las hebras alrededor del eje de la hélice da lugar a estructuras compactas en las que los iones metálicos no son fácilmente accesibles. Los estudios fotofísicos de los dihelicatos $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]^{2+}$ y $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2]^{2+}$ (Figura 1-22) establecieron que en ellos los metales están lo suficientemente protegidos de interacciones exteriores (como por ejemplo, procesos de *quenching* debidos al disolvente o a la presencia de aniones) como para dar lugar a procesos luminescentes.¹²⁷ La existencia de mínimas distorsiones en la geometría de coordinación de estos dihelicatos puede dar lugar a que los iones metálicos interactúen con el medio provocando una disminución total de la luminescencia.¹²⁸

Esta propiedad se utilizó para sintetizar helicatos fluorescentes de iones lantánidos para su uso como marcadores fluorescentes del citoplasma de células animales.¹²⁹ Bünzli y colaboradores han llevado a cabo una extensa investigación acerca de cómo las propiedades luminescentes de los bishelicatos derivados de metales lantánidos pueden aplicarse en el tratamiento de enfermedades como el cáncer. Estos compuestos pueden ser utilizados como marcadores tumorales,¹³⁰ gracias a la gran permeabilidad de las membranas celulares y a los elevados tiempos de permanencia de los helicatos en el citoplasma.^{130a,b}

Hannon y colaboradores¹³¹ también utilizaron las propiedades luminescentes de algunos helicatos para estudiar su posible interacción con el ADN.

1.2.5.3. Propiedades biológicas. Interacción con el ADN

La información que guarda el ADN depende de la secuencia de bases que lo componen. Es reconocido por otras biomoléculas en función del tamaño y la forma

127 A. Juris, R. Ziessel, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 225, 251.

128 a) C. Piguet, J.-C. Bünzli, G. Benardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8197; b) C. Piguet, G. Benardinelli, J.-C. Bünzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *Chem. Commun.*, **1995**, 2575; c) C. Piguet, *Chimia*, **1996**, 50, 144.

129 C. Vandevyver, A. Chauvin, S. Comby, J.-C. Bünzli, *Chem. Commun.*, **2007**, 1716.

130 a) A.-S. Chauvin, S. Comby, B. Song, C. D. B. Vandevyver, F. Thomas, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 9515; b) B. Song, C. D. B. Vandevyver, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 4125; c) V. Fernández-Moreira, B. Song, V. Sivagnanam, A.-S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver, M. Gijs, I. Hemmilä, H.-A. Lehr, J.-C. G. Bünzli, *Analyst*, **2010**, 135, 42; d) J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **2010**, DOI 10.1021/cr900362e.

131 M. Pascu, G. J. Clarkson, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2006**, 2635.

molecular de los surcos mayor o menor, de la existencia de cavidades hidrofóbicas o átomos dadores-aceptores de hidrógeno.¹³² Existe una gran variedad de biomoléculas naturales que interaccionan con el ADN mediante enlaces no covalentes, modificando la estructura del ADN para realizar su función biológica o bien para facilitar o impedir el enlace de otras moléculas. El diseño y síntesis de agentes que controlen la estructura del ADN presenta un gran número de aplicaciones potenciales: activar/desactivar procesos como la replicación o transcripción, controlar su plegamiento, desenvolver nuevos métodos estructurales para estudiar el propio ADN y su enlace con los nuevos fármacos a ensayar, etc.

De entre los metalofármacos anticancerígenos más conocidos, aquellos que contienen platino, como el *cis*-platino, y que se enlazan covalentemente al ADN, demostraron estar entre los medicamentos más efectivos. Sin embargo, los efectos secundarios de estos compuestos hacen necesaria la puesta a punto de nuevos fármacos que actúen a muy diferentes niveles moleculares.¹³³

El estudio de la interacción no covalente entre complejos metálicos y el ADN es un área mucho menos desarrollada que la de los compuestos de Pt que interaccionan covalentemente.¹³⁴ Los compuestos de coordinación metálicos son particularmente adecuados para la interacción no covalente con el ADN, debido tanto a la polarización producida entre los átomos dadores y aceptores en los enlaces de hidrógeno, como a la carga positiva de los iones metálicos que contribuyen enérgicamente al enlace no covalente con el ADN aniónico. Las interacciones de los heli-catos con el ADN¹³⁵ abrieron un amplio e interesante campo de estudio para numerosos científicos. El trabajo pionero realizado por Hannon y colaboradores profundiza en esta línea, demostrando que heli-catos tetracatiónicos supramoleculares se enlazan fuertemente al ADN e inducen su

132 L. Stryer, *Biochemistry*, New York, W. H. Freeman, **1988**.

133 U. McDonnell, J. M. C. A. Kerchoffs, R. P. M. Castineiras, M. R. Hicks, A. C. G. Hotze, M. J. Hannon, A. Rodger, *Dalton Trans.*, **2008**, 667.

134 a) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**; b) J. D. Roberts, J. Peroutka, N. Farrell, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 77, 51.

135 B. Schoentjes, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1.

enrollamiento molecular (Figura 1-23).¹³⁶ El estudio dentro de este campo se amplió a la utilización de complejos de rutenio así como complejos con unidades intercalantes (o una combinación de ambos motivos).^{137,138}

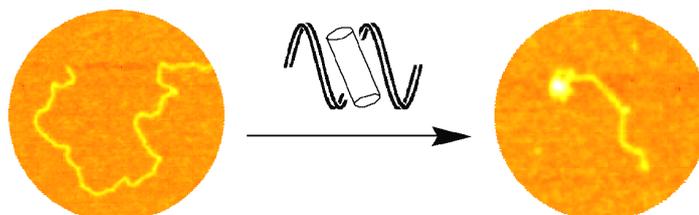


Figura 1-23. Imagen AFM del enrollamiento que el helicato $[\text{Fe}_2(\text{L-CH}_2)_3]^{4+}$ provoca en el ADN.¹³⁶

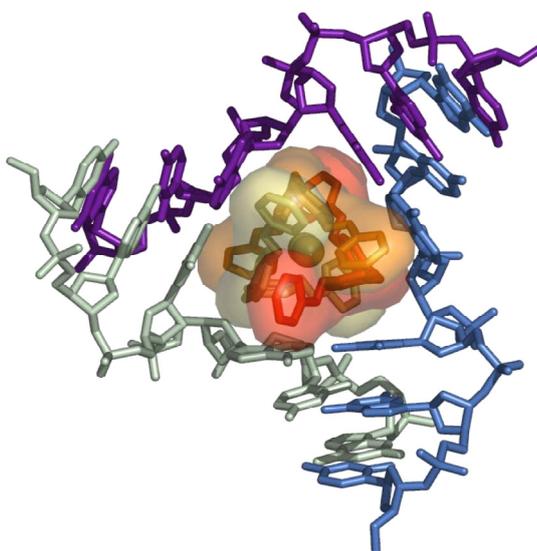


Figura 1-24. Estructura 3-way junction obtenida por Hannon *et al.* para un trihelicato de hierro y plásmidos lineales.⁷⁷

136 a) I. Meistermann, A. Rodger, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P. M. Rodger, J. Peberdy, C. J. Isaac, M. J. Hannon, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **2002**, *99*, 5069; b) U. McDonnell, M. R. Hicks, M. J. Hannon, A. Rodger, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 2052.

137 a) A. C. G. Hotze, S. E. Casper, D. de Vos, H. Kooigman, A. L. Spek, A. Flamingni, M. Bacac, G. Sava, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2004**, *9*, 354; b) A. H. Velders, K. Van der Schilden, A. C. G. Hotze, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, *Dalton Trans.*, **2004**, 448; c) E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Curr. Top. Med. Chem.*, **2004**, *4*, 1525; d) E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Met. Ions. Biol. Syst.*, **2004**, *42*, 323; e) Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun.*, **2005**, 4764; f) C. G. Hartinger, S. Zorbas-Selfried, M. A. Jakupce, B. Kynast, H. Zorbas, B. K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 891.

138 a) I. Greguric, J. R. Aldrich-Wright, J. G. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3621; b) J. G. Collins, A.-D. Sleeman, J. R. Aldrich-Wright, I. Greguric, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3133; c) D. Z. Coggan, I. S. Haworth., P. J. Bates, A. Robinson, A. Rodger, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4486; d) B. Onfelt, P. Lincoln, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10846; e) K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2777; f) B. T. Farrer, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 44.

En 2006, de nuevo Hannon y colaboradores, estudiando la interacción de los heli-catos metalosupramoleculares de hierro con plásmidos lineales, encontraron una nueva forma de interacción de los heli-catos, gracias a la obtención de una estructura en forma de *3-way junction* (Figura 1-24).⁷⁷ En esta estructura se producían interacciones de tipo electrostático entre la carga positiva del heli-cato y la carga negativa de los grupos fosfato del ADN, y de tipo π -stacking entre los anillos fenilo del heli-cato y las bases timina y la adenina. Posteriormente heli-catos triples de hierro fueron estudiados como agentes antimicrobianos.¹³⁹

Considerando las propiedades antitumorales de algunos compuestos de rutenio, Hannon y colaboradores¹⁴⁰ estudiaron la interacción de diferentes heli-catos de rutenio insaturados, con posiciones de coordinación lábiles con los que se puede unir directamente al ADN. Sin embargo, también se comprobó, que heli-catos saturados derivados de este metal presentan una notable interacción con el ADN.⁸⁵

1.2.5.4. Propiedades físico-químicas

a) Máquinas moleculares

Las máquinas moleculares¹⁴¹ son sistemas en los cuales uno de los componentes puede interconvertirse entre dos topologías diferentes, haciendo que uno de los fragmentos se mueva con respecto al conjunto de la molécula o bien que toda la molécula se reorganice entre dos conformaciones diferentes.

Lehn y Sauvage describieron en 1984¹⁴² un sistema compuesto por iones Cu(II)/Cu(I) y ligandos tipo quarterpiridina, mediante el cual se podía controlar

139 A. D. Richards, A. Rodger, M. J. Hannon, A. Bolhuis, *Int. J. Antimicrob. Ag.*, **2009**, *32*, 469.

140 A. C. G. Hotze, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4839.

141 a) R. A. Bissel, E. Córdoba, A. E. Knifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, *369*, 133; b) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9399; c) G. De Santis, L. Fabrizzi, D. Iacopino, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 827; d) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 405; e) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 611; f) L. Fabrizzi, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambarbieri, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 682.

142 J.-P. Gisselbretcht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. V. Meersche, *Nouv. J. Chim.*, **1984**, *8*, 661.

electroquímicamente el proceso de autoensamblaje-desensamblaje de una doble hélice. Partiendo de un complejo monomérico de Cu(II) se podía obtener la doble hélice dimérica de Cu(I) por reducción electroquímica. El proceso podía invertirse por oxidación electroquímica de los iones Cu(I) de la doble hélice, aunque el proceso fuese mucho más lento. Fabbrizzi⁶⁹ (Figura 1-25) y Sauvage¹⁴³ (Figura 1-26) han seguido trabajando en este campo durante estos años.

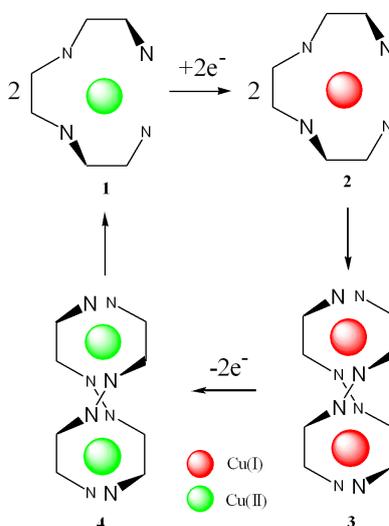


Figura 1-25. Máquina molecular, basada en un sistema Cu(II)/Cu(I), diseñada por Fabbrizzi *et al.*⁶⁹

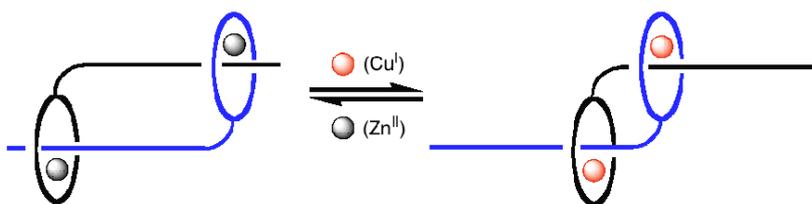


Figura 1-26. Músculo molecular, basado en un sistema Cu(I)/Zn(II), diseñado por Sauvage.¹⁴³

b) Receptores de aniones

Los helicatos supramoleculares no fueron inicialmente diseñados para actuar como sensores de aniones. Sin embargo, en los últimos años, algunos grupos de investigación han publicado trabajos en los que helicatos son capaces de actuar como receptores

143 M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1456.

exohelicoidales. Así, Rice y colaboradores publicaron estudios de reconocimiento con un helicato triple dinuclear de cobalto con ligandos amido, que interacciona con los aniones nitrato y perclorato mediante enlaces de hidrógeno.¹⁴⁴ El grupo de Hannon publicó la estructura cristalina del dihelicato $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2][\text{PF}_6]_2$ en la que se observa la formación de enlaces de hidrógeno de las moléculas de complejo con los iones PF_6^- , mientras que con el anión Cl^- se forman cadenas en las que el anión se intercala entre moléculas de complejo.¹⁴⁵

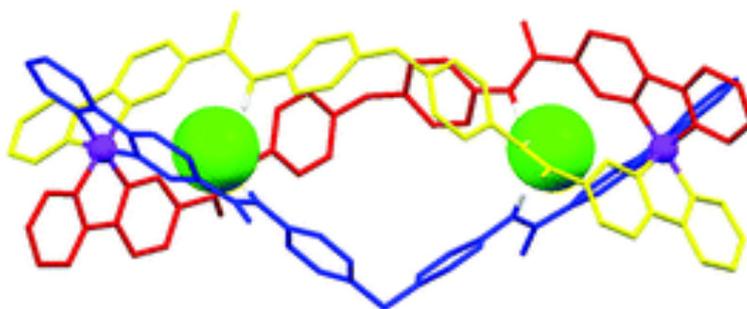


Figura 1-27. Modelización molecular del helicato triple $[\text{Fe}_2(\text{L}1)_3(\text{Cl})_2]^{2+}$ conteniendo a dos aniones cloruro en su cavidad intrahelicoidal.¹⁴⁸

Los helicatos también pueden encapsular en su cavidad intrahelicoidal a diferentes aniones, mediante interacciones no covalentes, principalmente por enlace de hidrógeno. Así, el primer ejemplo encontrado del encapsulamiento de aniones dentro de un dihelicato fue publicado por Tasker en 2002. En este trabajo se presentó un dihelicato de Cu(II) en cuya cavidad se acomodaban aniones ClO_4^- , SO_4^- y BF_4^- .¹⁴⁶ Posteriormente, se han publicado más ejemplos tanto por el grupo de Tasker¹⁴⁷ como por otros investigadores (Figura 1-27).¹⁴⁸

144 a) L. P. Harding, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, C. R. Rice, Z. T. Zeng, *Dalton Trans.*, **2004**, 2396; b) L. P. Harding, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, C. R. Rice, Z. T. Zeng, *Chem. Commun.*, **2004**, 654.

145 A. Lavalette, F. Tuna, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Commun.*, **2003**, 2666.

146 P. G. Plieger, S. Parsons, A. Parkin, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3928.

147 a) M. Wenzel, G. B. Jameson, L. A. Ferguson, Q. W. Knapp, R. S. Forgan, F. J. White, S. Parsons, P. A. Tasker, P. G. Plieger, *Chem. Commun.*, **2009**, 3606; b) M. Wenzel, S. R. Bruere, Q. W. Knapp, P. A. Tasker, P. G. Plieger, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2936.

148 S. Goetz, P. E. Kruger, *Dalton Trans.*, **2006**, 1277.

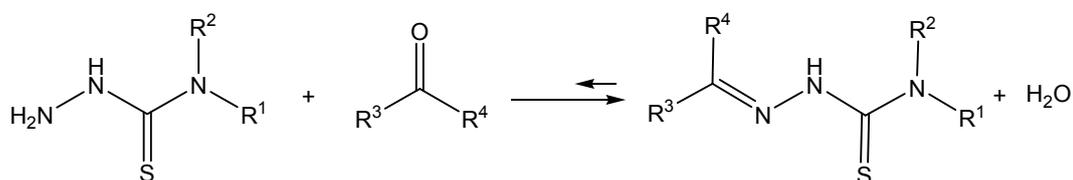
1.3. Ligandos tiosemicarbazona en la Química Supramolecular

1.3.1. Características generales

Las tiosemicarbazonas son ligandos de enorme interés debido a su gran versatilidad como sistemas dadores, a la variedad de especies químicas que forman¹⁴⁹ y al importante y amplio tipo de reacciones a las que pueden dar lugar. Estas características dependen, en gran medida, de su diversidad estructural que viene determinada por los grupos sustituyentes R en los compuestos de partida.

1.3.1.1. Obtención y equilibrios en disolución

Estos ligandos se sintetizan mediante una reacción de condensación entre una tiosemicarbazida y un compuesto carbonílico (aldehído o cetona) dando lugar a lo que se denominan bases de Schiff tiosemicarbazona (Esquema 1-1).



Esquema 1-1. Síntesis de una base de Schiff tiosemicarbazona.

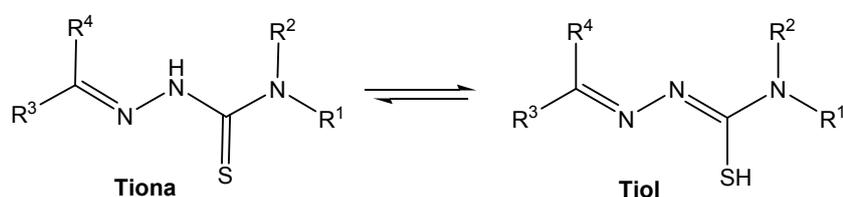
En disolución, las tiosemicarbazonas establecen un equilibrio tautomérico tiol-tiona que depende del pH del medio, aunque en estado sólido, la forma más estable es la forma tiona¹⁵⁰⁻¹⁵² (Esquema 1-2), existiendo en ambos casos una deslocalización de carga a través de la estructura.

149 J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 209, 197 y referencias citadas.

150 H. Beraldo, A. M. Barreto, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, N. L. Speziali, C. B. Pinheiro, G. Chapuis, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 645, 213 y referencias citadas.

151 S. Shanmuga, S. Raj, H-K Fun, X. Zhang, Y.-P. Tian, F.-X. Xie, J. Ma, *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, C56, 1238.

152 D. B. Lovejoy, D. R. Richardson, P. V. Bernhardt, *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, C56, 341.

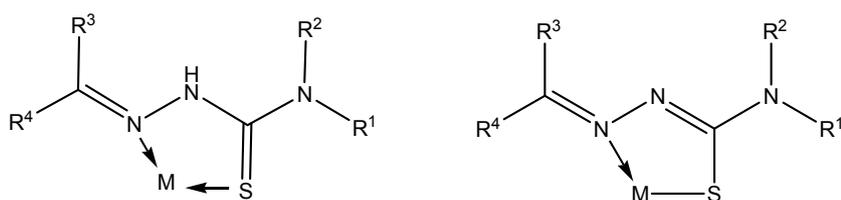


Esquema 1-2. Equilibrio tautomérico de las tiosemicarbazonas en disolución.

1.3.1.2. Posibilidades de coordinación

Las tiosemicarbazonas pueden actuar como ligandos neutros coordinándose al metal a través de su forma tiona o como ligandos aniónicos coordinándose a través de la forma tiolato (Esquema 1-3), obteniéndose así complejos catiónicos o neutros. En algunos complejos de cobalto(III) y cobre(II) se llegó a aislar una mezcla de ambas formas tautoméricas,¹⁵³ relacionándose este hecho con un proceso de oxidación de los iones metálicos a partir del estado di- y monovalente, respectivamente.

En la mayoría de los complejos metálicos la coordinación de los ligandos tiosemicarbazona se produce a través del átomo de azufre y del nitrógeno imínico o azometínico, dando lugar a la formación de un anillo quelato de cinco miembros muy estable termodinámicamente. En el caso de introducir sustituyentes en el átomo de azufre, la coordinación podría producirse a través de los átomos de nitrógeno hidrazídico¹⁵⁴ o tioamídico,¹⁵⁵ aunque este comportamiento es menos habitual.



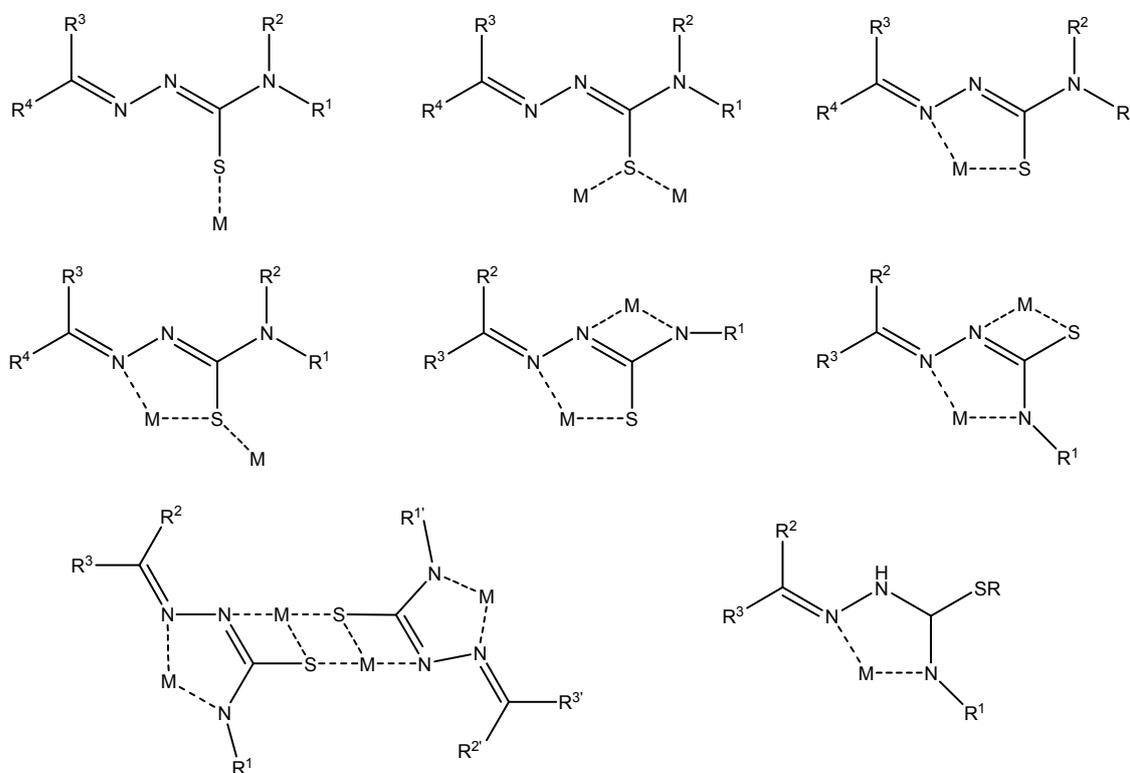
Esquema 1-3. Coordinación más habitual de los ligandos tiosemicarbazona al ión metálico.

153 a) A. V. Ablov, R. A. Stukan, K. I. Turta, N. V. Gerbeleu, C. V. Dyatlova, N. A. Barba, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1977**, *19*, 109; b) S. B. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *63*, 127; c) D. X. West, J. K. Swearingen, T. J. Romack, I. S. Billeh, J. P. Jasinski, Y. Li, R. J. Staples, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *570*, 129.

154 J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda-Varela, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1109.

155 a) N. V. Gerbeleu, M. D. Revenko, V. M. Leovats, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 1009; b) V. M. Leovac, V. I. Cesljevic, *Trans. Met. Chem.*, **1987**, *12*, 504; c) G. A. Bogadnovic, A. Spasojevic-de Biré, B. V. Prelesnik, V. M. Leovac, *Acta Cryst.*, **1998**, *C54*, 766.

La presencia de varios átomos dadores en la cadena tiosemicarbazona aumenta sus posibilidades coordinativas, encontrándose ejemplos en los que existe interacción con más de un centro metálico.¹⁴⁹ Además, la denticidad de los ligandos tiosemicarbazona puede aumentar con la existencia de átomos dadores adicionales en los grupos sustituyentes R. De este modo, en función del precursor carbonílico, podremos obtener ligandos *mono-* o *bistiosemicarbazona* que se pueden comportar como tridentados,¹⁵⁶ tetradentados,¹⁵⁷ pentadentados,¹⁵⁸ etc.



Esquema 1-4. Posibles modos de coordinación de ligandos tiosemicarbazona aniónicos.

156 a) D. X. West, C. E. Ooms, J. S. Saleda, H. Gebremedhin, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1994**, *19*, 554; b) K. A. Ketcham, I. Garcia, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 859; c) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 1911.

157 a) G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 841; b) S. B. Jiménez-Pulido, F. M. Linares-Ordóñez, M. N. Moreno-Carretero, M. Quirós-Olozabal, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 1096 y referencias citadas.

158 a) C. A. Brown, W. Kaminsky, K. A. Claborn, K. I. Goldberg, D. X. West, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, *13*, 10; b) M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3337 y referencias citadas.

Considerando lo expuesto anteriormente, dentro del comportamiento coordinativo de las tiosemicarbazonas podrían darse diversas situaciones que dependerán de las características del ión metálico, de sus preferencias por determinadas geometrías de coordinación, de los átomos dadores empleados en la coordinación, de la habilidad de los átomos de azufre para establecer puentes entre metales, entre otros. En el Esquema 1-4 se representan algunas de las posibilidades coordinativas para complejos tiosemicarbazona en los que el ligando se comporta como aniónico, coordinándose al centro metálico en su forma tiolato.

Entre las tiosemicarbazonas más estudiadas, destacan aquellas que contienen anillos heterocíclicos substituídos en *orto* debido a su actividad biológica, especialmente aquellas derivadas de piridina¹⁵⁹ e isoquinolina,¹⁶⁰ para las que se ha estudiado su relación estructura-actividad.

1.3.2. Estructuras metalosupramoleculares derivadas de tiosemicarbazona

Tradicionalmente, los helicanos y cajas supramoleculares se han venido obteniendo utilizando ligandos neutros con grupos dadores de nitrógeno u oxígeno, de modo que los complejos metálicos formados resultaron ser especies cargadas positivamente.^{35,38,161,162} Considerando la presencia de grupos NH desprotonables en los ligandos base de Schiff derivados de tiosemicarbazona, éstos podrían ser empleados para generar complejos

159 a) D. X. West, C. S. Carlson, K. J. Bouck, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1991**, *16*, 271; b) D. X. West, H. Gebremedhin, T. J. Romack, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1994**, *19*, 426; c) D. X. West, N. M. Kozub, G. A. Bain, *Transition Met. Chem.*, **1996**, *21*, 52; d) D. X. West, G. A. Bain, R. J. Butcher, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, J. P. Jasinsky, Y. Li, R. Y. Pozdniakiv, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 665.

160 a) I. Antonini, F. Claudi, P. Franchetti, M. Grifantini, S. Martelli, *J. Med. Chem.*, **1977**, *20*, 447; b) M. Mohan, P. Sharma, N. K. Jha, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *106*, 117; c) M. C. Liu, T. S. Lin, P. Penketh, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, 4234.

161 A. Von Zelewsky, O. Mamula, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 219.

162 a) J. Fielden, D.-L. Long, C. Evans, L. Cronin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3930; b) T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, S. J. A. Pope, D. Sykes, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2007**, 1006; c) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2006**, 4996.

neutros con estructuras helicoidales o tipo mesocato que incorporen átomos de azufre en el sistema dador.^{61,157a,163-166}

En los últimos años se ha comenzado a estudiar el carácter supramolecular que presentan algunos complejos derivados de tiosemicarbazona y cuáles son los factores que influyen en la obtención de estos compuestos. Como resultado de estos estudios se han obtenido cuatro complejos dimeros de Zn(II) con estructura *bishelicoidal* a partir de ligandos tiosemicarbazona pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina. Estos complejos se diferencian en las distintas geometrías de coordinación en torno a los dos centros metálicos, obteniéndose los isómeros estructurales [6+6] con geometría de coordinación octaédrica,¹⁶⁴ dos isómeros [6+4] con geometrías octaédrica y tetraédrica,^{60,164} y un isómero [4+4] con geometría tetraédrica.^{157a}

A partir de ligandos *bistiosemicarbazona*, Dilworth *et al* lograron obtener complejos dinucleares *bishelicoidales* catiónicos de Cu(I) en los cuales los ligandos neutros se coordinaban a los iones metálicos, alcanzándose entornos de coordinación tetraédricos (Figura 1-28).¹⁶⁷

Otro tipo de complejos dimeros obtenidos a partir de ligandos tiosemicarbazona son aquellos que poseen estructura tipo *caja*. En la bibliografía se recogen dos compuestos dimeros de cinc¹⁶⁸ y cadmio¹⁶⁹ derivados de ligandos *bistiosemicarbazona*, en los que los átomos de azufre forman puentes entre los dos centros metálicos, evitando que las moléculas de ligando se crucen.

163 a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. L. Llamas-Saiz, *Chem. Commun.*, **2000**, 795; b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, I. M. Rivas, A. R. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 4174.

164 A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 210, 11.

165 T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, R. W. Harrington, W. Clegg, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2777.

166 a) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, R. Pedrido, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 465; b) A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. Fondo, M. Vázquez, M. R. Bermejo, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2561.

167 a) A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labisbal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5270; b) L. Alsop, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. Peach, J. T. Rider, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2770.

168 A. I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 780.

169 E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5222.

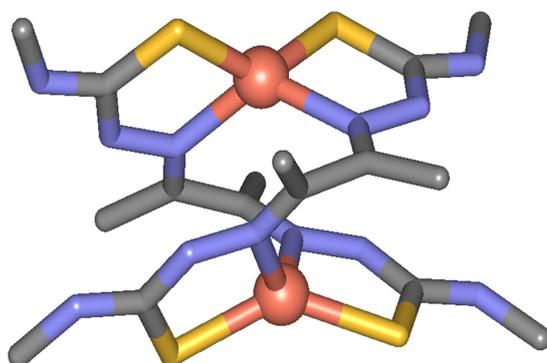


Figura 1-28. Complejo dinuclear bishelicoidal de Cu(II) obtenido por Dilworth *et al.*¹⁶⁷

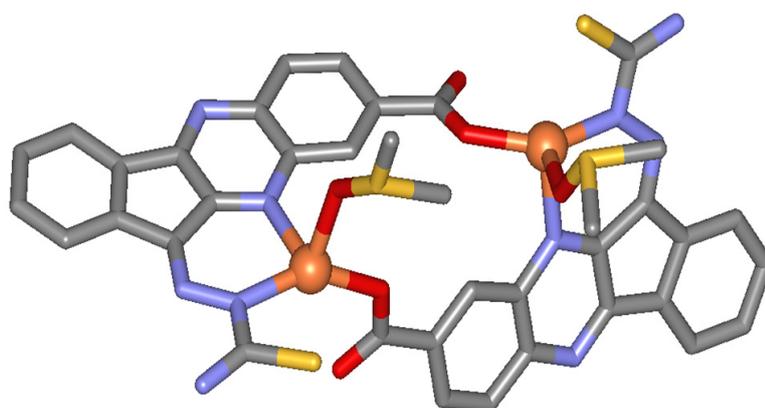


Figura 1-29. Complejo dímero de Zn(II) derivado de una tiosemicarbazona.^{170c}

En la bibliografía existen también otros ejemplos de complejos dímeros tipo caja de cobre(II)^{170a,b} y cinc(II)^{170c} (Figura 1-29) con ligandos tiosemicarbazona derivados de 8-carboxiindeno[1,2-b]quinoxalin-11-ona y di-2-piridilcetona, respectivamente. En estos casos, cada molécula de ligando se coordina a dos metales sin establecer puentes entre ellos.

En los últimos años nuestro grupo de investigación está llevando a cabo estudios de la química de coordinación de ligandos *bistiosemicarbazona* pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina con diferentes sustituyentes en la rama tiosemicarbazona,^{62,63,94,95,171-173} empleando como método de obtención la síntesis

170 a) C.-Y. Duan, X.-Z. You, T. C. W. Mak, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 1395; b) C.-Y. Duan, X.-Z. You, T. C. W. Mak, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 1397; c) X.-Q. Che, Y.-X. Gao, J.-W. Wang, *Acta Cryst.*, **2006**, C62, M440.

171 R. M. Pedrido. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.

electroquímica. Uno de los objetivos principales ha sido estudiar aquellos factores que determinan la obtención de estructuras helicoidales en los complejos metálicos obtenidos, así como su nuclearidad. Otro de los objetivos era realizar una comparación de su comportamiento coordinativo con el estudiado con anterioridad para complejos derivados de diversas hidrazonas.^{67b,121,122}

Los estudios estructurales realizados sobre complejos neutros de metales de transición y postransicionales parecen indicar que la naturaleza del ión metálico juega un papel fundamental a la hora de obtener especies monómeras o *bishelicoidales* con estos ligandos pentadentados.

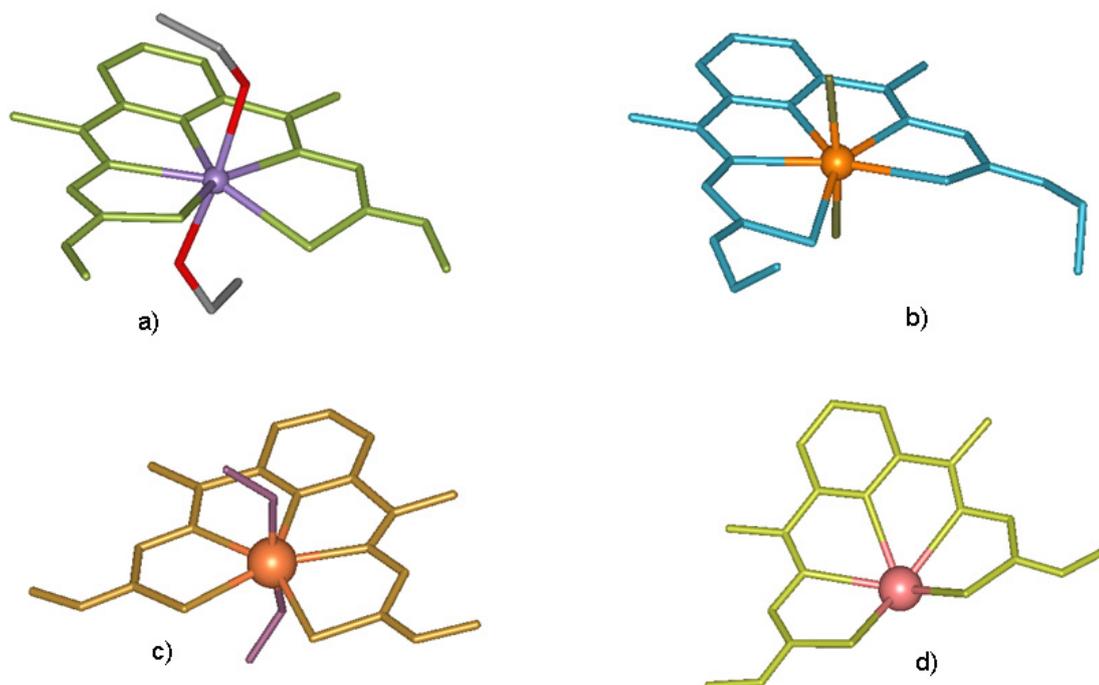


Figura 1-30. Estructuras de los complejos monómeros a) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{EtOH})_2]$,⁶² b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$,¹⁷³ c) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ¹⁷² y d) $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTszMe})]$.⁶²

172 M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 4.

173 R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

De estos estudios hemos podido concluir que los iones metálicos Mn(II), Sn(II) y Pb(II) dan lugar a complejos monómeros neutros (Figura 1-30) con los ligandos tiosemicarbazona metil o etil sustituidos^{62,63,172,173} en su forma dianiónica. Además, la obtención del complejo iónico $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pone de manifiesto que el grado de desprotonación del ligando no afecta a la estructura de los complejos formados.¹⁷³

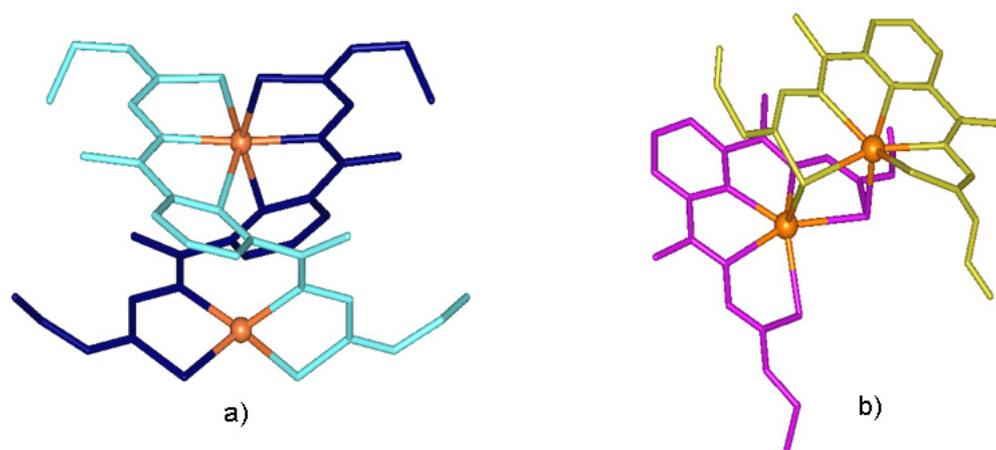


Figura 1-31. Estructuras del complejo bishelicoidal a) $[6+4] [\text{Zn}_2(\text{L})_2]^{94}$ y del complejo tipo caja b) $[6+6] [\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{DMSO})^{173}$.

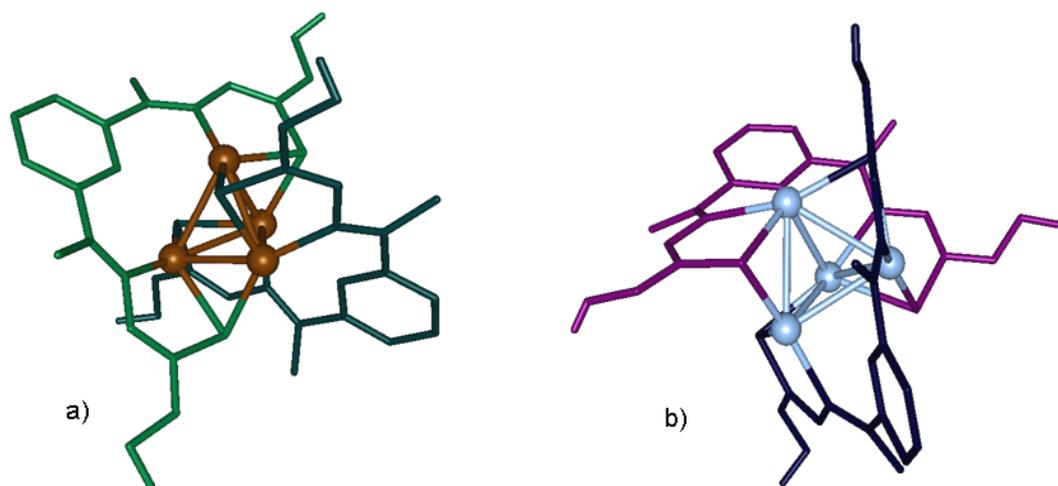


Figura 1-32. Estructuras de los complejos helicatos clúster a) $[\text{Cu}_4(\text{L})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ y b) $[\text{Ag}_4(\text{L})_2] \cdot 4\text{DMSO}$.⁹⁴

Sin embargo, se encontró que otros metales divalentes como Zn(II) y Cd(II) forman especies diméricas con diferente estructura, obteniéndose helicatos dinucleares en el caso del cinc^{62,63,94} y una estructura tipo *caja* en el caso del complejo de cadmio.¹⁷³

Los complejos dímeros *bishelicoidales* de Zn(II) poseen diferentes índices y geometrías de coordinación para cada centro metálico, obteniéndose dihelicatos [6+4] a partir de los ligandos con sustituyentes metilo⁶³ y etilo⁹⁴ y un dihelicato [5+5] derivado del ligando dimetil sustituido.⁶² En cambio, el complejo de cadmio derivado del ligando etil sustituido posee una estructura dimérica [6+6] tipo *caja*,¹⁷³ debido a que los átomos de azufre se comportan como puente entre los dos iones metálicos (Figura 1-31). La gran diferencia entre ambas estructuras podría deberse al diferente tamaño que presentan ambos iones metálicos. Cabe destacar que el átomo de nitrógeno del espaciador piridínico se coordina a los centros metálicos en todos los complejos derivados de metales divalentes.

Los ligandos *bistiosemicarbazona* pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina también resultaron ser precursores adecuados de un nuevo tipo de complejos *bishelicoidais* polinucleares denominados *helicatos clúster*,⁹⁴ en los cuales los iones metálicos se disponen formando un poliedro en torno al eje helicoidal. Así, a partir de los ligandos con sustituyentes metilo y etilo se obtuvieron helicatos tetranucleares (Figura 1-32) con los iones metálicos monovalentes Cu(I) y Ag(I).⁹⁴ En estos compuestos clúster los iones M(I) adoptan una geometría de coordinación plana trigonal mediante la formación de puentes intermetálicos a través de los átomos de azufre, permaneciendo el átomo de nitrógeno del espaciador piridínico sin coordinarse a los centros metálicos.

De todos estos estudios se puede concluir que el tamaño del ión metálico, el estado de oxidación y sus preferencias en el índice y geometría de coordinación influyen en la disposición que adopta el ligando al coordinarse y en el comportamiento puente de los átomos de azufre, formándose complejos metálicos de diferente estructura y nuclearidad. Además, la presencia de un átomo de nitrógeno en el espaciador, el número de ramas tiosemicarbazona en el ligando o la denticidad del mismo son factores que no sólo determinan la formación de los compuestos, sino que condicionan su estructura interna.

1.3.3. Aplicaciones de las tiosemicarbazonas

La química de las tiosemicarbazonas despertó gran interés no sólo por su versatilidad como ligandos,^{149,174} sino también por sus propiedades estructurales y biológicas,¹⁷⁵ destacando la actividad antitumoral, antibiótica, antifúngica y antivírica.¹⁷⁶⁻¹⁷⁹

Algunos estudios farmacológicos demostraron que la introducción de sustituyentes en la posición 4-N de ligandos tiosemicarbazona o *bis*(tiosemicarbazona)¹⁸⁰ tiene una gran influencia en su actividad biológica,¹⁸¹ aunque aún no se ha podido establecer completamente la relación entre actividad biológica y estructura.¹⁸² Algunos de los complejos de metales de transición derivados de tiosemicarbazona son considerados potentes agentes farmacológicos, presentando una mayor actividad que los ligandos de partida.^{183,184} Actualmente, se están realizando estudios para determinar el papel que juegan estos complejos cuando interactúan con el ADN. Estos estudios sugieren que los complejos tiosemicarbazona bloquean la biosíntesis del ADN,¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ mientras que otros

174 D. X. West, S. B. Padhye, P. B. Sonawane, *Struct. Bonding* (Berlin) **1991**, 76, 1.

175 B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. R. Pickens, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 46, L59.

176 D. X. West, A. E. Liberta, S. B. Padhye, R. C. Chitake, P. B. Sonawane, A. S. Kumbhar, R. G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 123, 49.

177 M. Carcelli, P. Mazza, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zanni, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, 57, 43 y referencias citadas.

178 A. Bachi, A. Bonardi, M. Carcelli, P. Mazza, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, C. Solinas, F. Zanni, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 69, 101.

179 R. Todeschini, A. L. P. De Miranda, K. C. M. Da Silva, S. C. Parrini, E. J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.*, **1998**, 33, 189.

180 a) M. C. Rodríguez-Argüelles, M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, 58, 157; b) A. I. Matesanz, J. M. Pérez, P. Navarro, J. M. Moreno, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 76, 29.

181 a) P. J. Sadler, *Ann. NY Acad. Sci.*, **1965**, 130, 71; b) G. M. Abu El-Reasch, M. A. Khattab, U. I. El-Ayaan, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1992**, 22, 1417.

182 a) I. H. Hall, K. G. Rajendran, D. X. West, A. E. Liberta, *Anticancer Drugs*, **1993**, 4, 231; b) D. X. West, A. E. Liberta, K. G. Rajendran, I. H. Hall, *Anticancer Drugs*, **1993**, 4, 241; c) I. H. Hall, M. C. Miller, D. X. West, *Metal-Based Drugs*, **1997**, 4, 89.

183 S. N. Pandeya, D. Siram, G. Nath, E. DeClercq, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **1999**, 9, 25 y referencias citadas.

184 a) A. G. Quiroga, C. Navarro Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 119 y referencias citadas; b) H. Beraldo, D. Gambino, *Mini Rev. Med. Chem.*, **2004**, 4, 31.

185 J. Easmon, G. Pustinger, G. Heinisch, T. Roth, H.H. Fiebig, W. Holzer, W. Jager, M. Jenny, J. Hoffmann, *J. Med. Chem.*, **2001**, 44, 2164.

186 a) M. B. Ferrari, G. G. Fava, E. Leporati, G. Pelosi, R. Rossi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 70, 145; b) M. C. Miller, C. N. Stineman, J. R. Vance, D. X. West, I. H. Hall, *Anticancer Res.*, **1998**, 18, 4131; c) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, W. A. Denny, G. J. Finlay, J. D. Ranford, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 70, 175; d) D. K. Saha, S. Padhye, S. Padhye, *Met. Based Drugs*, **2001**, 8, 73; e) H. Zhang, R. Thomas, D. Oupicky, F. Peng, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, 13, 47.

187 a) A. Papageorgiou, Z. Iakovidou, D. Mourelatos, E. Mioglou, L. Boutis, A. Kotsis, D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, D. X. West, M. A. Demertzis, *Anticancer Res.*, **1997**, 17, 247; b) D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, V. Varagi, A. Papageorgiou, D. Mourelatos, E. Mioglou, Z. Iakovidou, A. Kotsis, *Chemotherapy*, **1998**, 44, 421; c) A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 1399; d) D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 78, 347; e) D. Kovala-Demertzi, A. Boccarelli, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *Chemotherapy*, **2007**, 53, 148; f) J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, M. L. Pérez-Parallé, A. Sánchez, A. Sánchez-González, J. Sordo, A. Touceda, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, 102, 33.

indican que estos compuestos se comportan como agentes intercalantes.¹⁸⁸ Además, se encontró que algunos complejos tiosemicarbazona poseen propiedades fluorescentes, lo que permitió estudiar su distribución celular.¹⁸⁹

Algunas tiosemicarbazonas fueron empleadas contra diversas bacterias, tales como la bacteria responsable de la lepra^{174,190} y otras bacterias dañinas para el ser humano,¹⁹¹ obteniéndose una mayor efectividad contra las Gram positivas.^{192,193} Otros ligandos y complejos se mostraron eficaces frente a los protozoos parásitos causantes de enfermedades como la malaria,¹⁹⁴ la enfermedad del sueño¹⁹⁵ o la disentería amoébrica.¹⁹⁶ Los derivados de isatintiosemicarbazona son efectivos frente a algunos retrovirus,¹⁹⁷ adenovirus de la viruela¹⁹⁸ y otros virus,^{174,199} mientras que las derivadas de 2-acetilpiridina demostraron ser activas contra el virus del herpes.²⁰⁰

188 G. Nocentini, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **1996**, 22, 89.

189 A. R. Cowley, J. Davis, J. D. Dilworth, P. S. Donnelly, R. Dobson, A. Nightingale, J. M. Peach, B. Shore, D. Kerr, L. Seymour, *Chem. Commun.*, **2005**, 845.

190 a) N. E. Morrison, F. M. Collins, *Int. J. Lepr. Other Mycobact. Dis.*, **1981**, 49, 180; b) F. M. Collins, D. L. Klayman, N. E. Morrison, *J. Gen. Microbiol.*, **1982**, 128, 1349; c) C. C. Shepard, D. L. Klayman, J. P. Scovill, N. E. Morrison, *Int. J. Lepr. Other Mycobact. Dis.*, **1984**, 52, 7.

191 a) G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2601; b) N. C. Kasuga, K. Sekino, C. Koumo, N. Shimada, M. Ishikawa, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 84, 55; c) N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokohama, S. Nakano, N. Shimada, C. Koumo, K. J. Nomiya, *Inorg. Biochem.*, **2003**, 96, 298.

192 a) K. S. Kumar, S. K. Singh, S. N. Pandeya, *Bol. Chi. Farm.*, **2001**, 140, 238; b) S. A. Khan, P. Kumar, R. Joshi, P. F. Iqbal, K. Saleem, *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, 43, 2029 y referencias citadas.

193 a) D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.*, **1983**, 26, 35; b) D. L. Klayman, A. J. Lin, J. M. Hoch, J. P. Scovill, C. Lambros, A. S. Dobek, *J. Pharm. Sciences*, **1984**, 73, 1763.

194 a) J. P. Scovill, D. L. Klayman, C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, *J. Med. Chem.*, **1984**, 27, 87; b) C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, J. P. Scovill, D. L. Klayman, D. E. Davidson, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1982**, 22, 981; c) A. Walcourt, M. Loyevsky, D. B. Lovejoy, V. R. Gordeuk, D. R. Richardson, *Internacional J. Biochem. & Cell Biol.*, **2004**, 36, 401; d) D. C. Greenbaum, Z. Mackey, E. Hansell, P. Doyle, J. Gut, C. R. Caffrey, J. Lehrman, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, K. Chibale, *J. Med. Chem.*, **2004**, 47, 3212.

195 a) G. Aguirre, L. Boiani, H. Cerecetto, M. Fernández, M. González, A. Denicola, L. Otero, D. Gambino, C. Rigol, C. Olea-Azar, M. Faundez, *Bioorganic & Med. Chem.*, **2004**, 12, 4885; b) N. Fujii, J. P. Mallari, E. J. Hansell, Z. Mackey, P. Doyle, Y. M. Zhou, J. Gut, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, R. K. Guy, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2005**, 15, 121.

196 a) N. B. Shailendra, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2003**, 13, 689; b) N. Bharti, F. Athar, M. R. Maurya, A. Azam, *Bioorganic & Med. Chem.*, **2004**, 12, 4679; c) S. Sharma, F. Athar, M. R. Maurya, F. Naqvi, A. Azam, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, 40, 557 y referencias citadas.

197 a) Y. Teitz, D. Ronen, A. Vansover, T. Stematsky, J. L. Riggs, *Antiviral Res.*, **1994**, 24, 305; b) T. R. Bal, B. Anand, P. Yogeewari, D. Sriram, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2005**, 15, 4451.

198 a) M. C. Pirrung, S. V. Pansare, K. D. Sarma, K. A. Keith, E. R. Kern, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 3045; b) D. C. Quenelle, K. A. Keith, E. R. Kern, *Antiviral Res.*, **2006**, 71, 24 y referencias citadas.

199 a) C. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1981**, 19, 682; b) A. Tang, E. J. Lien, M. M. Lai, *J. Med. Chem.*, **1985**, 28, 1103.

200 a) C. Jr. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antiviral Res.*, **1986**, 6, 197; b) P. Genova, T. Varadinova, A. I. Matesanz, D. Marinova, P. Souza, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2004**, 197, 107; c) D. Kovala-Demertzi, T. Varadinova, P. Genova, P. Souza, M. A. Demertzis, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2007**, 56165.

1.4. Los ligandos tiourea y derivados como receptores de aniones

El diseño de *receptores* moleculares capaces de interactuar selectivamente con aniones y al mismo tiempo de actuar como *sensores* indicando al operador cuando tiene lugar el proceso de reconocimiento, mediante modificaciones en sus espectros electrónicos de absorción o de emisión, ha despertado un gran interés en los últimos años.²⁰¹⁻²⁰⁶ Los receptores neutros, generalmente interactúan con los aniones mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno, por lo que deben estar convenientemente funcionalizados con grupos dadores de enlaces de hidrógeno en posiciones adecuadas para que se produzca el reconocimiento. Los estudios de estas interacciones con aniones deben ser llevados a cabo en disolventes apróticos como CHCl₃, CH₃CN o DMSO, para evitar interferencias. Los sistemas más utilizados para la formación de complejos con aniones, mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno a través de los grupos NH, son aquellos derivados de urea/tiourea.^{202-204,205b}

La importancia de capturar aniones reside, en parte, en su implicación en numerosos e importantes procesos celulares. Los aniones son fundamentales para el mantenimiento de la vida. De hecho, el reconocimiento, el transporte o la transformación de aniones están involucrados en muchas de las operaciones bioquímicas conocidas. Son esenciales en la formación de la mayoría de las interacciones enzima-sustrato y en complejos enzima-cofactor, así como en la interacción entre las proteínas y el ARN o el ADN. El ATP, la fosfocreatina y otros derivados fosfato-aniónicos de alto contenido energético son la moneda de energía para una serie de transformaciones enzimáticas como, por ejemplo, el transporte molecular, la biosíntesis o la contracción de los músculos. Los canales de aniones y los transportadores están involucrados en el transporte de aniones pequeños como cloruro, fosfato y sulfato y, por

201 K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 671.

202 V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Lichelli, F. Sancenón, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1451.

203 a) C. Caltagione, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 520; b) P. A. Gale, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 465.

204 T. Gunnlaugsson, M. Glyun, G. M. Tocci, P. E. Kruger, F. M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3094.

205 a) M. Vázquez-López, M. R. Bermejo, M. E. Vázquez, A. Taglietti, G. Zaragoza, R. Pedrido, M. Martínez-Calvo, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 357; b) M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

206 a) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 486; b) P. A. Gale, R. Quesada, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3219.

lo tanto, sirven para regular el flujo de metabolitos clave dentro y fuera de las células, manteniendo así el equilibrio osmótico.^{207,208}

Los aniones también juegan un papel importante en las áreas de la medicina y la catálisis y son, algunos de ellos, motivo de preocupación ambiental. Por ejemplo, ciertos contaminantes aniónicos, como fosfatos y nitratos que están presentes en la tierra a partir de la utilización extensiva de los fertilizantes en la agricultura, son la causa de la eutrofización de lagos y cursos fluviales. Otros aniones, como pertecnecato son generados a partir del tratamiento de combustibles nucleares, estando su utilización estrictamente controlada o prohibida por ser altamente perjudicial para el medio ambiente.

Por todo lo expuesto anteriormente, existe una gran demanda de receptores selectivos de aniones que permitan la detección de determinadas especies.²⁰⁶

La interacción de aniones con receptores sintéticos pertenece al ámbito de la "Química Supramolecular", es decir, el establecimiento de interacciones no covalentes entre especies moleculares o iónicas. En comparación con la química de coordinación catiónica, la idea de construir receptores de sustratos cargados negativamente es relativamente reciente.²⁰⁷ Las afinidades de enlace entre los aniones y sus receptores se atribuyen principalmente a la formación de enlaces de hidrógeno y/o interacciones electrostáticas, siendo el primero el más influyente en la organización de una unión selectiva a través de la complementariedad topológica. Moyer y Bonnesen destacaron la importancia de entender qué factores influyen en el reconocimiento de aniones en el sentido tradicional del análisis, en el que ciertas propiedades físicas como el tamaño y la hidrofiliidad tienden a regular el intercambio selectivo de un anión sobre otro. Es por ello, que un receptor de aniones verdaderamente selectivo debe poseer elementos estratégicos de diseño.²⁰⁷

La introducción de múltiples sitios dadores de enlace de hidrógeno, con las consideraciones topológicas oportunas, traslada el concepto de doble valencia a los

207 A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, *Supramolecular Chemistry of Anions*, ed. Wiley-VCH, New York, 1997.

208 a) P. A. Gale, M. E. Light, B. McNally, K. Navakhun, K. E. Sliwinski, B. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2005**, 3773; b) P. A. Gale, J. Garric, M. E. Light, B. A. McNally, B. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2007**, 1736.

receptores de aniones, del mismo modo que para la coordinación de metales de transición. Sin embargo, para los aniones, la valencia principal es la carga negativa del anión, mientras que la valencia secundaria es el número de enlaces de hidrógeno formados con el anión. Werner postuló que los átomos coordinados a los centros metálicos en complejos de metales de transición se deben disponer de forma simétrica alrededor del centro metálico. A lo largo de los años, este conocimiento de la estructura de los complejos de metales de transición ha sido verificado con una multitud de estructuras cristalinas. Después de examinar éstas, observamos que esta disposición simétrica también se produce en los complejos de aniones.²⁰¹

Muchos investigadores que trabajan en el área del reconocimiento de aniones ya hacen referencia al campo como "química de la coordinación de aniones", como propuso por primera vez Jean-Marie Lehn en 1978.^{6,7} Aún adoptando, para la química de coordinación de aniones, los mismos conceptos que para la química de coordinación de metales de transición, es necesario realizar algunas modificaciones. Por ejemplo, la expresión de ligando en la química de metales de transición se define como una base de Lewis que dona un par (o pares) de electrones al metal. En cambio, en la coordinación de aniones, el par de electrones es donado de modo inverso, desde el anión a un átomo de hidrógeno en el ligando, lo que resulta en la formación de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, en este caso la definición del término "ligando" debe entenderse como un ácido de Lewis, mientras que el término "coordinación" se refiere a enlaces de hidrógeno en lugar de coordinación mediante enlaces covalentes coordinados (Figura 1-33).

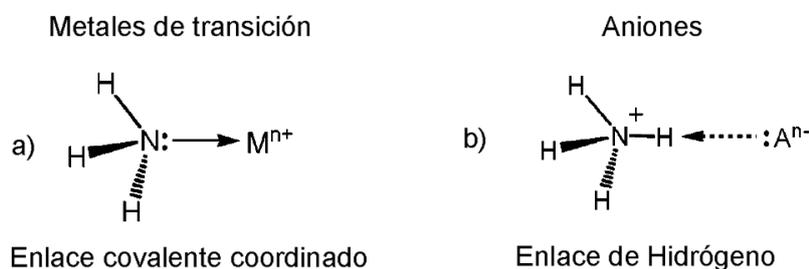


Figura 1-33. Comparación entre: a) enlace covalente coordinado y b) enlace de hidrógeno.

Resulta muy interesante comprobar como algunos conceptos y paradigmas de la química de coordinación de metales, como por ejemplo, el efecto quelato o el efecto macrociclo, se aplican también a la química de coordinación de aniones. Los receptores pueden estar cargados positivamente, no sólo por la presencia de fragmentos específicos como amonio/tetraalquilamonio, sino también debido a la incorporación de iones metálicos.

La química de coordinación de aniones comenzó su desarrollo con el diseño de receptores cargados positivamente y que interaccionaban con los aniones mediante el establecimiento de interacciones electrostáticas. Uno de los ejemplos más típicos es el macrotríciclo de Schmidtchen, que contiene cuatro átomos de nitrógeno cargados positivamente (Figura 1-34).²⁰⁹

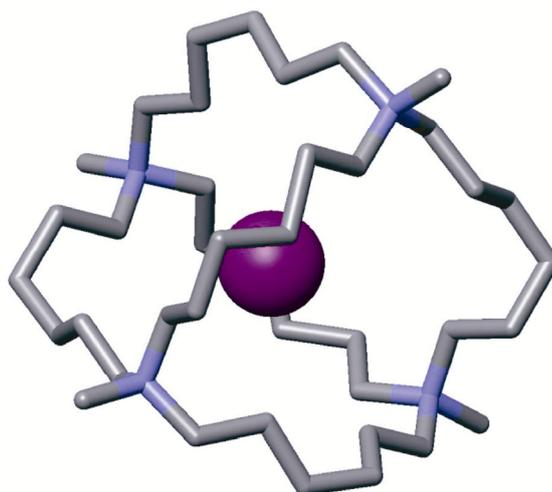


Figura 1-34. Macrotríciclo de Schmidtchens.

Los receptores neutros pueden establecer enlaces de hidrógeno con los aniones, actuando el receptor como dador de enlace de hidrógeno y el anión como aceptor. Los grupos más adecuados para donar enlaces de hidrógeno son los $-OH$ y los $-NH$. Debido a la mayor electronegatividad del oxígeno, el enlace $O-H$ está más polarizado y, por tanto, el $-OH$ es un dador de enlace de hidrógeno más poderoso que el $-NH$. Como consecuencia de esto, el agua no puede ser utilizada como medio para llevar a cabo estudios de

209 F. P. Schmidtchen, G. Müller, *Chem. Commun.*, **1984**, 1115.

reconocimiento basados en enlaces de hidrógeno. De este modo, los receptores artificiales más utilizados habitualmente contienen uno o más fragmentos -NH y sus interacciones deben ser estudiadas en disolventes apróticos como DMSO, CH_3CN y CHCl_3 .²⁰¹

Uno de los sistemas más clásicos y el primero en ser investigado fue la urea, que tiene la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno con aniones con forma de Y^- , como el acetato, para dar lugar a un complejo por enlace de hidrógeno (Figura 1-35), en el que el anión establece dos enlaces de hidrógeno direccionales con los grupos NH de la urea.²¹⁰

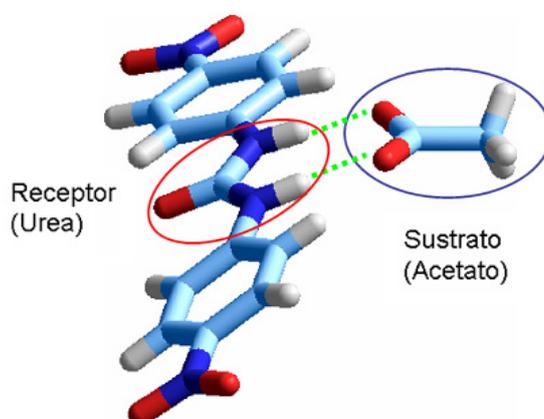


Figura 1-35. Estructura del complejo formado por el acetato y el receptor basado en urea.²¹⁰

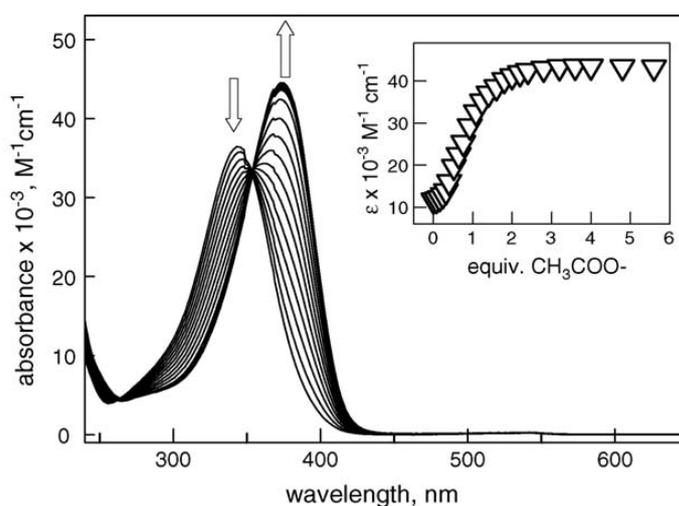


Figura 1-36. Espectros de la valoración del receptor basado en urea con el anión acetato.

210 M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16507.

Los estudios de reconocimiento *receptor-sustrato* se llevan a cabo mediante experimentos de valoraciones espectrofotométricas. En la Figura 1-36 se muestra un ejemplo de una valoración realizada para un receptor derivado de urea con el anión acetato. En los espectros se observa un cambio en la respuesta del espectro electrónico de absorción con la adición de sustrato, lo que pone de manifiesto que se ha producido el reconocimiento del sustrato y que, por lo tanto, el receptor actúa como sensor para el anión acetato.²¹⁰

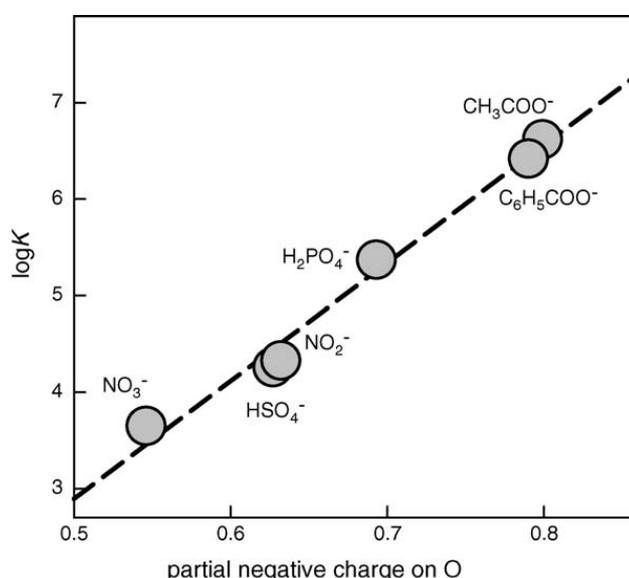


Figura 1-37. Relación lineal de los valores de logK frente a la carga parcial negativa de los átomos de oxígeno en los diferentes oxoaniones.

Este mismo comportamiento se observó para una gran variedad de receptores derivados de urea con diversos aniones, como CH₃COO⁻, C₆H₅COO⁻, H₂PO₄⁻, NO₂⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, entre otros. La fortaleza de los enlaces de hidrógeno formados puede ser calculada a partir de las constantes de equilibrio, cuyos valores muestran una correlación entre el decrecimiento de la basicidad del anión y la disminución de la constante obtenida. En la Figura 1-37 se observa la relación lineal de los valores de las constantes obtenidas en las valoraciones de un receptor derivado de urea con una serie de aniones, corroborando que a una mayor basicidad del anión más pronunciada es la transferencia desde los grupos -NH a los oxígenos. Sin embargo, debemos tener en cuenta que se pueden producir

variaciones significativas en función de los grupos funcionales presentes en el receptor. Así, se han sintetizado receptores basados en grupos amida, indol y pirrol, guanadino o imidazol, que muestran distintas preferencias coordinativas hacia diferentes aniones para la formación de los complejos.^{203a}

Por otro lado, la presencia de un anión lo suficientemente básico podría producir una transferencia total de hidrógeno, lo que implicaría la desprotonación de los fragmentos –NH. Esta situación es la que tiene lugar en el caso particular del anión fluoruro. En distintos sistemas derivados de urea, la valoración del receptor con el anión fluoruro implica la formación, en un primer paso, del complejo $[AH\cdots F]^-$, para en un segundo paso, inducir la desprotonación del fragmento –NH, debido a la formación del autocomplejo $[HF_2]^-$ que posee una gran estabilidad. La desprotonación de la tiourea puede monitorizarse mediante valoraciones espectrofotométricas UV-vis, por la aparición en la región 450-500 nm de una nueva banda debido a procesos de conjugación de la carga tras la desprotonación de fragmentos NH (Figura 1-38), y que va acompañada de un cambio de coloración en la disolución del receptor.^{201,210,211}

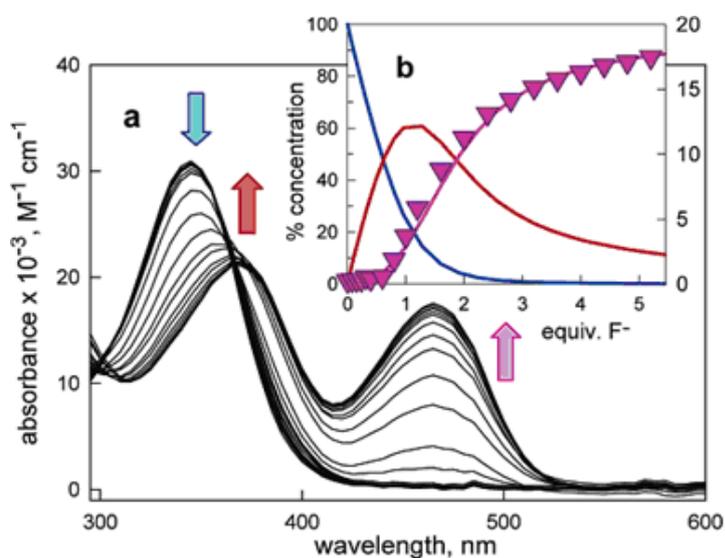


Figura 1-38. Valoración UV-vis de un receptor derivado de urea con una disolución de $[Bu_4N]F$.

211 a) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *Chem., Eur J.*, **2005**, *11*, 3097; b) M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, F. Tiengo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3567.

En los últimos años, también se han iniciado estudios sobre el efecto producido por la introducción de iones metálicos en los receptores orgánicos. La introducción de aquellos confiere propiedades físico-químicas ventajosas en los nuevos receptores formados frente a las de los receptores orgánicos clásicos.²¹²

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1. Objetivos

En la introducción presentada en el **Capítulo 1** se pone de manifiesto como la búsqueda de rutas para la preparación de arquitecturas metalosupramoleculares mediante procesos de autoensamblaje, así como el estudio de sus aplicaciones, es un campo de intensa actividad científica en los últimos años.

Los factores que determinan la obtención de los diferentes tipos de arquitecturas supramoleculares son diversos y complejos. A pesar de los estudios que se han efectuado sobre la influencia que ejercen factores como el diseño de los ligandos, el método de síntesis o el disolvente, entre otros, queda aún mucho trabajo por hacer en este campo.

Los principales objetivos de esta memoria se centran en el diseño y síntesis de ligandos potencialmente precursores de sistemas supramoleculares y, posteriormente, el estudio de la química de coordinación resultante de la interacción de los diferentes ligandos con diversos metales mono- y divalentes. De este modo, trataremos de obtener a partir de los complejos metálicos sintetizados, información intrínseca sobre las leyes y factores que gobiernan los procesos de autoensamblaje en la Química Supramolecular.

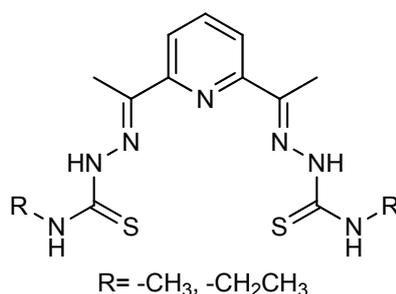
Además, con la intención de establecer la potencial utilidad de los sistemas preparados, se estudiarán algunos de estos compuestos en disolución mediante técnicas como RMN multinuclear o absorción UV-vis.

2.1.1. Diseño de los ligandos

Para el diseño de los ligandos tomaremos en consideración aquellos sistemas que resultaron ser precursores adecuados para la obtención de complejos metálicos de interés supramolecular. Con el fin de conocer detalladamente los factores que afectan a su formación, se procedió a introducir en ellos ciertas modificaciones estructurales, afectando

fundamentalmente al número y naturaleza de los átomos donadores, así como al número y la posición de los dominios enlazantes.

Los ligandos pentadentados derivados de tiosemicarbazona han demostrado tener una gran versatilidad, atendiendo a la gran variedad de sistemas generados. Nuestro grupo de investigación fue el primero en dejar constancia de la relevancia supramolecular de algunos de estos sistemas. Así, utilizando los ligandos pentadentados $[N_3S_2]$ derivados de 2,6-diacetilpiridina¹ ($H_4DAPTSz-R$ o H_2L^R , $R= Me, Et$) (Esquema 2-1) se obtuvieron complejos monómeros,² pero también cajas³ y *bishelicatos*, tanto dinucleares^{2b,4,5} como tetranucleares clúster.⁵ La obtención de las diferentes especies depende fundamentalmente del ión metálico empleado. Es por ello por lo que es necesario investigar si la introducción de variaciones estructurales en los esqueletos de los ligandos tiosemicarbazona modifica la arquitectura y la nuclearidad de las especies obtenidas.



Esquema 2-1. Ligandos derivados de 2,6-diacetilpiridina estudiados previamente en el grupo de investigación.

En este trabajo se estudiará el comportamiento de once nuevos ligandos de diferente denticidad que serán obtenidos mediante la condensación de distintas

1 a) R. M. Pedrido. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**; b) M. J. Romero. Tesis de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.

2 a) M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 4; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572.

3 R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

4 R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 1036 y referencias citadas.

5 M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4182.

4-*N*-R-3-tiosemicarbazidas (R= Me, Et, Ph, PhOMe, PhN) y diferentes precursores carbonílicos: 2-piridíncarboxaldehído, 1,3-diacetilbenceno, 1,4-diacetilbenceno, 1,3,5-triacetilbenceno y 2,6-diacetilpiridina. Así se estudiarán:

a) Dos ligandos tridentados [N₂S], derivados de 2-piridíncarboxaldehído.

b) Siete ligandos tetradentados [N₂S₂], cuatro derivados de 1,3-diacetilbenceno y tres derivados de 1,4-diacetilbenceno.

c) Un ligando con hexadentado [N₃S₃], derivado de 1,3,5-triacetilbenceno.

d) Un ligando con pentadentado [N₃S₂], derivado de 2,6-diacetilpiridina.

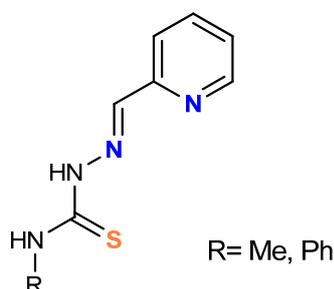
La nomenclatura empleada para los ligandos derivará de los reactivos de partida e incluirá como prefijo el número de hidrógenos más ácidos (H_n, n= 1, 2, 3). A continuación, contendrá una abreviatura del precursor carbonílico (*Pc*: 2-piridíncarboxaldehído, *DAB*: 1,3-diacetilbenceno, *pDAB*: 1,4-diacetilbenceno, *TAB*: 1,3,5-triacetilbenceno y *DAP*: 2,6-diacetilpiridina). Por último, se indicará el sustituyente terminal de la rama tiosemicarbazona (Me, Et, Ph, PhOMe y PhN).

Seguidamente, haremos una breve descripción de cada uno de los ligandos diseñados en esta memoria y de los objetivos concretos que con ellos nos proponemos.

2.1.1.1. Derivados de 2-piridíncarboxaldehído (tridentados N₂S): HPcR

(R=Me, Ph)

La serie de ligandos HPcR (R=Me, Ph), 2-piridíncarboxaldehído-4-*N*-R-3-tiosemicarbazona, se sintetizará por reacción de 4-*N*-R-3-tiosemicarbazida con 2-piridíncarboxaldehído. Estos ligandos (Esquema 2-2) poseen cinco átomos potencialmente dadores (cuatro átomos de nitrógeno y uno de azufre) en su estructura aunque, previsiblemente, se comportarán como tridentados [N₂S] en la coordinación frente a los iones metálicos, empleando los átomos de nitrógeno imínico y piridínico, así como el átomo de azufre tioamídico.



Esquema 2-2. Serie de ligandos HPcR (R=Me, Ph).

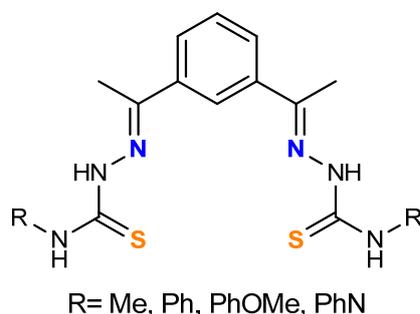
Con el estudio de la química de coordinación de estos ligandos pretendemos establecer si la ausencia de una de las ramas tiosemicarbazona en el ligando pentadentado H_2L^{Et} (Esquema 2-1) tiene alguna influencia tanto en la estructura de los complejos metálicos formados como en su nuclearidad. Prestaremos especial atención a las especies derivadas de Ag(I) y Cu(I)/Cu(II), puesto que en estos casos el ligando pentadentado precursor H_2L^{Et} daba lugar a helicates clúster.⁵

Además, considerando los resultados previamente obtenidos para el ligando etil-sustituido HPcEt,⁶ se intentará establecer si la introducción de diferentes sustituyentes en la posición terminal de la monotiosemicarbazona tiene algún tipo de influencia sobre la naturaleza de los complejos obtenidos.

2.1.1.2. Derivados de 1,3-diacetilbenceno (tetradentados N_2S_2): H_2DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN)

La serie de ligandos H_2DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN), 1,3-diacetilbenceno *bis*(4-*N*-R-3-tiosemicarbazona), se obtendrá por condensación entre 4-*N*-R-3-tiosemicarbazida y 1,3-diacetilbenceno. Estos ligandos (Esquema 2-3) poseen ocho átomos potencialmente dadores (seis átomos de nitrógeno y dos de azufre). Teniendo en cuenta el comportamiento coordinativo habitual de las tiosemicarbazonas, cabe esperar que este ligando actúe como tetradentado [N_2S_2], a través del sistema constituido por los átomos de nitrógeno imínicos y azufre tioamídicos.

6 R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2009**, 8329.



Esquema 2-3. Serie de ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

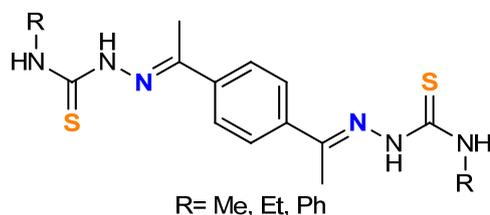
Con el estudio de la química de coordinación de esta serie de ligandos pretendemos determinar si la ausencia del átomo de nitrógeno piridínico en el espaciador de los ligandos pentadentados H₂L^R (Esquema 2-1) y, por lo tanto, la disminución de la denticidad, tiene alguna influencia en el naturaleza de los complejos formados. Prestaremos especial atención a aquellos metales que daban lugar a dihelicatos (Zn) o a dihelicatos clúster (Cu, Ag) con los ligandos tiosemicarbazona pentadentados.^{2b,4,5,7} Teniendo en cuenta que los ligandos de la serie H₂DABR son potencialmente dianiónicos y que no poseen átomos dadores en el espaciador, la formación de especies diméricas debería estar favorecida frente a la formación de especies monómeras. En esta serie también se tendrá en consideración la posible influencia que sobre las especies metálicas obtenidas pueda tener la diferente naturaleza de los sustituyentes terminales de las tiosemicarbazonas.

2.1.1.3. Derivados de 1,4-diacetilbenceno (tetradentados N₂S₂): H₂pDABR (R=Me, Et, Ph)

La serie de ligandos H₂pDABR (R= Me, Et, Ph), 1,4-diacetilbenceno *bis*(4-*N*-R-3-tiosemicarbazona), se obtendrá por condensación entre 4-*N*-R-3-tiosemicarbazida y 1,4-diacetilbenceno. Estos ligandos presentan una gran similitud estructural con los de la serie H₂DABR, por lo que sería de esperar un comportamiento como tetradentados [N₂S₂]

⁷ M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.

(Esquema 2-4). Este sistema dador estaría constituido por los átomos de nitrógeno imínicos y de azufre tioamídicos.



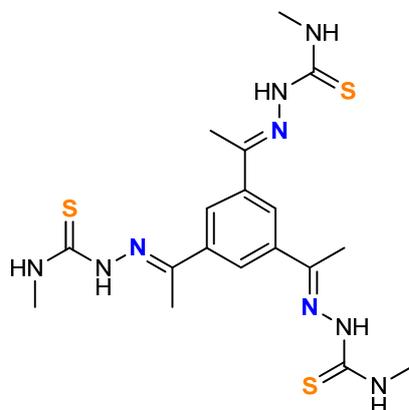
Esquema 2-4. Serie de ligandos H₂pDABR (R= Me, Et, Ph).

Con el estudio de la química de coordinación de esta serie de ligandos pretendemos determinar si la posición *trans* de las ramas de la *bistiosemicarbazona* da lugar a la obtención de complejos con diferentes estructuras supramoleculares que aquellos derivados de 1,3-diacetilbenceno. La mayor rigidez estructural de esta serie de ligandos podría conducir a la formación de especies de mayor nuclearidad.

2.1.1.4. Derivado de 1,3,5-triacetilbenceno (hexadentado N₃S₃): H₃TABMe

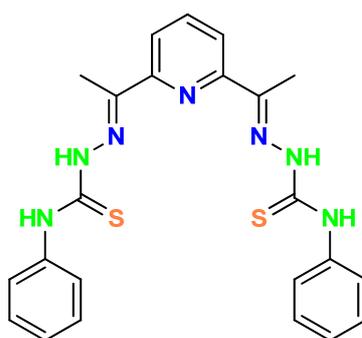
El ligando H₃TABMe (Esquema 2-5), 1,3,5-triacetilbenceno *tris*(4-*N*-metil-3-tiosemicarbazona), se obtendrá por condensación de 1,3,5-triacetilbenceno y 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida. Este ligando incorpora una nueva rama tiosemicarbazona, con lo que el número de átomos potencialmente dadores del ligando se ha visto incrementado en relación a los de las series *bistiosemicarbazona*, pasando a tener un total de doce. Atendiendo al comportamiento coordinativo habitual de las tiosemicarbazonas, cabe esperar que este ligando se comporte como hexadentado [N₃S₃], constituyendo el sistema dador los tres átomos de nitrógeno imínicos y los tres de azufre tioamídicos.

En este caso trataremos de estudiar la influencia que tiene en la naturaleza de los complejos obtenidos la introducción de una tercera rama tiosemicarbazona en la estructura de los ligandos H₂DABR. Dicha modificación estructural podría permitir un incremento de la nuclearidad en especies como los helicatos (lineales o clústeres) o los mesocatos.

Esquema 2-5. Ligando H₃TABMe.

2.1.1.5. Derivados de 2,6-diacetilpiridina (pentadentado N₃S₂): H₂DAPPh

El ligando H₂DAPPh, 2,6-diacetilpiridina-4-*N*-fenil-3-bis(tiosemicarbazona), se sintetizó por condensación de 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida con 2,6-diacetilpiridina.^{1a} Teniendo en cuenta las propiedades coordinativas de las tiosemicarbazonas, este ligando se comportará como pentadentado [N₃S₂], cuyo sistema dador estará formado por dos átomos de nitrógeno imínico, el átomo de nitrógeno piridínico y dos átomos de azufre tioamídicos (Esquema 2-6).

Esquema 2-6. Receptor H₂DAPPh.

En el caso del ligando H₂DAPPh y de algunos de sus complejos metálicos derivados se estudiarán sus propiedades como receptores aniónicos, continuando con los trabajos iniciados en este campo por nuestro grupo de investigación en colaboración con el

grupo dirigido por el Prof. L. Fabbrizzi del departamento de *Chimica Generale* de la *Università degli Studi di Pavia*, utilizando el ligando análogo etil-sustituido H₂DAPeT.⁸

2.1.2. Síntesis de los complejos metálicos

En este trabajo se pretenden obtener complejos metálicos neutros mediante la coordinación de los ligandos a los diferentes iones metálicos en su forma desprotonada. El método de obtención elegido será la síntesis electroquímica. Podremos, además, comprobar la validez de este método de síntesis para formar diversos tipos de especies (monómeras, dímeras o polinucleares) de estructura particular.

Para llevar a cabo el estudio de la influencia en las estructuras de los complejos sintetizados de factores como tamaño, carga, configuración electrónica del centro metálico, entre otros, se escogió una amplia variedad de iones metálicos en cuanto a tamaño y estado de oxidación.

2.1.3. Estudios en disolución y potenciales aplicaciones

Una vez sintetizados y caracterizados tanto los ligandos tiosemicarbazona como los complejos metálicos se estudiará el comportamiento en disolución de alguno de ellos. Mediante la técnica de RMN multinuclear intentaremos establecer nuevas pautas a seguir a la hora de proponer el entorno o la geometría de coordinación que alcanza en disolución el ión metálico estudiado (plata, cadmio y plomo). Esta técnica tiene aplicación dentro del campo de la biología en estudios sobre la estructura de algunas metaloproteínas⁹ y otros compuestos con interés biológico, estudios de la actividad catalítica de ciertos metaloenzimas,¹⁰ así como dentro de la química medioambiental.¹¹

8 M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

9 a) P. Palumaa, O. Zerbe, M. Vašák, *Biochemistry*, **1993**, *32*, 2874; b) C. J. Henahan, D. L. Pountney, O. Zerbe, M. Vašák, *Protein Sci.*, **1993**, *2*, 1756; c) G. Öz, D. L. Pountney, I. M. Armitage, *Biochem. Cell Biol.*, **1998**, *76*, 223; d) M. Ubbink, J. A. R. Worrall, G. W. Canters, E. J. J. Groenen, M. Huber, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **2002**, *31*, 393.

10 a) R. S. Ehrlich, R. F. Colman, *Biochemistry*, **1989**, *28*, 2058; b) G. A. Omburo, J. M. Kuo, L. S. Mullins, F. M. Raushel, *J. Biol. Chem.*, **1992**, *267*, 13278; c) K. Kanaori, N. Uodome, A. Nagai, D. Ohta, A. Ogawa, G. Iwasaki, A. Y. Nosaka, *Biochemistry*, **1996**, *35*, 5949.

11 N. Hertkorn, E. M. Perdue, A. Kettrup, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 6327.

Además, se tratará de determinar la capacidad del ligando H₂DAPPh como sensor aniónico, tanto en ausencia como en presencia de iones metálicos. El comportamiento del receptor está altamente influenciado por la presencia de iones metálicos, ya que al formarse los complejos se produce una gran transferencia de carga del ligando a los centros metálicos.

2.2. Plan de trabajo

Para alcanzar los objetivos propuestos en esta Tesis se llevará a cabo el siguiente plan de trabajo:

1. Diseño de nuevos ligandos bases de Schiff derivados de tiosemicarbazonas.
2. Síntesis de los ligandos y caracterización de los mismos mediante las técnicas habituales en compuestos orgánicos: análisis elemental, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas (ESI), resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C/DEPT, así como difracción de rayos X de monocristal en los casos en que sea posible.
3. Síntesis electroquímica de complejos neutros derivados de metales tanto monovalentes (Cu, Ag) como divalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn y Pb).
4. Caracterización de los complejos metálicos obtenidos mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución:
 - a) *En estado sólido*: análisis elemental, espectroscopia infrarroja, medidas magnéticas y difracción de rayos X de monocristal cuando sea posible.
 - b) *En disolución*: espectrometría de masas (ESI, MALDI), medida de conductividad molar y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H para los complejos diamagnéticos.
5. Estudios en disolución de los compuestos de plata, cadmio y plomo mediante espectroscopia de RMN multinuclear (¹⁰⁹Ag, ¹¹³Cd, ²⁰⁷Pb).
6. Estudios de las interacciones con aniones del receptor H₂DAPPh y de sus complejos metálicos derivados [M(H₂DAPPh)]²⁺ {M= Mn(II) y Zn(II)}.

3. Experimental

3.1. Ligandos

Los ligandos utilizados en esta Tesis son del tipo base de Schiff derivados de tiosemicarbazonas. Las bases de Schiff son compuestos orgánicos que contienen, al menos, un grupo imino $-C=N-$, que se origina por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria o directamente con amoníaco. Se llaman así en honor a su descubridor, Hugo Schiff.¹ Sin embargo, fue Pfeiffer con sus trabajos el que despertó el interés por este tipo de compuestos, apareciendo una revisión bibliográfica sobre los mismos en el año 1940.² Posteriormente se han publicado otras revisiones³ y algún libro⁴ en los que se puede encontrar información útil sobre la síntesis y la caracterización de este tipo de ligandos.

3.1.1. Generalidades

Las aminas primarias reaccionan con compuestos carbonílicos para formar aductos que se pueden aislar hidratados o deshidratados. El mecanismo de la reacción de condensación consta de cinco etapas,⁵ siendo la eliminación del agua del hemiacetal protonado la etapa limitante de la velocidad de formación (Esquema 3-1).

Cuando los grupos R son aromáticos las iminas formadas son más estables que las derivadas de grupos R alifáticos. Si se retira agua del medio de reacción el proceso progresa sin dificultad. Además, los compuestos formados con amoníaco son muy

1 H. Schiff, *Ann. Phys.*, **1896**, 150, 193.

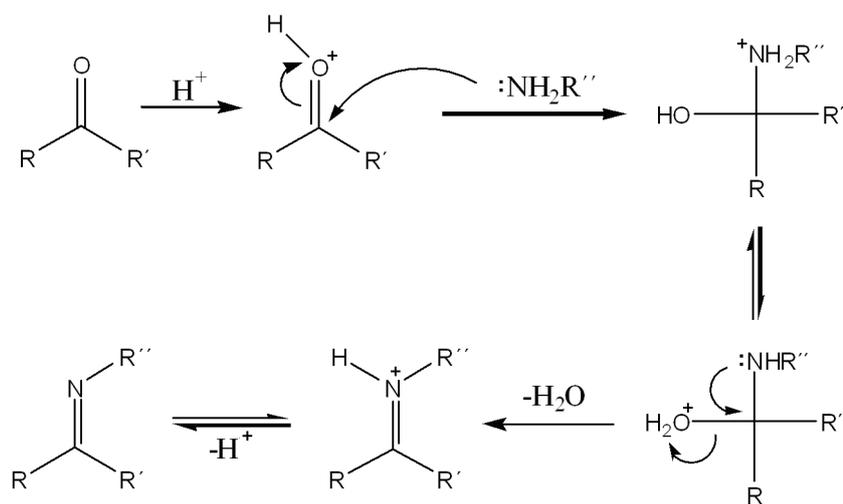
2 D. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1940**, 53, 93.

3 a) B. O. West, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **1960**, 10, 207; b) R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, **1966**, 7, 83; c) L. F. Lindoy, *Quart. Rev.*, **1971**, 25, 379.

4 F. P. Dwyer, D. P. Mellor, *Chelating agents and metal chelates*, Academic Press, Londres, **1964**.

5 A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, I. E. Maxwell-McMillan, **1989**.

inestables, puesto que se pueden hidrolizar rápidamente incluso con el agua generada por la propia reacción de condensación.



Esquema 3-1. Mecanismo de la condensación de Schiff.

Estas reacciones están generalmente catalizadas por medio ligeramente ácido, aunque si el pH disminuye mucho la velocidad de reacción también descende, como consecuencia de la protonación de la base nitrogenada. Así, en esas condiciones la concentración de nucleófilo formado es inversamente proporcional a la concentración de ácido. En algunos casos la reacción está lo bastante favorecida como para que se realice sin catálisis ácida.

En las iminas derivadas de los aldehídos, al disponer del hidrógeno imínico, existe un equilibrio isomérico con la forma enamínica, aunque habitualmente está más favorecida a la forma imínica.

Dado que los aldehídos, cetonas o aminas de partida pueden contener otros átomos potencialmente dadores, ellos mismos o sus sustituyentes, al condensarse para formar las bases de Schiff, originan ligandos de extraordinaria versatilidad. Estos ligandos resultan muy apropiados para la formación de complejos metálicos, especialmente si los átomos dadores adicionales están lo bastante próximos al grupo imínico como para formar anillos quelato de cinco o seis eslabones.

La gran versatilidad que muestran las bases de Schiff, unida al interés que presentan por su participación en compuestos con importante actividad biológica, han hecho de su química de coordinación uno de los campos más estudiados durante las últimas décadas.^{6,7}

3.1.2. Método general de síntesis de los ligandos

Las tiosemicarbazonas descritas en esta memoria fueron preparadas mezclando diferentes compuestos carbonílicos con tiosemicarbazidas, utilizando etanol absoluto como disolvente. Las reacciones se realizaron a reflujo, empleando un condensador Dean-Stark para realizar purgas periódicas de disolvente. El objeto de estas purgas es eliminar el agua del medio de reacción, al formar una mezcla azeotrópica con el etanol. El equilibrio se desplaza así hacia la derecha, favoreciendo la formación de la base de Schiff. Una vez finalizada la reacción, el precipitado formado se separa por filtración a vacío, se lava con éter etílico y se deja secar durante varias horas.

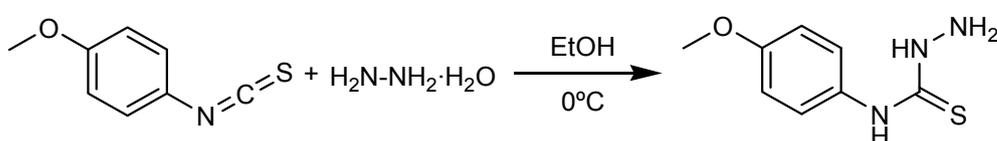
La única excepción respecto al método de preparación empleado fue la síntesis del ligando H₂DABPhOMe, que se obtuvo por reacción en estado sólido mediante ultrasonidos. Para ello se mezclaron íntimamente los reactivos en un mortero de ágata, hasta la obtención de un sólido pulverulento. Posteriormente este sólido se introdujo en un vial y se mantuvo en el baño de ultrasonidos durante cinco horas. El sólido aceitoso obtenido se redisolvió en etanol, precipitando el ligando tiosemicarbazona como un sólido blanco pulverulento.

6 a) D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.*, **1988**, 17, 69; b) D. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1940**, 53, 93; c) B. O. West, *Rev. Pure. Appl. Chem.*, **1960**, 10, 207; d) L. F. Lindoy, *Quart. Rev.*, **1971**, 25, 379.

7 a) M. A. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 31; b) O. L. Hoyos, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3122; c) M. Maneiro, M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, A. Sousa-Pedrares, C. A. McAuliffe, *Polyhedron*, **2000**, 19, 47; d) R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3193; e) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, V. Abad, M. I. Fernández, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3696; f) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4182; g) M. R. Bermejo, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez, J. C. García-Monteaquedo, B. Donnadiou, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 1470; h) R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

3.1.3. Síntesis y caracterización del precursor 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H₂PhOMe)

A una disolución de 4-metoxifenil-isotiocianato (15 mmol, 2.47 g) en 20 mL de etanol absoluto se añadió monohidrato de hidrazina (30 mmol, 1.48 mL) mediante goteo lento y bajo agitación a 0°C, utilizando para ello un baño de hielo. Transcurrida una hora, se observó la formación de un precipitado blanco cristalino, que se aisló mediante filtración a vacío, se lavó con etanol y con éter etílico. Rendimiento: 2.55 g (85%).



Esquema 3-2. Síntesis de 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida.

La tiosemicarbazida 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H₂PhOMe) se caracterizó mediante las técnicas habituales empleadas para compuestos orgánicos. Los resultados de su caracterización se detallan a continuación.

3.1.3.1. Propiedades físicas y análisis elemental

El precursor H₂PhOMe es un sólido cristalino de color blanco, estable frente a la acción de la luz y al aire a temperatura ambiente. Algunas de sus propiedades físicas se resumen en la Tabla 3-1.

Compuesto	Fórmula molecular	Color	R (g, %)	Pf(°C)
H ₂ PhOMe	C ₈ H ₁₁ N ₃ OS	Blanco	2.55, 85	144-146

Tabla 3-1. Propiedades de H₂PhOMe.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
H ₂ PhOMe	48.6 (48.7)	5.6 (5.6)	21.2 (21.3)	16.1 (16.2)

Experimental (Teórico)

Tabla 3-2. Datos analíticos de H₂PhOMe.

Los datos analíticos obtenidos para la tiosemicarbazida se recogen en la Tabla 3-2. La concordancia entre los datos experimentales y los teóricos revela el alto grado de pureza con el que se ha sido obtenida, hecho que también se ha visto confirmado por las demás técnicas de caracterización.

3.1.3.2. Espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo de la tiosemicarbazida H_2PhOMe se realizó en KBr. En la Tabla 3-3 aparecen recogidas las bandas de vibración más significativas obtenidas de su espectro IR, que se muestra en la Figura 3-1. La asignación de las bandas se realizó de acuerdo a nuestra experiencia⁸ y a la bibliografía consultada.⁹

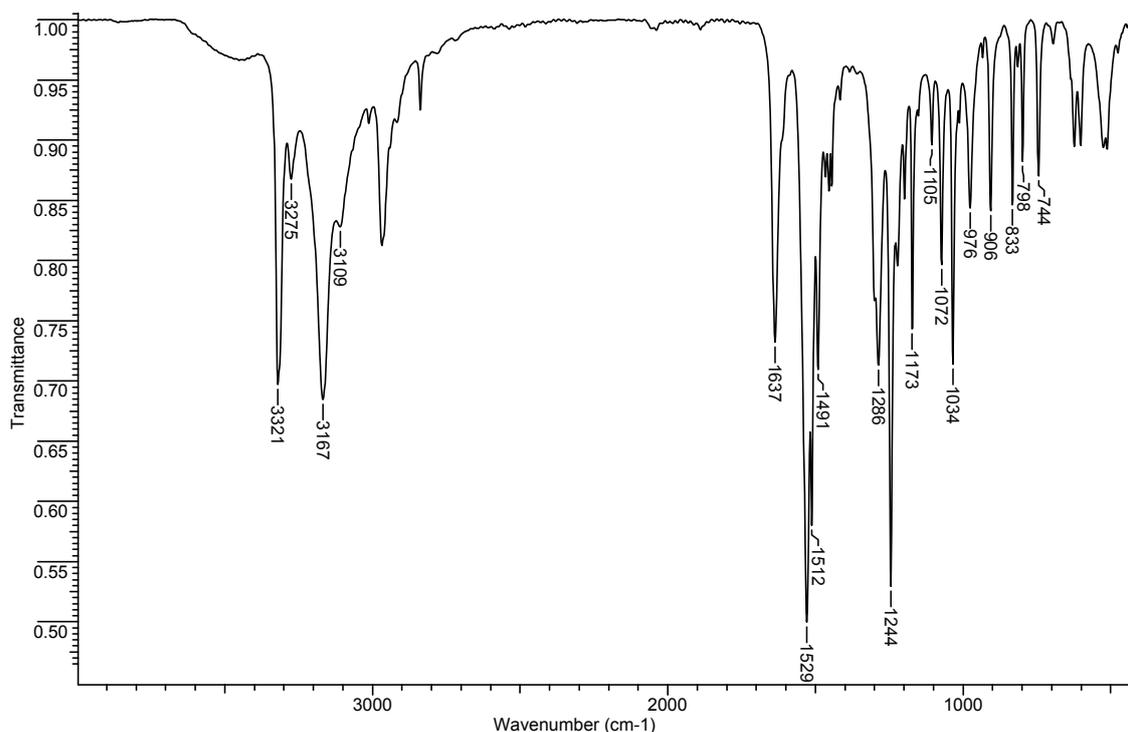


Figura 3-1. Espectro IR (cm^{-1}) de la tiosemicarbazida H_2PhOMe .

8 M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. **2009**.

9 a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.

Las bandas correspondientes a la vibración de los grupos amino aparecen en el intervalo 3321-3109 cm^{-1} . También podemos observar la presencia de las bandas $\nu(\text{C-N})$ entre 1529 y 1491 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{C=S})$ aparecen a 1105 y 833 cm^{-1} , mientras que las correspondientes a la vibración $\nu(\text{N-N})$, se observan a 1034 cm^{-1} .

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{N-N})$
H ₂ PhOMe	3321 m, 3275 d, 3167 m	1529 mf, 1512 f, 1491 m	1105 d, 833 d	1034 m

Tabla 3-3. Bandas de vibración (cm^{-1}) más características de H₂PhOMe.

3.1.3.3. Espectrometría de masas

El espectro de ESI(-) realizado a la tiosemicarbazida H₂PhOMe muestra un fragmento a 196.1 m/z, asignable a la especie [H₂PhOMe-H], lo que confirma su formación.

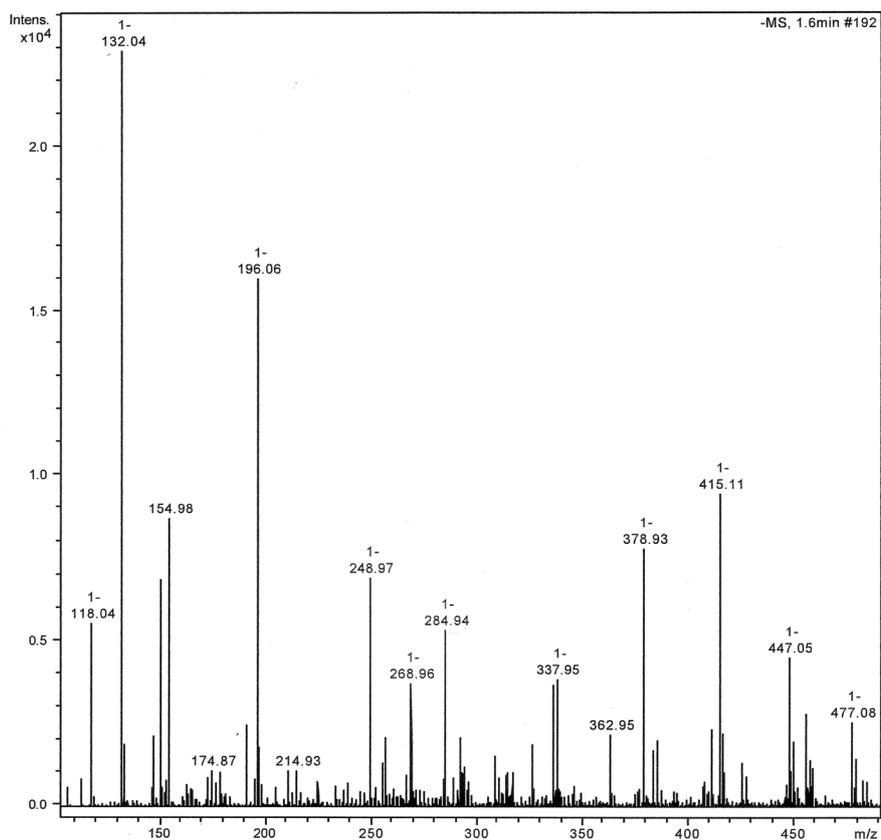


Figura 3-2. Espectro ESI(-) de la tiosemicarbazida H₂PhOMe.

3.1.3.4. Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C /DEPT

La tiosemicarbazida H_2PhOMe se caracterizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C /DEPT a temperatura ambiente y utilizando como disolvente DMSO-d_6 .

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 3-3) se observa a 9.51 ppm un singlete ancho asignable al protón del grupo NH hidrazídico, mientras que a 8.97 se encuentra la señal correspondiente al protón del grupo NH tioamídico. En la zona aromática, a 7.42 y 6.84 ppm, aparecen como dos dobletes las señales correspondientes a los protones aromáticos H_3 y H_4 , respectivamente. Los protones del grupo NH_2 aparecen a 4.72 ppm como un singlete ancho. En la zona alifática del espectro se encuentra la señal correspondiente a los protones del grupo metoxi.

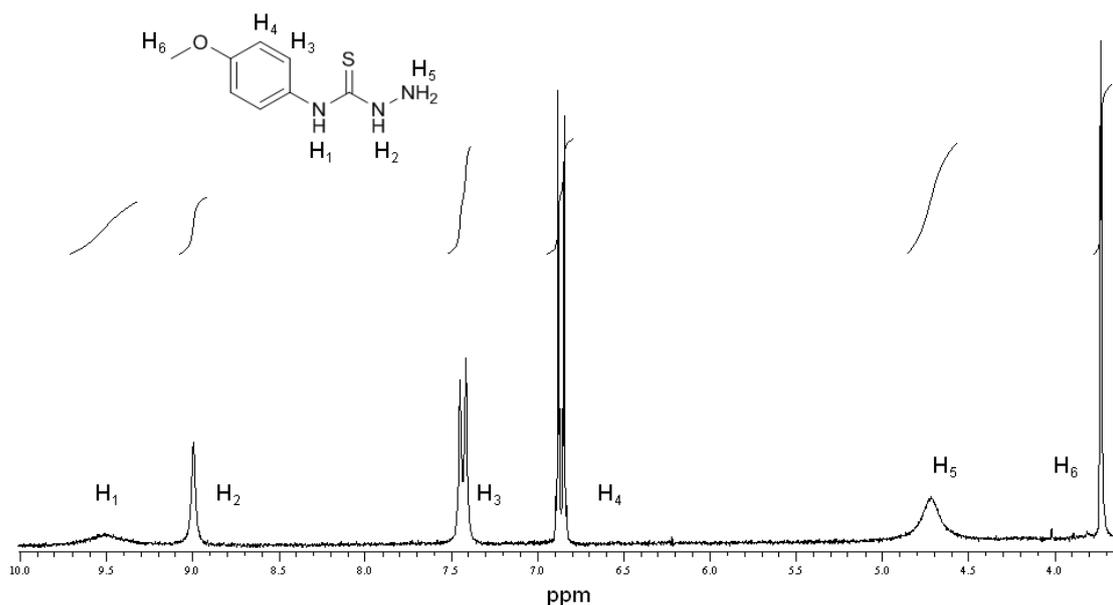


Figura 3-3. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) de H_2PhOMe .

RMN de ^1H [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.51 (sa, 1H, H_1), 8.97 (s, 1H, H_2), 7.42 (d, 2H, H_3 , $J=8.4$ Hz), 6.84 (d, 2H, H_4 , $J=8.4$ Hz), 4.72 (sa, 2H, H_5), 3.73 (s, 3H, H_6).

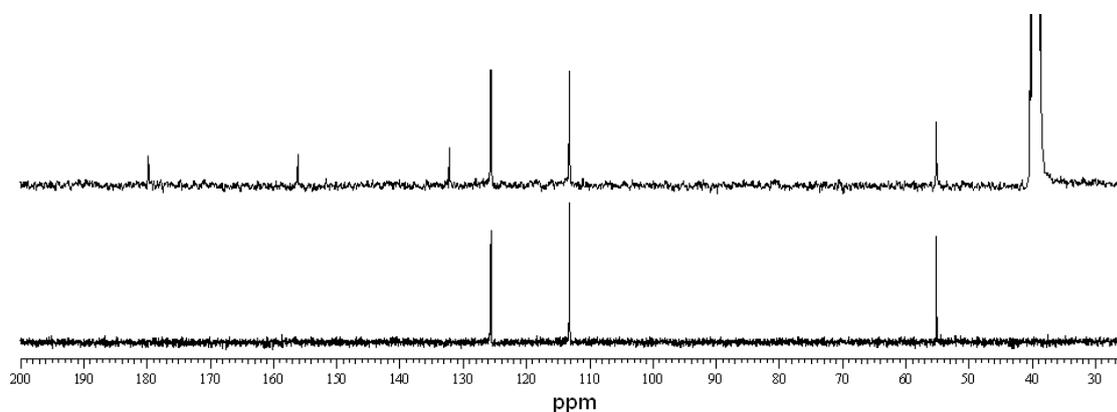


Figura 3-4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) de H_2PhOMe .

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 179.77 ($\text{C}=\text{S}$), 156.14 (C_{ar}), 132.18 (C_{ar}), 125.60 (CH_{ar}), 113.20 (CH_{ar}), 55.18 (CH_3).

En el espectro de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (Figura 3-4) la señal del carbono tioamídico se observa a 180 ppm, mientras las correspondientes a los átomos de carbono aromáticos aparecen en el intervalo 156-113 ppm. La señal asignable a los grupos metoxi se observa a 55 ppm.

3.2. Complejos metálicos

El método utilizado para la obtención de los complejos metálicos fue la síntesis electroquímica.¹⁰ A continuación haremos una breve discusión de los fundamentos de esta técnica.

3.2.1. La síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica (SE) representa uno de los métodos más sencillos y directos de llevar a cabo reacciones redox. Las aplicaciones de estas técnicas en procesos de síntesis son fundamentalmente de dos tipos:

¹⁰ J. J. Habeeb, D. G. Tuck, F. H. Walters, *J. Coord. Chem.*, **1978**, 8, 27.

a) Electrodo inerte: Se usan los electrodos con la única misión de servir de fuente o sumidero de electrones, necesarios para la oxidación o reducción de las especies presentes en disolución.

b) Electrodo consumible: En este tipo de síntesis uno de los electrodos, además de conducir los electrones, participa en la reacción junto con las especies presentes en la disolución o aquellas generadas durante el proceso de electrólisis. Este proceso implica emplear el metal como punto de partida en forma de electrodo consumible, puesto que se gasta a medida que tiene lugar el proceso.

Esta técnica de síntesis presenta un gran número de ventajas frente a los procesos clásicos. Emplea aparatos sencillos de utilizar y reactivos puros. El hecho de que se parta del propio metal en lugar de emplear una de sus sales evita posibles competencias entre el anión de la sal y el ligando a la hora de participar en la esfera de coordinación del ión metálico. Por otro lado, permite la transformación selectiva de grupos específicos en un ligando o en un complejo metálico en condiciones suaves de reacción. Por este método, también se pueden llevar a cabo reacciones que pueden estar inhibidas por otras rutas debido a impedimentos cinéticos derivados de altas energías de activación. Se podría decir que el método electroquímico proporciona una ruta alternativa para obtener compuestos que son difíciles de aislar por métodos tradicionales.

3.2.2. Montaje de la síntesis electroquímica

El montaje eléctrico de toda síntesis electroquímica implica una fuente de alimentación de voltaje variable (F), un amperímetro (A) y una celda electroquímica (C) (Figura 3-5).

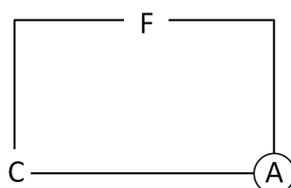


Figura 3-5. Montaje eléctrico de una síntesis electroquímica.

La celda electroquímica normalmente empleada en las síntesis de los complejos está constituida por un vaso de precipitados de 100 mL (V), un tapón de goma (T) con dos agujeros para la entrada y salida del gas inerte (G) y dos pequeños orificios en los que insertamos los electrodos (O), el cátodo de platino (P) y el ánodo metálico (M) que consiste en un placa de metal sujeta a un hilo de platino (Figura 3-6). La celda electroquímica contiene una disolución conductora (perclorato de tetraetilamonio en acetonitrilo) en la que disolveremos el ligando. El ánodo metálico consumible se encargará de suministrar los iones metálicos necesarios para la formación de los complejos una vez conectada la corriente eléctrica. En algunos casos es necesario hacer pasar una corriente de N_2 a través de la disolución durante el proceso de síntesis, con el objeto de eliminar el oxígeno presente en el medio y evitar, en lo posible, procesos de oxidación no deseados. En el caso de metales que puedan presentar más de un estado de oxidación estable, la atmósfera de nitrógeno permite evitar la oxidación al estado más elevado.

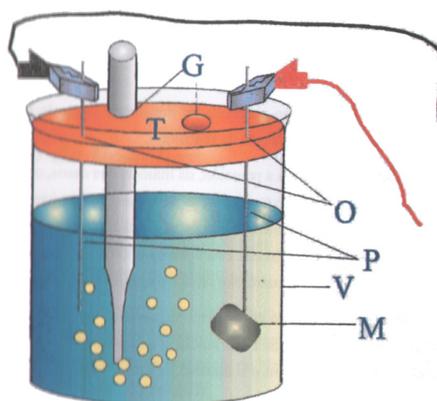


Figura 3-6. Celda electroquímica empleada en las síntesis de los complejos.

3.2.3. Método general de síntesis¹¹

Al comienzo de cada síntesis se procedió a limpiar los electrodos de platino y la placa de metal utilizada como ánodo con una disolución diluida de ácido clorhídrico y, posteriormente, con agua destilada teniendo especial cuidado en dejarlos bien secos.

11 a) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Fondo, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, O. L. Hoyos y M. Watkinson, *New. J. Chem.*, **2000**, *24*, 235; b) L. Luaces, M. R. Bermejo, J. A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3717.

En la celda se pesa la cantidad de ligando que corresponda y se disuelve en 80 mL de acetonitrilo, calentando suavemente si fuese necesario. A continuación (y sólo cuando la mezcla esté a temperatura ambiente) se añaden aproximadamente 10 mg del electrolito conductor, perclorato de tetraetilamonio (**Precaución:** *El perclorato de tetraetilamonio es potencialmente explosivo, por lo que debe manejarse con precaución*). La celda puede representarse como Pt(-) | ligando + CH₃CN | M(+).

El tiempo de síntesis en cada una de las reacciones se puede calcular en función de la cantidad de ligando disuelto en la celda electroquímica, empleando la siguiente ecuación:

$$t = \frac{m \times 96500}{I \times P_m/n}$$

siendo:

m Peso del ligando, expresado en gramos.

P_m Peso molecular del ligando, expresado en gramos por mol.

I Intensidad de la corriente eléctrica empleada, expresada en amperios.

n N° de electrones que cede el metal.

96500 Culombios por mol de electrones que contiene 1 Faraday de corriente.

Una vez que comienza la síntesis, se observa el desprendimiento de H₂ en el cátodo. Esto se produce durante todo el proceso y es indicativo de que la reacción se está llevando a cabo.

A medida que transcurre el tiempo de reacción se observa un cambio de color en la disolución, obteniéndose finalmente un sólido en suspensión (poco soluble en acetonitrilo). Se filtra la suspensión a vacío, recogiendo las aguas madres para cristalizar. El sólido obtenido se lava con una pequeña cantidad de éter etílico y se seca.

El ánodo metálico se pesa antes y después de la síntesis para poder calcular la eficiencia electrónica del proceso (definida como el cociente entre el número de moles de metal que reaccionan y el número de moles de electrones consumidos):

$$E_f = \frac{m \times 96500}{I \times P_a \times t}$$

siendo:

- m** Cantidad de metal disuelto, expresada en gramos.
- I** Intensidad de la corriente eléctrica empleada, expresada en amperios.
- P_a** Peso atómico del metal empleado como ánodo.
- t** Tiempo que dura el experimento, expresado en segundos.

En función del valor de la eficiencia electrónica del proceso se puede establecer el tipo de oxidación que ha experimentado el metal:

a) Si la reacción es del tipo $M \rightarrow M^+ + e^-$, el número de moles de metal que reaccionan es igual al número de moles de electrones consumidos en la síntesis (número de Faraday), por lo que la eficiencia de la reacción valdrá 1.

b) Si la reacción es del tipo $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$, el número de moles de metal que se oxidan corresponde a la mitad del número de moles de electrones consumidos en la síntesis. La eficiencia del proceso valdrá por lo tanto 0.5.

c) Si la reacción es del tipo $M \rightarrow M^{3+} + 3e^-$, el número de moles de metal que se oxidan será un tercio del número de electrones consumidos en la síntesis, por lo que el valor de la eficiencia será 0.33.

En los capítulos dedicados a la discusión de resultados (**Capítulos 4, 5, 6 y 7**) se describirá de manera pormenorizada alguna de las síntesis realizadas en este trabajo.

3.2.4. Complejos metálicos sintetizados en esta tesis

Se han llevado a cabo las síntesis de los complejos metálicos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I)/Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Sn(II) y Pb(II) derivados de cada uno de los diez ligandos sintetizados, excepto en los casos del ligando H₃TABMe (Capítulo 7), del que no se prepararon los complejos derivados de Mn(II), Fe(II) y Sn(II).

3.3. Disolventes y reactivos empleados

3.3.1. Disolventes

La purificación y el secado de los disolventes se realizaron según los métodos tradicionales, cuando fue necesario.¹²

- *Acetona (POCH)*. Empleado en pruebas de solubilidad y en medidas de conductividad molar.
- *Acetonitrilo (VWR)*. Empleado en las síntesis de los complejos metálicos, en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Acetonitrilo deuterado (Apollo Scientific)*. Empleado como disolvente para el registro de experimentos de RMN.
- *Cloroformo (VWR)*. Empleado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Diclorometano (Scharlau)*. Empleado como disolvente en recristalizaciones y en pruebas de solubilidad.
- *N,N'-Dimetilformamida (Scharlau)*. Empleado en pruebas de solubilidad y medidas de conductividad molar.
- *Dimetilsulfóxido (Panreac)*. Utilizado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Dimetilsulfóxido deuterado (Apollo Scientific)*. Empleado como disolvente para el registro de experimentos de RMN.
- *Etanol absoluto (Scharlau)*. Empleado en la síntesis de los ligandos y en pruebas de solubilidad.

¹² D. D. Perrin, W. L. F. Armarengo, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1988.

- *Éter etílico (VWR)*. Empleado en recristalizaciones, pruebas de solubilidad, precipitación de compuestos y para el lavado de los mismos.
- *n-Hexano (Scharlau)*. Empleado en recristalizaciones, pruebas de solubilidad y para favorecer la precipitación de compuestos.
- *Metanol (VWR)*. Empleado en recristalizaciones y en pruebas de solubilidad.

3.3.2. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en las diferentes síntesis, excepto la 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida, son comerciales y no se purificaron para su uso.

3.3.2.1. Aldehídos y cetonas

- *2-piridincarboxaldehído*. Aldrich. Pureza: 99%. Peso molecular: 107.11 g/mol. Densidad: 1.126 g/cm³.
- *2,6-diacetilpiridina*. Aldrich/Fluka. Pureza: 98%. Peso molecular: 163.18 g/mol.
- *1,3-diacetilbenceno*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 162.19 g/mol.
- *1,3,5-triacetilbenceno*. TCI Europe. Pureza: >98%. Peso molecular: 204.22 g/mol.

3.3.2.2. Tiosemicarbazidas y aminas

- *4-N-metil-3-tiosemicarbazida*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 105.19 g/mol.
- *4-N-etil-3-tiosemicarbazida*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 119.19 g/mol.
- *4-N-fenil-3-tiosemicarbazida*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 167.23 g/mol.
- *4-N-(4-nitrofenil)-3-tiosemicarbazida*. Fluorochem. Peso molecular: 212.23 g/mol.
- *Monohidrato de hidrazina*. Fluka. Pureza: >98%. Peso molecular: 42 g/mol. Densidad: 1.03 g/cm³.

3.3.2.3. Metales

- *Manganeso*. Stream Chemical, Inc. Plaquetas de manganeso empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Hierro*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cobalto*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Níquel*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cobre*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Plata*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cinc*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cadmio*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Estaño*. Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Plomo*. Aldrich. Placas de metal empleadas en síntesis electroquímica.

3.3.2.4. Otros compuestos

- *4-metoxifenil-tiocianato*. Aldrich. Pureza: >98%. Peso molecular: 165.22 g/mol.
- *Trifluorosulfonato de cobre(II)*. Aldrich. Pureza: >98%. Peso molecular: 361.68 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos y en valoraciones UV-vis.
- *Trifluorosulfonato de cinc(II)*. Aldrich. Pureza: >98%. Peso molecular: 363.51 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos y en valoraciones UV-vis.
- *Acetato de tetrabutilamonio*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 301.52 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.
- *Fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 315.51 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.

- *Nitrito de tetrabutilamonio*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 288.48 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.
- *Nitrato de tetrabutilamonio*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 304.48 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.
- *Dihidrógenofosfato de tetrabutilamonio*. Aldrich. Pureza: 99%. Peso molecular: 339.46 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.
- *Hidrógenosulfato de tetrabutilamonio*. Aldrich. Pureza: 97%. Peso molecular: 339.54 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.
- *Cloruro de tributilbencilamonio*. Aldrich. Pureza: 99%. Peso molecular: 311.94 g/mol. Utilizado en valoraciones UV-vis.
- *Perclorato de tetraetilamonio*. Fluka. Empleado como electrolito de fondo en la síntesis electroquímica. Pureza: 99%. Peso molecular: 229.71 g/mol.
- *Ácido p-toluensulfónico hidratado*. Aldrich. Purísimo. Peso molecular: 190.22 g/mol. Empleado como catalizador en la síntesis de algunos ligandos.

3.4. Técnicas experimentales de estudio

3.4.1. Análisis elemental

El análisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se llevó a cabo en los analizadores elementales Carlo Erba EA 1108 y LECO CHNS-932, pertenecientes al Servicio de Análisis Elemental de la USC.

3.4.2. Determinación de puntos de fusión

Se empleó el método general de los tubos capilares. Se introduce el compuesto bien pulverizado en un capilar y se calienta poco a poco en un aparato BUCHI hasta observar su fusión.

3.4.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros se realizaron en el espectrofotómetro BRUKER IFS-66V perteneciente al Servicio de Espectroscopia IR-Raman de la USC. Todos ellos se realizaron en estado sólido, preparando pastillas del compuesto con KBr, en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} .

3.4.4. Espectrometría de masas

Para la realización de los espectros se utilizaron los espectrómetros HP Serie 1100-MSD y API4000 Applied Biosystems para la técnica de ESI (Electrospray ionization) y un espectrómetro Bruker Autoflex MALDI-TOF para MALDI (Matrix-assisted laser desorption ionization) empleando DCTB como matriz, todos ellos pertenecientes al Servicio de Espectrometría de masas de la USC.

3.4.5. Medidas magnéticas

Los momentos magnéticos de los compuestos fueron determinados a temperatura ambiente empleando una balanza Faraday MS-MKI, basada en el diseño de Evans, empleando $[\text{HgCo}(\text{NCS})_4]$ como patrón de referencia y midiendo la susceptibilidad magnética, χ_M . La relación entre la susceptibilidad molar, propiedad macroscópica, y el momento magnético, μ , viene dado por la ecuación:

$$\mu = 2.84\sqrt{(\chi_M T)}$$

siendo χ_M la susceptibilidad molar, T la temperatura en grados Kelvin y μ el momento magnético medido en magnetones de Bohr (MB). La susceptibilidad molar, que medimos en la balanza de Faraday, debe ser corregida teniendo en cuenta las contribuciones diamagnéticas de los distintos átomos que forman parte de la fórmula química del compuesto.¹³

13 R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, 1986.

El momento magnético aparece como suma de dos contribuciones, una de ellas es el momento magnético de espín, μ_s , y la otra el momento magnético orbital, μ_l . Para los elementos de la primera serie de transición la contribución más importante es el momento magnético de espín, que se puede calcular teóricamente a partir del número de electrones desapareados que presenta el ión metálico:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

siendo n el número de electrones desapareados y μ_s el momento magnético de espín.¹⁴

Para el complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}^*)(\text{OH})]$ se realizó un estudio magnético a temperatura variable en la Università degli Studi di Firenze, utilizando un magnetómetro Cryogenic S600 SQUID operando a 1 T, en un intervalo de temperaturas de 2 a 300 K. Los datos fueron corregidos teniendo en cuenta la contribución del recipiente y la del diamagnetismo de la muestra, usando constantes de Pascal.

3.4.6. Conductividades molares

Las medidas de conductividad molar fueron realizadas en acetona o en N,N'-dimetilformamida en un conductímetro Crison micro CM 2200 y trabajando en concentraciones de 10^{-3} M, tomando como referencia los valores propuestos por Geary.¹⁵

3.4.7. Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X fueron recogidos en difractómetros con detector de área Bruker CCD 1000 con radiación monocromada de grafito Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å) y Bruker Nonius FR591-Kappa CCD 2000 con radiación monocromada Cu-K α ($\lambda = 1.5418$ Å) del Servicio de difracción de Rayos X de la USC. Las estructuras fueron

14 a) O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) Y. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, *Modern Magnetochemistry*, Nauka, St. Petesburg, **1994**, 272.

15 W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

resueltas por métodos directos.¹⁶ Se aplicaron las correcciones de absorción y de rayo incidente (SADABS).¹⁷ Todos los átomos (menos los de hidrógeno) fueron refinados anisotrópicamente. Las representaciones de las estructuras de las moléculas incluidas en esta memoria fueron realizadas utilizando los programas ORTEP3,¹⁸ Mercury¹⁹ y Viewer Lab.²⁰

3.4.8. Resonancia Magnética Nuclear

Los experimentos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ y COSY se realizaron en los espectrómetros Bruker DPX-250, Mercury 300, Varian Inova 400 y Bruker AMX-500. Las muestras fueron disueltas en DMSO- d_6 o CD_3CN empleando TMS como referencia interna. La realización de los experimentos para los núcleos ^{109}Ag , ^{113}Cd y ^{207}Pb se llevó a cabo en el espectrómetro Bruker AMX-500, utilizando DMSO- d_6 como disolvente. Los desplazamientos químicos se expresan relativos a las siguientes sustancias de referencia: una disolución 4M de AgNO_3 en D_2O (RMN de ^{109}Ag), una disolución 0.1 M de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (RMN de ^{113}Cd) y una disolución de tetrametilplomo empleando una disolución saturada de PbPh_4 en CDCl_3 (-178 ppm) como referencia externa (RMN de ^{207}Pb). Todos los experimentos se realizaron en el Servicio de RMN de la USC.

3.4.9. Espectroscopia UV-vis

Los espectros UV-vis se registraron en los espectrofotómetros Varian CARY 100 y HP 8453, utilizando una cubeta de cuarzo de 10 mm de espesor, del Departamento de Química General de la Università degli Studi di Pavia. Para el cálculo de las constantes de equilibrio se ha utilizado el programa HYPERQUAD 2000.²¹

16 a) G. M. Sheldrick, SHELX-97 (SHELXS 97, SHELXL 97), *Programs for Crystal Structure Analyses*, University of Göttingen, Germany, **1998**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112.

17 G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.

18 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, *30*, 565.

19 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodríguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, *41*, 466.

20 WebLab ViewerPro es un programa para la visualización de estructuras cristalinas de la compañía *Accelrys Inc.* <http://www.accelrys.com>.

21 P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **1996**, *43*, 1739.

4. Complejos metálicos derivados de ligandos monotiosemicarbazona HPcR

4.1. Ligandos HPcR

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos en el estudio coordinativo de dos ligandos base de Schiff tridentados, derivados de tiosemicarbazona y piridina, que contienen un sistema $[N_2S]$ dador, a los que denominaremos HPcMe y HPcPh (Figura 4-1). La utilización de grupos $R = Me$ y Ph nos permitirá comparar los resultados obtenidos utilizando sustituyentes de diferente naturaleza y tamaño en la posición 4-N de la tiosemicarbazona.

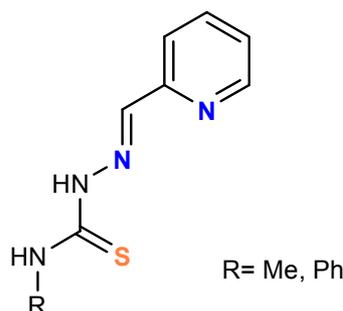


Figura 4-1. Ligandos HPcMe y HPcPh.

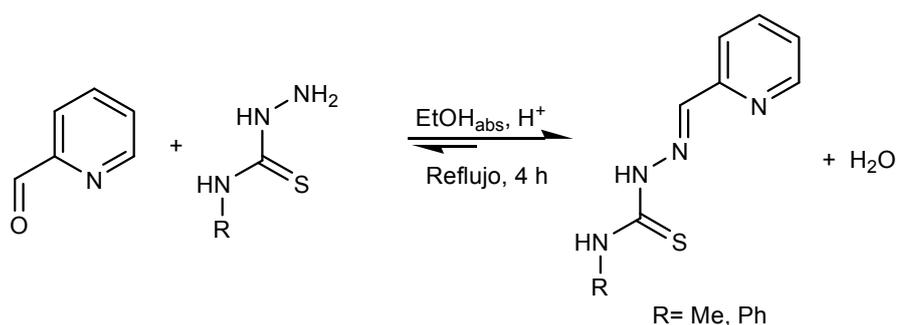
4.1.1. Síntesis de los ligandos

La obtención de los ligandos tiosemicarbazona HPcMe y HPcPh se ha realizado mediante condensación entre el aldehído funcionalizado 2-piridincarboxaldehído y las tiosemicarbazidas 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida (HPcMe) y 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida (HPcPh). La reacción de condensación para ambos ligandos se muestra en el Esquema 4-1.

A continuación, a modo de ejemplo, se describe la síntesis del ligando HPcMe.

HPcMe: A una disolución de 2-piridincarboxaldehído (0.73 mL, 7.7 mmol) en 250 mL de etanol absoluto se añadió 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida (0.81 g, 7.7 mmol). La

disolución obtenida se mantuvo a reflujo durante cuatro horas. La mezcla azeotrópica etanol/agua se purgó periódicamente utilizando un colector Dean-Stark. Finalizada la reacción el volumen de la disolución se redujo a 30 mL y se observó entonces la formación de un precipitado amarillo pálido. Este sólido se filtró a vacío, se secó y se caracterizó como HPcMe. Rendimiento: 1.41 g (93%).



Esquema 4-1. Síntesis de los ligandos [N₂S] dadores.

Para el ligando **HPcPh** se utilizaron 2-piridincarboxaldehído (0.73 mL, 7.7 mmol) y 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida (1.28 g, 7.7 mmol). Rendimiento: 1.37 g de un sólido blanco (91%).

4.1.2. Caracterización de los ligandos

Una vez obtenidos los ligandos HPcR (R = Me y Ph) se procedió a su caracterización utilizando las técnicas habituales para compuestos orgánicos, tanto en estado sólido como en disolución: análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja y espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT. Cabe destacar que la estructura molecular del ligando HPcMe había sido previamente descrita en la bibliografía.¹

A continuación se comentan las propiedades físicas más significativas de estos ligandos, así como los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

¹ D. X. West, G. A. Bain, R. J. Butcher, J. P. Jasinski, Y. Li, R. Y. Pozdniakiv, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscazo, S. Hernández-Ortega, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 665.

4.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los ligandos HPcMe y HPcPh son sólidos pulverulentos, de colores amarillo pálido y blanco, respectivamente, estables frente a la acción de la luz y el aire a temperatura ambiente. Presentan solubilidad moderada en dimetilsulfóxido, acetona y cloroformo, mientras que en disolventes como éter etílico y acetonitrilo presentan menor solubilidad. Algunas de sus propiedades físicas se resumen en la Tabla 4-1.

Ligando	Fórmula molecular	Color	R (g, %)	Pf (°C)
HPcMe	C ₈ H ₁₀ N ₄ S	Amarillo	1.41, 93	259-261
HPcPh	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S	Blanco	1.37, 91	199-201

Tabla 4-1. Propiedades de los ligandos HPcR (R = Me y Ph).

Los datos analíticos obtenidos para estos ligandos se recogen en la Tabla 4-2. La concordancia entre los datos experimentales y los teóricos revelan el alto grado de pureza con el que se han obtenido ambos ligandos, hecho que también se ha visto confirmado por las demás técnicas de caracterización.

Ligando	%C	%H	%N	%S
HPcMe	49.1 (49.5)	5.4 (5.2)	28.9 (28.9)	16.1 (16.5)
HPcPh	60.3 (60.9)	4.5 (4.7)	21.5 (21.9)	11.8 (12.5)

Experimental (Teórico)

Tabla 4-2. Datos analíticos de los ligandos HPcR (R = Me y Ph).

4.1.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los ligandos HPcMe y HPcPh se realizaron utilizando pastillas de KBr. En la Tabla 4-3 aparecen recogidas las bandas de vibración más significativas obtenidas de los espectros IR. En la Figura 4-2 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del ligando HPcMe. La asignación de las bandas se realizó de acuerdo con nuestra experiencia² y con la bibliografía consultada.³

² M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. 2008.

³ a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1997; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, 1980.

Ligando	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N} + \text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{N-N})$
HPcMe	3288 f, 3140 m	1587 f, 1551 mf, 1528 f, 1470 f	1111 f, 781 f	1086 f
HPcPh	3308 m, 3125 d	1596 m, 1551 f, 1526 m, 1499 m	1110 d, 755 m	1076 d

Tabla 4-3. Bandas de vibración (cm^{-1}) más características de los ligandos HPcMe y HPcPh.

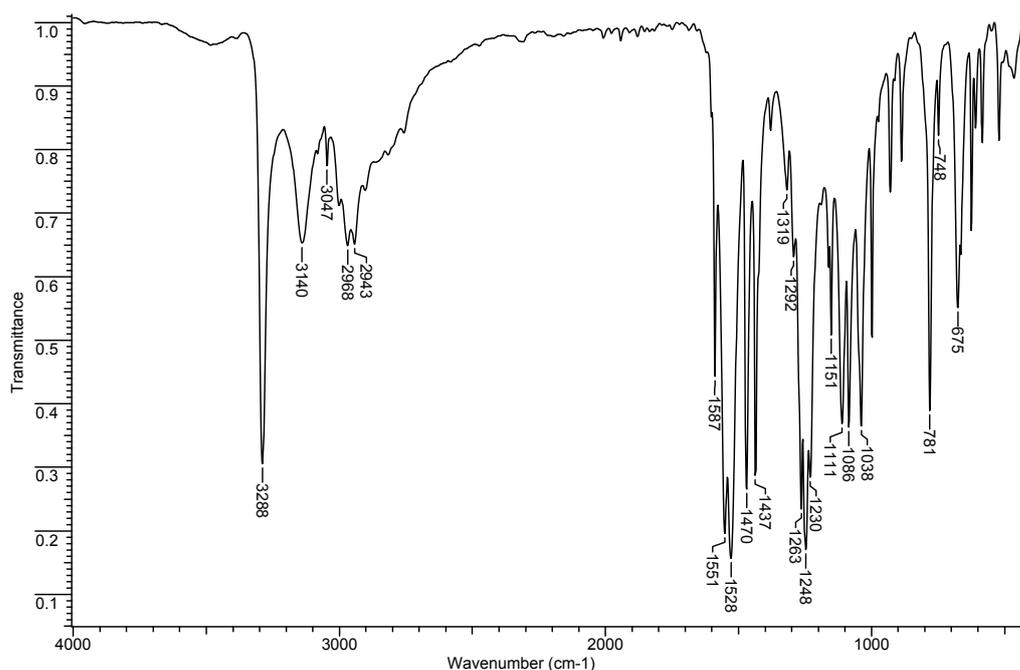


Figura 4-2. Espectro de IR (cm^{-1}) del ligando HPcMe.

La ausencia de la banda característica del grupo carbonilo del precursor 2-piridincarboxaldehído, alrededor de 1700 cm^{-1} , y la aparición de nuevas bandas correspondientes al grupo imino confirman la formación de dicho enlace y, por tanto, la obtención de los ligandos tiosemicarbazona. Además, cabe destacar la aparición de bandas en el intervalo $3310\text{-}3125 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración $\nu(\text{NH})$ de los grupos amino presentes en los ligandos. La desaparición de alguna de estas bandas en los espectros de los complejos, o bien la disminución de su intensidad, nos podrá servir para determinar el grado de desprotonación que alcanzan los ligandos cuando se forman los complejos metálicos.

Además de estas bandas, también destacamos las características del grupo tiona, alrededor de 1110 y 800 cm^{-1} , así como las asignables al enlace N-N, en torno a 1075 cm^{-1} .

Las modificaciones de estas bandas en los complejos metálicos serán de utilidad para confirmar si se ha producido la coordinación del ligando a los diferentes iones metálicos.

4.1.2.3. Espectrometría de masas

En los espectros de electro spray negativo (ESI-) realizados a los ligandos HPcMe y HPcPh se observan picos a 193 y 255 m/z correspondientes a las especies [HPcR-H]⁻ (R= Me, Ph, respectivamente), lo que confirma la obtención de ambos ligandos. A modo de ejemplo, en la Figura 4-3 se muestra el espectro ESI- del ligando HPcPh.

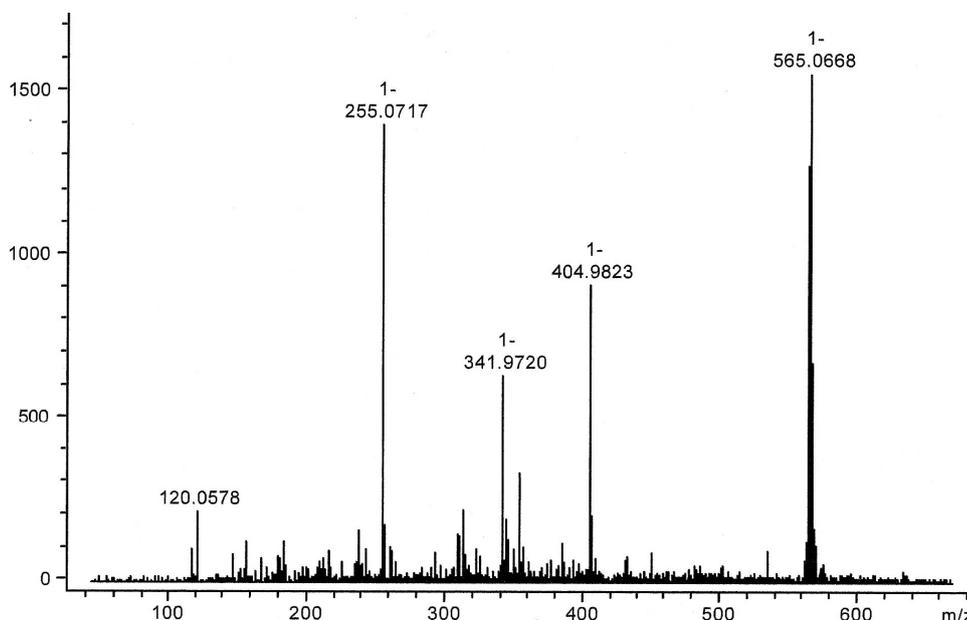


Figura 4-3. Espectro de ESI(-) del ligando HPcPh.

4.1.2.4. Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT

Mediante espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT, utilizando como disolvente deuterado DMSO-d₆, se ha confirmado la obtención y pureza de los ligandos HPcMe y HPcPh. En los siguientes apartados se muestran y comentan los espectros de RMN

correspondientes a cada uno de los ligandos. La asignación de las bandas se hizo en base a nuestra experiencia^{2,4} y a la bibliografía consultada.⁵

4.1.2.4.1. RMN de ¹H

En los espectros de RMN de ¹H de los ligandos HPcMe (Figura 4-4) y HPcPh (Figura 4-5) se observan las siguientes señales:

- 1) Un singlete correspondiente al grupo NH hidrazídico (H₁), entre 11-12 ppm.
- 2) El protón del grupo NH tioamídico (H₂) aparece a campo más alto como un cuadruplete para HPcMe y como un singlete para HPcPh, desplazado en este caso a valores de ppm mayores.
- 3) La aparición de un singlete en torno a 8 ppm asignable al protón imínico (H₅), confirma la formación de los ligandos base de Schiff.
- 4) Entre 7 y 8.5 ppm se agrupan las señales correspondientes a los protones aromáticos del anillo piridínico (H₃, H₄, H₆, H₇) para HPcMe. En el caso de HPcPh, en este intervalo se agrupan las señales correspondientes a los protones aromáticos tanto del anillo piridínico (H₃, H₄, H₆, H₈) como del anillo de benceno (H₇, H₉, H₁₀). Para la asignación de las señales aromáticas se ha realizado un experimento bidimensional de acoplamiento protón-protón (COSY) (Figura 4-6).
- 5) Los protones del grupo metilo (H₈) de HPcMe aparecen como un doblete, en torno a 3 ppm, por acoplamiento con el protón del grupo tioamídico.

4 R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2009**, 8329.

5 E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2ª. Ed. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, **1998**.

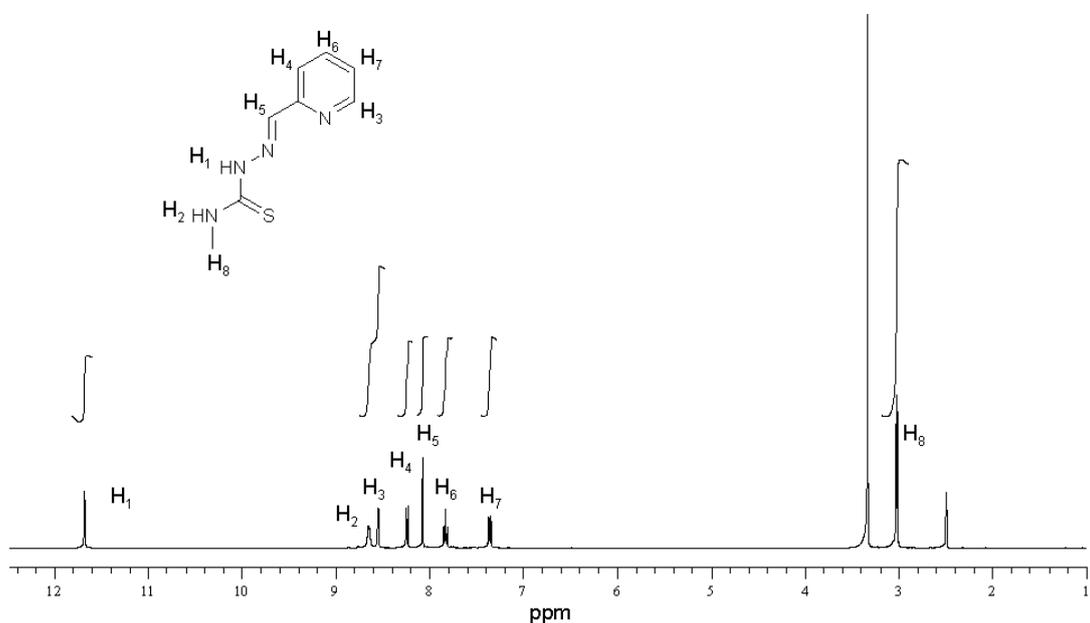


Figura 4-4. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) del ligando HPcMe.

RMN de ^1H [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 11.67 (s, 1H, H₁), 8.64 (c, 1H, H₂, J= 4.4 Hz), 8.53 (d, 1H, H₃, J= 4.9 Hz), 8.22 (d, 1H, H₄, J= 7.7 Hz), 8.06 (s, 1H, H₅), 7.82 (m, 1H, H₆, J= 7.7 Hz, 6.6 Hz), 7.34 (m, 1H, H₇, J= 6.6, 4.9 Hz), 3.01 (d, 3H, H₈, J= 4.4 Hz).

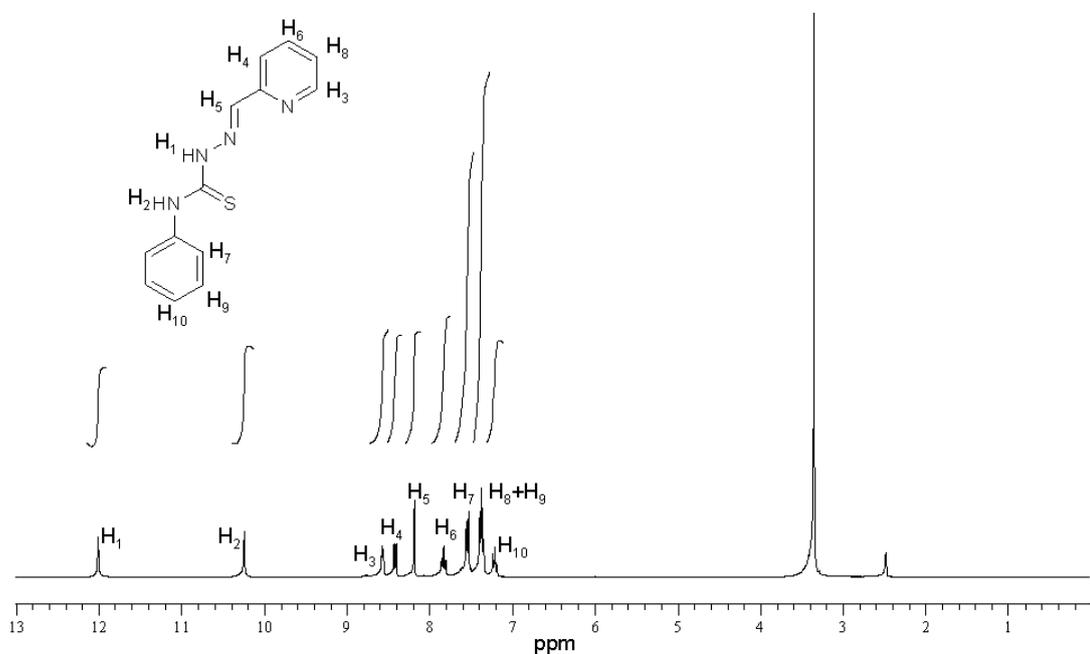


Figura 4-5. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) del ligando HPcPh.

RMN de ^1H [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 11.95 (s, 1H, H₁), 10.41 (s, 1H, H₂), 8.57 (d, 1H, H₃, J=6.7 Hz), 8.42 (d, 1H, H₄, J=8.0 Hz), 8.05 (s, 1H, H₅), 7.83 (m, 1H, H₆, J=8.0, 7.0 Hz), 7.53 (d, 2H, H₇, J=8.0 Hz), 7.37 (m, 1H, H₈, J=7.0, 6.7 Hz + 2H, H₉, J=8.0, 7.6 Hz), 7.83 (t, 1H, H₁₀, J=7.6 Hz).

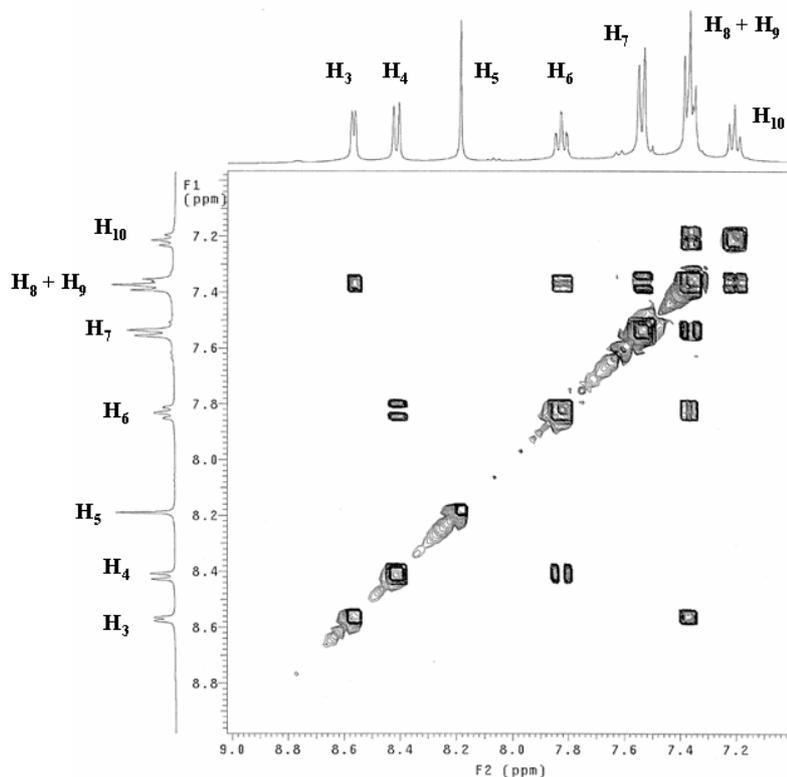


Figura 4-6 Espectro COSY (DMSO- d_6) del ligando HPcPh.

Debemos indicar que la desaparición de las señales de los protones amínicos H₁ en los espectros de los complejos será de gran utilidad para confirmar la desprotonación de los ligandos.

4.1.2.4.2. RMN de ^{13}C /DEPT

En cuanto a los espectros de RMN de ^{13}C /DEPT de los ligandos HPcMe (Figura 4-7) y HPcPh (Figura 4-8) podemos destacar:

- 1) La señal del carbono tioamídico aparece alrededor de 175 ppm.

2) La presencia de una señal en torno a 149 ppm, correspondiente al carbono del grupo imino, confirma la formación de estos ligandos.

3) Las señales de los carbonos aromáticos aparecen en el intervalo de 153 a 120 ppm.

4) La señal correspondiente al carbono del grupo metilo de HPcMe se encuentra a campo alto en torno a 31 ppm.

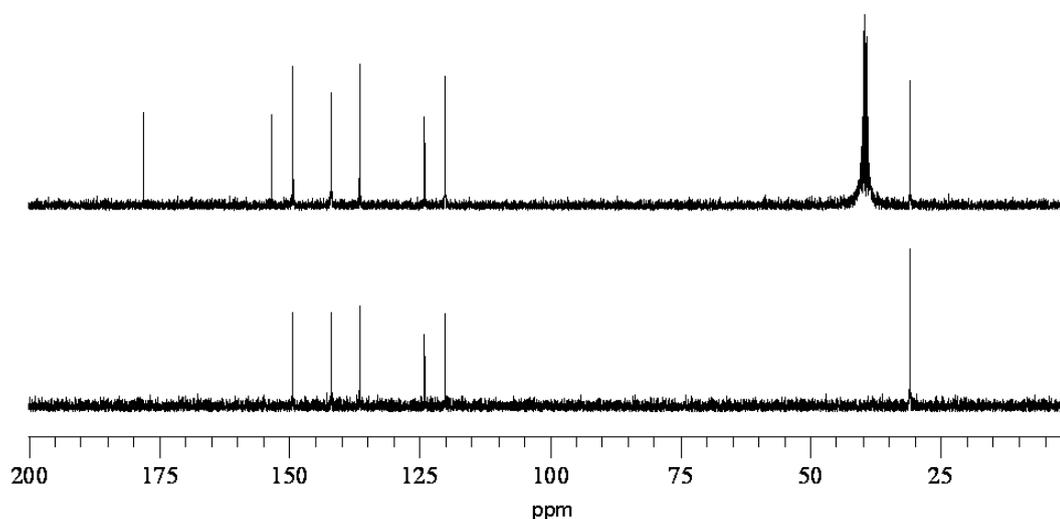


Figura 4-7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) de HPcMe.

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 177.96 (C=S), 153.39 (C_{ar}), 149.34 (HC=N), 141.96 (CH_{ar}), 136.49 (CH_{ar}), 124.03 (CH_{ar}), 120.11 (CH_{ar}), 30.91 (CH_3).

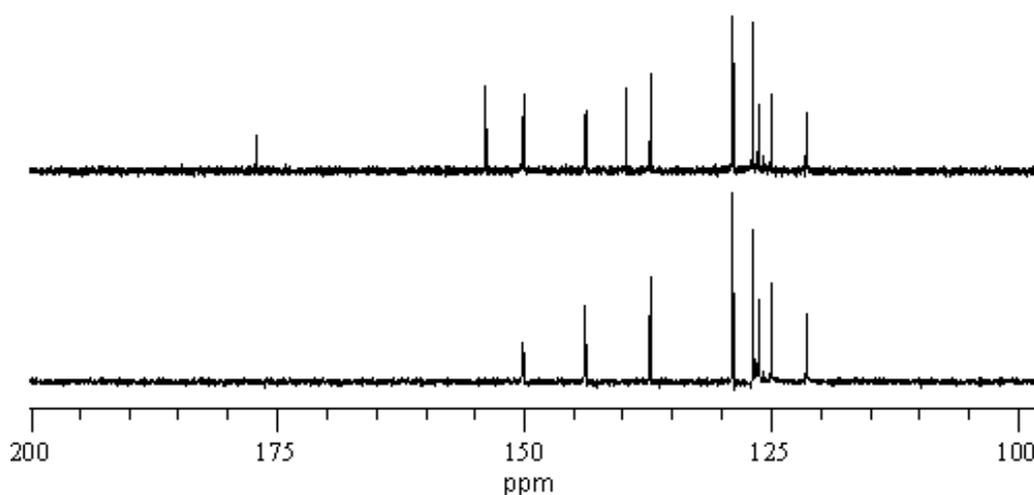


Figura 4-8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) de HPcPh.

RMN de ^{13}C / DEPT (DMSO- d_6 , ppm): 176.40 (C=S), 153.11 (C_{ar}), 149.31 (HC=N), 143.02 (CH_{ar}), 138.91 (CH_{ar}), 136.47 (CH_{ar}), 128.08 (CH_{ar}), 126.05 (CH_{ar}), 125.19 (CH_{ar}), 124.23 (CH_{ar}), 120.63 (CH_{ar}).

4.2. Síntesis y caracterización de los complejos

Los complejos neutros derivados de los ligandos HPcMe y HPcPh se prepararon utilizando un método electroquímico, que ya ha sido explicado en el **Capítulo 3** (apartado 3.2.3). Una vez obtenidos los complejos, estos fueron caracterizados mediante diversas técnicas tanto en estado sólido como en disolución.

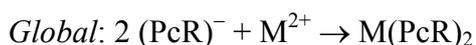
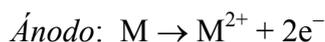
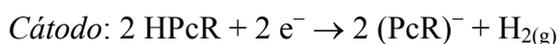
4.2.1. Síntesis de los complejos

Se abordó la síntesis electroquímica de los complejos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) y Pb(II) derivados de los ligandos HPcMe y HPcPh. Todos los complejos metálicos, excepto los derivados de Sn(II) y Cu(I), se aislaron con elevada pureza y alto rendimiento.

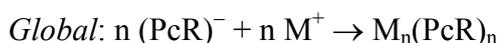
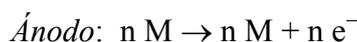
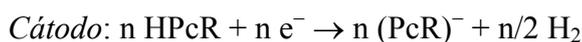
Antes de comenzar la síntesis se disolvió el ligando en acetonitrilo con un ligero calentamiento. Se trabajó con una intensidad de corriente de 10 mA y valores de potencial entre 18 y 26 V, burbujeando continuamente N_2 durante la síntesis. En las Tablas 4-4 y 4-5 se recogen las condiciones experimentales utilizadas en las síntesis de los complejos. A continuación se describe, a modo de ejemplo, la síntesis del complejo $\text{Mn}(\text{PcMe})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Mn}(\text{PcMe})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A una disolución de HPcMe (0.1 g, 0.52 mmoles) en acetonitrilo (80 mL) se añadió una pequeña cantidad de perclorato de tetraetilamonio como electrolito. La celda puede esquematizarse como: $\text{Pt}(-) \mid \text{HPcMe} + \text{CH}_3\text{CN} \mid \text{Mn}(+)$. La mezcla fue electrolizada a 10 mA y 25 V durante una hora y veintidós minutos. El sólido rojizo obtenido se separó por filtración, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.08 g (60%).

Las eficiencias electrónicas de las celdas para los complejos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) poseen valores próximos a $0.5 \text{ mol}\cdot\text{F}^{-1}$, lo que podría corresponderse a un mecanismo del tipo:



En los complejos de Cu(I) y Ag(I) el valor de la eficiencia es próximo a $1 \text{ mol}\cdot\text{F}^{-1}$. En este caso, y teniendo en cuenta que los iones Ag(I) y Cu(I) podrían requerir más de un ligando para completar su esfera de coordinación ($n= 1, 2, 3, \dots$), se podría proponer el siguiente mecanismo:



4.2.2. Caracterización de los complejos

La caracterización de los complejos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) y Pb(II) derivados de los ligandos HPcR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) se ha realizado utilizando técnicas en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia IR, medida de momentos magnéticos y difracción de rayos X de monocristal cuando ha sido posible) y en disolución (espectrometría de masas, medidas de conductividad molar y RMN de ^1H).

Mediante estas técnicas se ha confirmado la formación de los complejos con ambos ligandos. Cabe destacar que se ha intentado la preparación de los derivados de Sn(II), pero no se han podido estabilizar con ninguno de los ligandos. El complejo de cobre derivado de HPcMe no se ha podido ajustar a ninguna fórmula estequiométrica razonable, aunque en su espectro de ESI(+) se observan señales que parecen indicar la coordinación del ligando al centro metálico.

4.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los complejos derivados de estos ligandos son sólidos de aspecto pulverulento, de colores variados y estables en condiciones normales. Estos complejos resultaron ser, en general, mucho más solubles que el ligando del que derivan. En las Tablas 4-4 y 4-5 se resumen algunas de las características de los complejos.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Ef (mol·F ⁻¹)	R (%)
Mn(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	MnC ₁₆ H ₂₂ N ₈ S ₂ O ₂	477.5	Marrón	25	0.4	60
Fe(PcMe) ₂ ·H ₂ O	FeC ₁₆ H ₂₀ N ₈ S ₂ O	460.4	Rojizo	26	0.4	75
Co(PcMe) ₂ ·3.5H ₂ O	CoC ₁₆ H ₂₅ N ₈ S ₂ O _{3.5}	507.9	Verdoso	26	0.5	95
Ni(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	NiC ₁₆ H ₂₂ N ₈ S ₂ O ₂	481.2	Naranja	25	0.5	92
Ag(PcMe)·1.5CH ₃ CN	AgC ₁₁ H _{13.5} N _{5.5} S	362.4	Amarillo	23	0.9	96
Zn(PcMe) ₂ ·2.5H ₂ O	ZnC ₁₆ H ₂₃ N ₈ S ₂ O _{2.5}	496.4	Amarillo	24	0.4	80
Cd(PcMe) ₂ ·H ₂ O	CdC ₁₆ H ₂₀ N ₈ S ₂ O	516.4	Amarillo	23	0.4	70
Pb(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	PbC ₁₆ H ₂₂ N ₈ S ₂ O ₂	627.7	Amarillo	22	0.6	75

Tabla 4-4. Características y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 22 min) de los complejos derivados de HPcMe.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Ef (mol·F ⁻¹)	R (%)
Mn(PcPh) ₂ ·H ₂ O	MnC ₂₆ H ₂₄ N ₈ S ₂ O	583.9	Rojizo	25	0.4	77
Fe(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	FeC ₂₆ H ₂₆ N ₈ S ₂ O ₂	602.8	Verde	23	0.6	68
Co(PcPh) ₂ ·4H ₂ O	CoC ₂₆ H ₃₀ N ₈ S ₂ O ₄	641.9	Marrón	18	0.5	75
Ni(PcPh) ₂ ·H ₂ O	NiC ₂₆ H ₂₄ N ₈ S ₂ O	586.7	Marrón	21	0.4	75
Cu(PcPh)·4H ₂ O	CuC ₁₃ H ₁₉ N ₄ SO ₄	390.9	Marrón	19	0.8	96
Ag(PcPh)	AgC ₁₃ H ₁₁ N ₄ S	363.2	Amarillo	20	0.9	70
Zn(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	ZnC ₂₆ H ₂₆ N ₈ S ₂ O ₂	612.1	Amarillo	20	0.5	74
Cd(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	CdC ₂₆ H ₂₆ N ₈ S ₂ O ₂	659.4	Amarillo	19	0.5	78
Pb(PcPh) ₂ ·3H ₂ O	PbC ₂₆ H ₂₈ N ₈ S ₂ O ₃	771.9	Amarillo	19	0.6	68

Tabla 4-5. Características y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 3 min) de los complejos derivados de HPcPh.

Los resultados analíticos obtenidos para los complejos derivados de HPcMe (Tabla 4-6) y de HPcPh (Tabla 4-7) indican que, en general, los complejos responden a fórmulas estequiométricas del tipo ML₂, estando solvatados o coordinados por moléculas de agua o

del disolvente en el que se realizó la síntesis. El ligando se encuentra monodesprotonado y los iones metálicos en estado de oxidación +2. En el caso de los complejos de Ag(I) la estequiometría encontrada ha sido ML, como era de esperar para un ión metálico monovalente. Sin embargo, no se puede descartar que este compuesto presente una estructura del tipo Ag_6L_6 , como se ha encontrado para un derivado análogo en el que el ligando presenta el sustituyente etilo.⁴

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Mn(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	40.2 (40.2)	4.3 (4.6)	23.0 (23.4)	13.3 (13.4)
Fe(PcMe) ₂ ·H ₂ O	41.6 (41.8)	4.2 (4.4)	24.2 (24.4)	13.3 (13.9)
Co(PcMe) ₂ ·3.5H ₂ O	38.0 (37.8)	4.7 (4.9)	22.4 (22.0)	12.3 (12.6)
Ni(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	40.2 (39.9)	4.3 (4.6)	23.0 (23.3)	13.3 (13.3)
Ag(PcMe)·1.5CH ₃ CN	36.5 (36.4)	3.6 (3.4)	21.1 (21.2)	8.5 (8.8)
Zn(PcMe) ₂ ·2.5H ₂ O	38.8 (38.7)	4.5 (4.6)	22.8 (22.6)	12.7 (12.9)
Cd(PcMe) ₂ ·H ₂ O	37.5 (37.2)	4.1 (3.9)	21.7 (21.7)	12.2 (12.4)
Pb(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	33.0 (33.2)	3.9 (4.1)	16.5 (16.3)	9.9 (9.3)

Experimental (Teórico)

Tabla 4-6. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando HPcMe.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Mn(PcPh) ₂ ·H ₂ O	53.1 (53.5)	3.7 (4.1)	19.2 (19.2)	10.1 (11.0)
Fe(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	52.0 (51.8)	3.7 (4.3)	18.5 (18.6)	10.6 (10.6)
Co(PcPh) ₂ ·4H ₂ O	48.1 (48.7)	3.8 (4.7)	17.0 (17.5)	10.6 (10.0)
Ni(PcPh) ₂ ·H ₂ O	53.2 (53.2)	3.9 (4.1)	19.4 (19.1)	9.9 (10.9)
Cu(PcPh)·4H ₂ O	43.4 (44.0)	3.1 (4.2)	15.5 (15.8)	8.1 (9.0)
Ag(PcPh)	42.6 (43.0)	3.0 (3.0)	15.5 (15.4)	8.4 (8.8)
Zn(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	50.8 (51.0)	3.6 (4.3)	18.4 (18.3)	10.5 (10.5)
Cd(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	46.7 (47.4)	3.3 (4.0)	16.9 (17.0)	9.4 (9.7)
Pb(PcPh) ₂ ·3H ₂ O	39.8 (40.5)	3.7 (3.7)	13.8 (14.5)	8.4 (8.3)

Experimental (Teórico)

Tabla 4-7. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando HPcPh.

Los resultados obtenidos para el complejo de cobre con el ligando HPcPh se ajustan a una estequiometría del tipo ML, lo que implicaría que el ligando ha sido capaz de estabilizar el ión Cu(I), mientras que con el ligando HPcMe los datos analíticos no

concuerdan con ninguna fórmula estequiométrica razonable. Al igual que el derivado de plata, este compuesto podría presentar una estructura polinuclear.⁶

4.2.2.2. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los complejos se registraron utilizando pastillas de KBr. En las Tablas 4-8 y 4-9 se recogen las bandas de vibración más significativas observadas en los espectros de los ligandos libres y de los complejos sintetizados. En la Figura 4-9 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR del complejo de $\text{Zn}(\text{PcPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La asignación de las bandas se ha realizado en base a la bibliografía consultada³ y a nuestra experiencia previa.^{2,4}

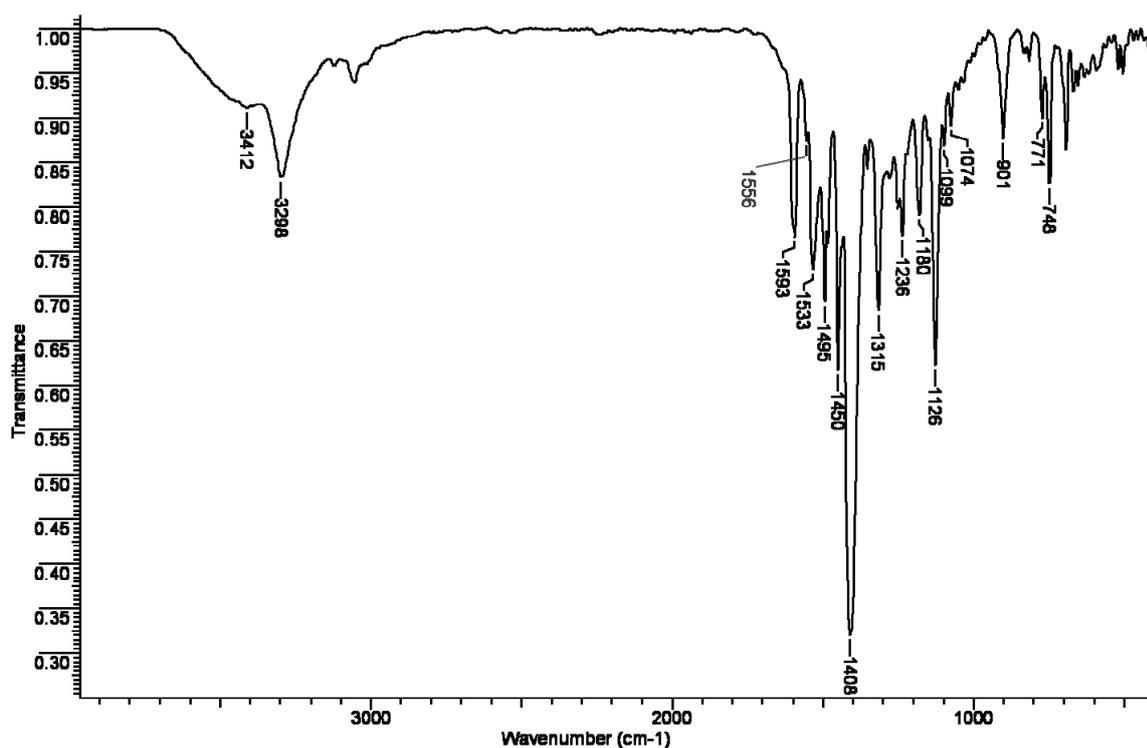


Figura 4-9. Espectro de IR (cm^{-1}) del complejo $\text{Zn}(\text{PcPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6 L. J. Ashfield, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4121.

Complejos metálicos derivados de ligandos monotiosemicarbazona HPcR

Compuesto	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
HPcMe	-/3288 f, 3140 m	1587 f, 1551 f, 1528 mf, 1470 f	1111 m, 781 m	1086 f
Mn(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	3387 m/ 3288 m	1588 d, 1549 f, 1526 f, 1469 m	1087 f, 779 d	1086 f
Fe(PcMe) ₂ ·H ₂ O	3405 d/ 3351 d, 3198 d	1574 d, 1555 d, 1524 d, 1485 d	1114 m, 756 d	1094 m
Co(PcMe) ₂ ·3.5H ₂ O	3387 m/ 3288 m, 3208 m	1601 d, 1587d, 1510 m, 1462 f	1123 f, 767 d	1099 f
Ni(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	3435 d/3237 m	1601 m, 1556 d, 1514 f, 1472 f	1115 m, 772 d	1099 m
Ag(PcMe)·1.5CH ₃ CN	-/3289 m, 3141 d	1587 d, 1551 m, 1528 f, 1469 m	1110 d, 780 d	1086 d
Zn(PcMe) ₂ ·2.5H ₂ O	3410 d/3231 m	1600 d, 1551 d, 1516 m, 1476 m	1121 m, 778 d	1099 d
Cd(PcMe) ₂ ·H ₂ O	3390 d/3325 d	1598 d, 1555 d, 1508 m, 1482 m	1121 d, 772 d	1094 d
Pb(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	3443 d/3312 d	1583 d, 1556 d, 1510 d, 1484 m	1121 d, 770 d	1076 d

Tabla 4-8. Bandas IR (cm⁻¹) del ligando HPcMe y de los complejos sintetizados.

La coordinación del ligando a los diferentes centros metálicos da lugar a un desplazamiento en las bandas de vibración, generalmente a números de onda menores en comparación con las del ligando libre, así como a variaciones en la intensidad de dichas bandas. La desaparición de alguna de las bandas asignables al grupo NH podría estar relacionada con la coordinación del ligando en su forma monodesprotonada.

Las bandas correspondientes a los modos $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$ aparecen ligeramente desplazadas, lo que es indicativo de la coordinación a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno piridínico e imínico. La banda correspondiente al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$, en torno a 1110 cm⁻¹ se desplaza a números de onda más elevados, mientras que las centradas a 780 cm⁻¹ lo hacen a números de onda menores, como consecuencia de la deslocalización de carga que se produce tras la coordinación del ligando a los centros metálicos. Las bandas $\nu(\text{N}-\text{N})$ también se desplazan como consecuencia de la coordinación de los iones

metálicos al nitrógeno imínico y al azufre tioamídico. En la mayoría de los espectros de los complejos también se observa una banda ancha en la región de 3400 cm^{-1} correspondiente a moléculas de agua de solvatación o coordinación.

Compuesto	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
HPcPh	-/3308 m, 3125 d	1596 m, 1551 f, 1526 m, 1499 m	1110 d, 755 m	1076 d
Mn(PcPh) ₂ ·H ₂ O	3415 d/3287 d	1599 d, 1534 d, 1531 d, 1494 d	1120 m, 749 d	1074 d
Fe(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	3402 d/3234 d	1597 d, 1537 d, 1524 d, 1495 m	1117 m, 752 d	1072 d
Co(PcPh) ₂ ·4H ₂ O	3414 d/3242 da	1599 m, 1553 d, 1515 d, 1492 f	1132 m, 758 d	-
Ni(PcPh) ₂ ·H ₂ O	3414 d/3302 d	1600 d, 1535 d, 1526 d, 1469 m	1127 m, 750 d	1076 d
Cu(PcPh)·4H ₂ O	3420 d/ 3300d	1599 m, 1535 d, 1494 f, 1477 m	1136 m, 766 d	1074 d
Ag(PcPh)	-/3305 m	1598 m, 1560 d, 1526 m, 1494 f	1151 d, 746 d	1086 d
Zn(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	3412 d/3298 m	1593 m, 1556 d, 1533 m, 1495 m	1126 f, 748 m	1074 d
Cd(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	3383 d/3302 d	1593 m, 1558 d, 1529 m, 1494 m	1121 m, 750 d	1074 d
Pb(PcPh) ₂ ·3H ₂ O	3437 m/3278 d	1599 d, 1560 d, 1522 d, 1487 f	1122 m, 749 d	1074 m

Tabla 4-9. Bandas IR (cm^{-1}) del ligando HPcPh y de los complejos sintetizados.

4.2.2.3. Medidas magnéticas

Los valores de los momentos magnéticos de los complejos derivados de los ligandos HPcMe y HPcPh, medidos a temperatura ambiente, se encuentran recogidos en la Tabla 4-10.

Los complejos de Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II) presentan valores de momentos magnéticos habituales en sistemas paramagnéticos de alto espín con los iones metálicos en

estado de oxidación +2.⁷ Estos resultados corroboran la estequiometría ML_2 propuesta mediante análisis elemental y la naturaleza monodesprotonada del ligando en estos complejos. Por otro lado, los valores obtenidos para los complejos de Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) son concordantes con su naturaleza de sistemas diamagnéticos. El valor obtenido para el complejo $Cu(PcPh) \cdot 4H_2O$ está de acuerdo con la estabilización del ión metálico Cu(I).

Complejo	μ (M.B.)	Complejo	μ (M.B.)
$Mn(PcMe)_2 \cdot 2H_2O$	5.9	$Mn(PcPh)_2 \cdot H_2O$	6.1
$Fe(PcMe)_2 \cdot H_2O$	4.7	$Fe(PcPh)_2 \cdot 2H_2O$	5.5
$Co(PcMe)_2 \cdot 3.5H_2O$	4.1	$Co(PcPh)_2 \cdot 4H_2O$	5.2
$Ni(PcMe)_2 \cdot 2H_2O$	3.3	$Ni(PcPh)_2 \cdot H_2O$	3.5
		$Cu(PcPh) \cdot 4H_2O$	--

Tabla 4-10. Valores de los momentos magnéticos de los complejos derivados de HPcMe y HPcPh.

4.2.2.4. Difracción de Rayos X

4.2.2.4.1. Estructura cristalina de $[Mn(PcMe)_2] \cdot H_2O$, $[Co(PcMe)_2]$ y $[Ni(PcMe)_2] \cdot H_2O$

Por evaporación lenta de las aguas madres procedentes de la síntesis electroquímica de los complejos de manganeso, cobalto y níquel se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal. En la Tabla 4-11 se recogen los principales datos cristalográficos de los complejos, mientras que en la Figura 4-10 se muestran sus estructuras cristalinas. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se incluyen en la Tabla 4-12.

Los tres complejos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P21/n$, como moléculas discretas de $[Mn(PcMe)_2] \cdot H_2O$, $[Co(PcMe)_2]$ y $[Ni(PcMe)_2] \cdot H_2O$. Cada molécula de ligando se encuentra en su forma monodesprotonada $[PcMe]^-$, coordinando a los centros metálicos a través del sistema dador $[N_2S]$, formado por el átomo de azufre

⁷ O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.

tioamídico (S12 para el complejo de manganeso, S2 para el complejo de cobalto y S11a para el complejo de níquel), el átomo de nitrógeno piridínico (N2 para el complejo de manganeso, N8 para el complejo de cobalto y N1a para el complejo de níquel) y por un átomo de nitrógeno hidrazídico (N9 para el complejo de manganeso, N5 para el complejo de cobalto y N8a para el complejo de níquel), completándose la esfera de coordinación del metal con el sistema [N₂S] dador de la segunda molécula de ligando (S25, N15, N22; S13, N19, N16, y S11b, N1b, N8b para los complejos de manganeso, cobalto y níquel, respectivamente).

	[Mn(PcMe) ₂]·H ₂ O	[Co(PcMe) ₂]	[Ni(PcMe) ₂]·H ₂ O
Fórmula	MnC ₁₆ H ₂₀ N ₈ OS ₂	CoC ₁₆ H ₁₈ N ₈ S ₂	NiC ₁₆ H ₂₀ N ₈ OS ₂
Peso molecular	459.46	445.43	463.23
Grupo espacial	P 21/n	P 21/n	P 21/n
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Tamaño cristal /mm	0.24 x 0.18 x 0.12	0.28 x 0.26 x 0.08	0.12 x 0.12 x 0.10
a/Å	13.5421(13)	10.887(4)	13.3391(3)
b/Å	10.7567(9)	16.184(6)	10.7223(2)
c/Å	14.6061(16)	15.557(6)	14.5046(2)
α/°	90.00	90.00	90.00
β/°	108.413(11)	100.668(7)	108.0670(10)
γ/°	90.00	90.00	90.00
Volumen /Å³	2018.7(3)	2693.7(17)	1972.25(6)
Z	4	4	4
D/g cm⁻³	1.512	1.098	1.560
Intervalo θ /°	3.88 - 74.87	1.83 - 25.06	1.81 - 28.31
Reflexiones medidas	4329	21341	71997
Reflexiones únicas [R_{int}]	4153 [R _{int} = 0.0205]	4777 [R _{int} = 0.0514]	4904 [R _{int} = 0.0438]
μ /mm⁻¹	7.466	0.806	1.221
F(000)	948	916	960
Residuos/e Å⁻³	0.338 y -0.379	0.263 y -0.269	0.401 y -0.224
Índices R finales [I>2sigma(I)]	0.0337 [0.0883]	0.0461 [0.1167]	0.0246 [0.0559]
Índices R [todos los datos]	0.0509 [0.0983]	0.0747 [0.1244]	0.0301 [0.0578]

Tabla 4-11. Principales datos cristalográficos de [Mn(PcMe)₂]·H₂O, [Co(PcMe)₂] y [Ni(PcMe)₂]·H₂O.

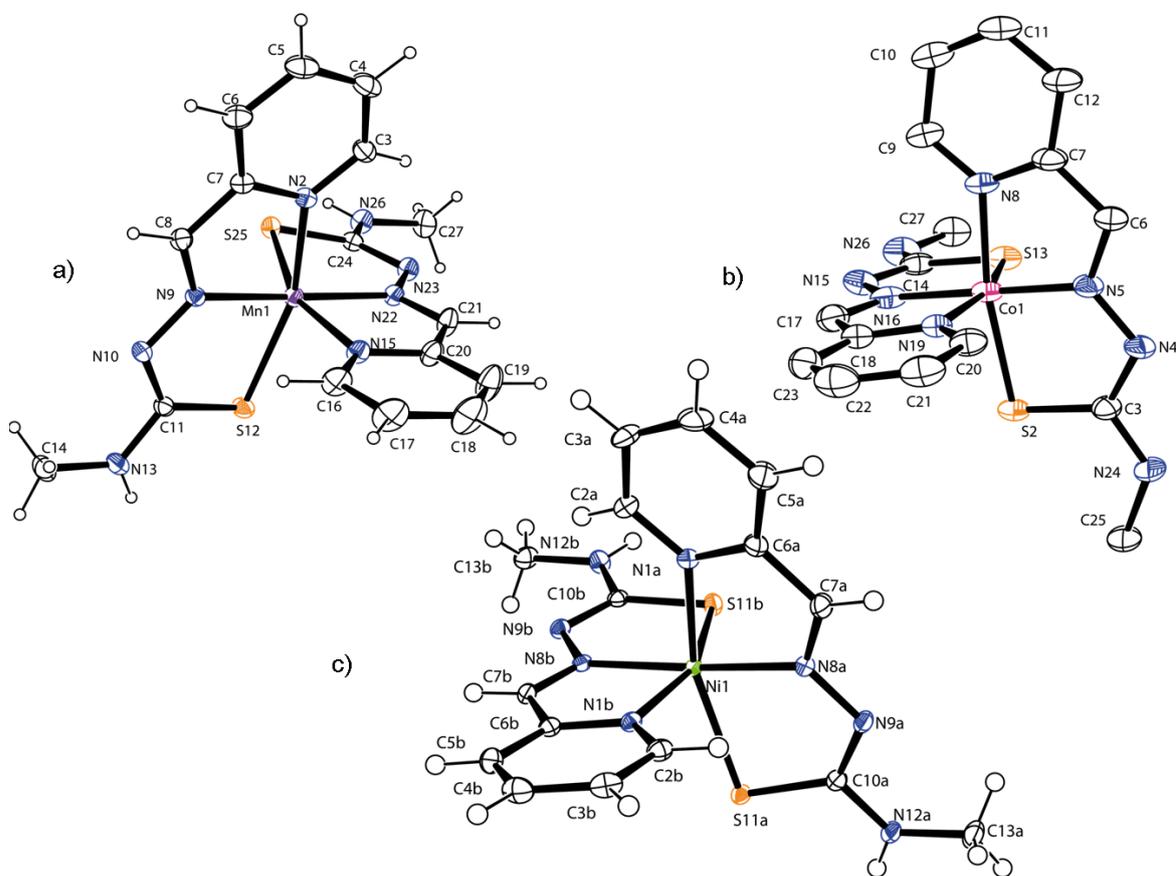
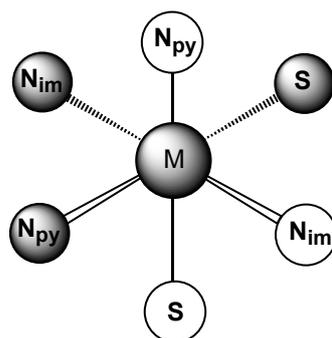


Figura 4-10. Estructuras cristalinas de los complejos: a) $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Co}(\text{PcMe})_2]$ y c) $[\text{Ni}(\text{PcMe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las moléculas de disolvente se han omitido por claridad.



Esquema 4-2. Disposición del ligando monodesprotonado $[\text{PcMe}]^-$ al coordinarse a los centros metálicos, dando lugar a isómeros *mer*.

Distancias de enlace (Å)					
[Mn(PcMe)₂]·H₂O		[Co(PcMe)₂]		[Ni(PcMe)₂]·H₂O	
Mn1–N9	2.0205(19)	Co1–N5	1.862(3)	N1A–Ni1	2.1028(12)
Mn1–N22	2.0265(19)	Co1–N16	1.866(3)	N8A–Ni1	2.0296(12)
Mn1–N15	2.114(2)	Co1–N8	1.965(3)	S11A–Ni1	2.4358(4)
Mn1–N2	2.1183(19)	Co1–N19	1.966(3)	N1B–Ni1	2.1077(12)
Mn1–S12	2.4225(8)	Co1–S2	2.2193(10)	N8B–Ni1	2.0225(11)
Mn1–S25	2.4378(7)	Co1–S13	2.228(5)	S11B–Ni1	2.4210(4)
Ángulos de enlace (°)					
[Mn(PcMe)₂]·H₂O		[Co(PcMe)₂]		[Ni(PcMe)₂]·H₂O	
N9–Mn1–N22	173.24(8)	N5–Co1–N16	178.66(13)	N9A–N8A–Ni1	125.68(9)
N9–Mn1–N15	95.82(8)	N5–Co1–N8	83.44(12)	N9B–N8B–Ni1	125.86(9)
N22–Mn1–N15	78.73(8)	N16–Co1–N8	96.52(12)	N8B–Ni1–N8A	172.83(5)
N9–Mn1–N2	78.87(8)	N5–Co1–N19	95.91(12)	N8B–Ni1–N1A	95.30(5)
N22–Mn1–N2	96.69(8)	N16–Co1–N19	82.75(13)	N8A–Ni1–N1A	78.93(5)
N15–Mn1–N2	86.58(8)	N8–Co1–N19	90.75(10)	N8B–Ni1–N1B	78.96(5)
N9–Mn1–S12	80.52(5)	N5–Co1–S2	86.04(8)	N8A–Ni1–N1B	96.32(5)
N22–Mn1–S12	103.62(6)	N16–Co1–S2	94.00(9)	N1A–Ni1–N1B	86.47(4)
N15–Mn1–S12	93.13(6)	N8–Co1–S2	169.48(10)	N8B–Ni1–S11B	80.59(3)
N2–Mn1–S12	159.24(6)	N19–Co1–S2	90.22(8)	N8A–Ni1–S11B	103.86(3)
N9–Mn1–S25	104.84(5)	N5–Co1–S13	101.22(14)	N1A–Ni1–S11B	93.55(3)
N22–Mn1–S25	80.13(6)	N16–Co1–S13	80.12(15)	N1B–Ni1–S11B	159.46(3)
N15–Mn1–S25	158.14(6)	N8–Co1–S13	91.02(15)	N8B–Ni1–S11A	104.98(3)
N2–Mn1–S25	90.42(5)	N19–Co1–S13	162.87(14)	N8A–Ni1–S11A	80.26(3)
S12–Mn1–S25	97.18(3)	S2–Co1–S13	91.14(13)	N1A–Ni1–S11A	158.36(4)
				N1B–Ni1–S11A	90.00(3)
				S11B–Ni1–S11A	97.116(13)

Tabla 4-12. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los complejos [Mn(PcMe)₂]·H₂O, [Co(PcMe)₂] y [Ni(PcMe)₂]·H₂O.

El entorno de los centros metálicos puede describirse como octaédrico distorsionado, en el que las moléculas de ligando actúan como tridentadas y monoaniónicas. La disposición de estos ligandos da lugar a isómeros *mer* (Esquema 4-2). Este modo de coordinación da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco

miembros con cada molécula de ligando, lo que confiere una gran estabilidad termodinámica al sistema.

La distorsión respecto de la geometría octaédrica se pone de manifiesto en los valores de los ángulos de enlace. Dos de los cuatro ángulos formados por los átomos en el plano ecuatorial son más pequeños que el valor teórico (90°) para una geometría octaédrica ideal [78.87° , 80.52° para el complejo de manganeso; 80.12° , 82.75° para el complejo de cobalto y 78.93° , 80.26° para el complejo de níquel], mientras que los otros dos son mayores [96.69° , 103.62° para el complejo de manganeso; 95.91° , 101.22° para el complejo de cobalto, y 95.30° , 104.98° para el complejo de níquel].

Los ángulos axiales son también menores que el valor ideal de 180° [158.14° para el complejo de manganeso, 169.48° para el complejo de cobalto, y 159.46° para el complejo de níquel]. Esta coordinación octaédrica distorsionada es la más habitual para complejos de manganeso, cobalto y níquel con ligandos tiosemicarbazona similares.⁸⁻¹⁴

Las distancias M-N_{imino} son las más cortas dentro del entorno coordinativo del metal en estos complejos. Valores ligeramente mayores presentan las distancias M-N_{py}, mientras que las longitudes de los enlaces M-S son las más largas, como cabría esperar. Todos estos valores son similares a aquellos encontrados en complejos de manganeso, cobalto y níquel con ligandos tiosemicarbazona.⁸⁻¹⁴ Por otro lado, la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos y la coordinación a los iones metálicos produce una deslocalización de carga en el ligando. Esta situación da lugar a una modificación significativa en las distancias de enlace en el grupo tiocarbazida respecto a las encontradas en el ligando libre¹ sugiriendo un predominio de la forma tiol frente a la tiona en el enlace C-S.

8 N. C. Kasuga, K. Sekino, C. Koumo, N. Shimada, M. Ishikawa, K. Nomiyama, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *84*, 55.

9 a) M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *83*, 169; b) M. Belicchi Ferrari, C. Pelizzi, G. Pelosi, M. C. Rodríguez-Argüelles, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2593.

10 M. C. Rodríguez-Argüelles, E. C. López-Silva, J. Sanmartín, A. Bacchi, C. Pelizzi, F. Zani, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2543.

11 Y. D. Kurt, B. Ulkuseven, *Rev. Inorg. Chem.*, **2005**, *25*, 1.

12 Y. Qing, D. J. Hua, Z. L. Gang, Z. X. Qing, B. H. Dong, L. Hong, *J. Mol. Struct.*, **2006**, *794*, 71.

13 a) P. F. Rapheal, E. Manoj, M. R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5088; b) P. F. Rapheal, E. Manoj, M. R. Prathapachandra Kurup, E. Suresh, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 607.

14 V. Amendola, M. Boiocchi, L. Fabbri, L. Mosca, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9683.

En la red cristalina de los complejos $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se puede apreciar como las moléculas de agua establecen enlaces de hidrógeno (Tabla 4-13) con un átomo de nitrógeno hidrazídico (N9A en la Figura 4-11a), con un átomo de azufre (S11B) y con un grupo NH tioamídico pertenecientes a tres moléculas vecinas, que generan una cavidad hidrofílica. Además, existen interacciones intermoleculares entre el grupo tioamídico de una molécula de complejo y un átomo de azufre de otra molécula vecina. Todas estas interacciones provocan el ensamblaje de moléculas de complejo y de agua, generando así una red como la que se muestra en la Figura 4-11b.

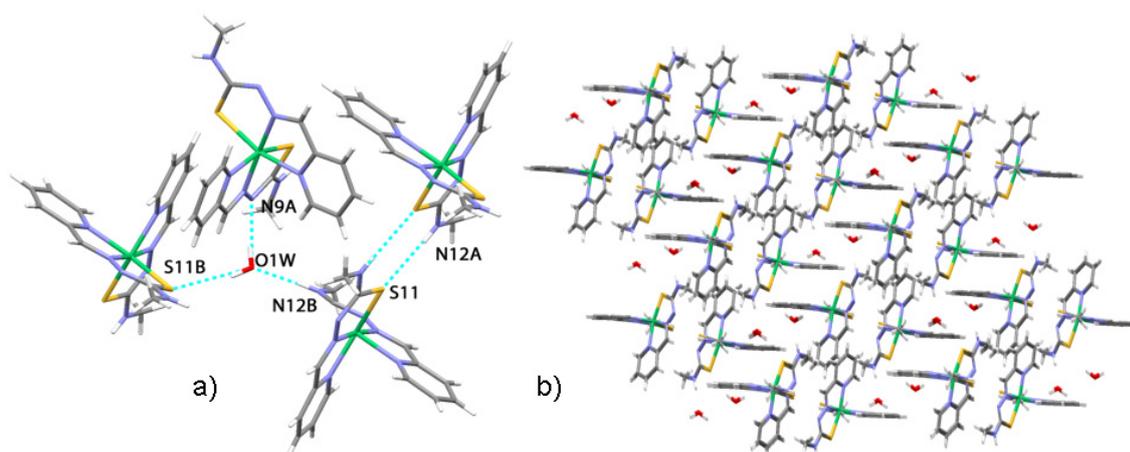


Figura 4-11. a) Enlaces de hidrógeno y b) red cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Complejo	D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
$\text{Mn}(\text{PcMe})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	N13-H13...O1W	2.894 (3)	156.65	x, y, z
	N26-H26...S25	3.541 (3)	153.88	-x+1, -y, -z
	O1W-H1WB...S12	3.429 (4)	137.97	-x, -y+1, -z
	O1W-H1WA...N23	2.906 (4)	162.00	x-1/2, -y+1/2, +z-1/2
$\text{Co}(\text{PcMe})_2$	N24-H24...N4	3.013 (5)	176.54	-x+1, -y, -z
$\text{Ni}(\text{PcMe})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	N12B-H12B...O1W	2.847 (2)	160.32	x, y, z
	N12A-H12A...S11	3.490 (1)	157.06	-x, -y+1, -z+1
	O1W-H2W...N9A	2.818 (2)	170.15	x+1/2, -y+1/2, +z+1/2
	O1W-H2W...S11B	3.372 (1)	159.72	-x+1, -y, -z+1

Tabla 4-13. Enlaces de hidrógeno de los complejos $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{PcMe})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PcMe})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En el complejo de Co(II), además de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de nitrógeno hidrazídicos y los grupo NH tioamídicos (Tabla 4-13), se observan interacciones π -stacking entre los anillos de piridina de moléculas vecinas (distancia centroide-centroide 4.121 Å), así como interacciones CH \cdots π (2.866 Å) entre un anillo de piridina y un grupo metilo (Figura 4-12a). Todo ello da lugar a un crecimiento de la red cristalina del complejo en capas 2D (Figura 4-12b).

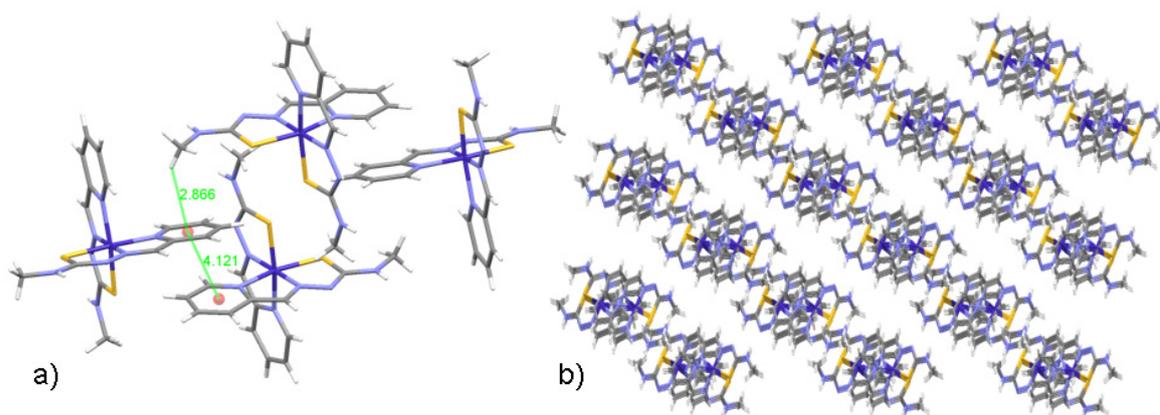


Figura 4-12. a) Interacciones π -stacking y CH \cdots π y b) red cristalina del complejo [Co(PcMe)₂].

4.2.2.4.2. Estructura cristalina de [Pb(PcMe)₂]

Por recristalización del complejo Pb(PcMe)₂·2H₂O en cloroformo se obtuvieron cristales de color naranja, aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico al igual que los complejos de manganeso, cobalto y níquel presentados anteriormente, pero el grupo espacial es diferente, P21/c. Los principales datos cristalográficos se muestran en la Tabla 4-14, mientras que los ángulos y longitudes de enlace se recogen en la Tabla 4-15.

La estructura cristalina del complejo (Figura 4-13) muestra moléculas discretas [Pb(PcMe)₂]. El átomo de plomo se encuentra hexacoordinado [PbN₄S₂], con las seis posiciones de coordinación ocupadas por dos unidades del ligando tridentado monoaniónico [PcMe]⁻. Esta forma de coordinación da lugar a un poliedro octaédrico muy distorsionado, como se demuestra por el valor del ángulo [N21-Pb1-N8] 147.17(14)°, muy alejado de los 180° correspondientes a una geometría octaédrica ideal. La presencia de un

hueco en la esfera de coordinación del plomo está de acuerdo con una estructura de tipo *hemidirigida*,¹⁵ siendo ésto indicativo de que el par electrónico solitario del plomo actúa como estereoquímicamente activo, como ya ha sido encontrado anteriormente en complejos de Pb(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona.^{4,16-19}

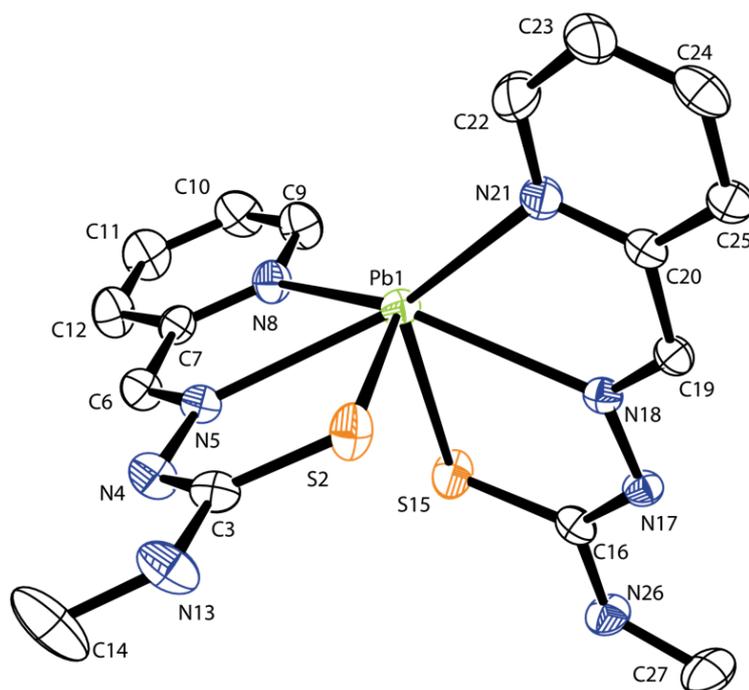


Figura 4-13. Estructura cristalina del complejo [Pb(PcMe)₂].

La geometría de los complejos de Pb(II) es altamente dependiente de la actuación del par electrónico solitario del metal como estereoquímicamente activo.^{15,20} Para índices de coordinación bajos (2-5), el par solitario suele comportarse como estereoquímicamente activo y los enlaces metal-ligando se distribuyen de modo que se crea un hueco en la esfera de coordinación del centro metálico (presumiblemente en la posición del par

15 L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1853.

16 E. Labisbal, A. Sousa, A. Castiñeiras, J. A. García-Vázquez, J. Romero, D. X. West, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1255.

17 a) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572; b) R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776; c) J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3742.

18 E. López-Torres, D. G. Calatayud, C. J. Pastor, M. A. Mendiola, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2507.

19 R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 500.

20 R. D. Hancock, M. S. Shaikfée, S. M. Dobson, J. C. A. Boeyens, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *154*, 229.

solitario). Sin embargo, aquellos complejos que poseen altos índices de coordinación (9-10) adoptan una geometría del tipo *holodirigida*, en la que los ligandos se distribuyen uniformemente en la esfera de coordinación del átomo de plomo, actuando en este caso el par electrónico solitario como estereoquímicamente inactivo. Para números de coordinación intermedios (6-8), el par solitario puede actuar como estereoquímicamente activo o no, dependiendo de la naturaleza de los ligandos y de los átomos dadores, lo cual determinará en gran medida la geometría de coordinación resultante (Figura 4-14).

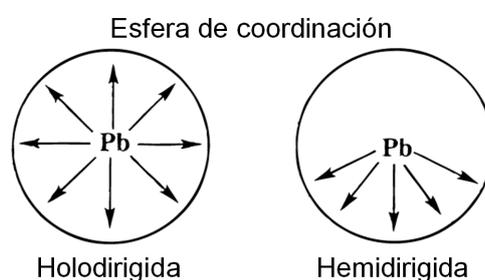


Figura 4-14. Distribución holodirigida y hemidirigida de los ligandos en torno al ión de Pb(II).

Fórmula	PbC ₁₆ H ₁₈ N ₈ S ₂	Volumen/Å³	2086.4(10)
Peso molecular	593.69	Z	4
Grupo espacial	P 21/c	D/g cm⁻³	1.890
Sistema cristalino	Monoclínico	Intervalo θ /°	1.56 to 26.45
Tamaño cristal /mm	0.39 x 0.26 x 0.24	Reflexiones medidas	23922
a/Å	13.923(4)	Reflexiones únicas [R_{int}]	4295 [0.0435]
b/Å	13.135(4)	μ /mm⁻¹	8.304
c/Å	12.171(3)	F(000)	1136
α/°	90.00	Residuos/e Å⁻³	1.097 y -1.251
β/°	110.384(5)	Índices R Final [I>2sigma(I)]	0.0311 [0.0741]
γ/°	90.00	Índices R (todos los datos)	0.0470 (0.0793)

Tabla 4-14. Datos cristalográficos del complejo [Pb(PcMe)₂].

En general, podemos afirmar que en los complejos con ligandos voluminosos que poseen átomos dadores blandos el par solitario actúa como estereoquímicamente inactivo,

lo que genera geometrías *holodirigidas*.²¹ Sin embargo, algunos estudios sobre complejos de Pb(II) con ligandos aromáticos pusieron de manifiesto cierta dificultad para determinar la actuación de un par solitario estereoquímicamente activo.²²

Considerando la actuación del par inerte en el complejo $[\text{Pb}(\text{PcMe})_2]$, el poliedro de coordinación puede ser alternativamente descrito como bipiramidal pentagonal distorsionado. En este caso, las posiciones ecuatoriales estarían ocupadas por el sistema dador tridentado $[\text{N}_2\text{S}]$ de una unidad de ligando y por los átomos de nitrógeno piridínicos e imínicos de una segunda unidad de ligando, una de las posiciones axiales estaría ocupada por el átomo de azufre de la segunda molécula de ligando, mientras que en la otra posición axial se situaría el par solitario del metal. Por tanto, podemos afirmar que la presencia del par solitario hace que el entorno del ión metálico en el complejo de plomo sea claramente distinto al de los complejos de manganeso, níquel y cobalto (Figura 4-15).

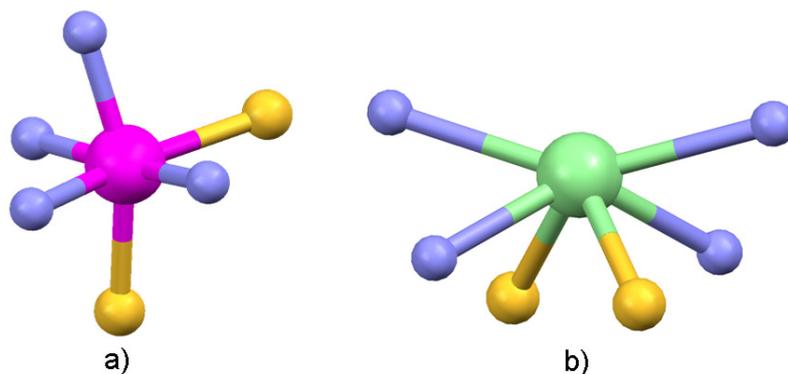


Figura 4-15. Comparación del entorno de los complejos: a) $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y b) $[\text{Pb}(\text{PcMe})_2]$.

La distorsión respecto de la geometría bipiramidal pentagonal ideal se refleja claramente por los ángulos formados por el átomo de plomo y los átomos dadores del ligando tiosemicarbazona. Tres de los cinco ángulos del plano ecuatorial [en el intervalo de 60.33 a 66.33°] son menores de 72° , valor teórico para una geometría bipiramidal

21 a) C. D. Chandler, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4891; b) D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 345; c) M. Di Vaira, F. Mani, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3209; d) J. J. Durkin, M. D. Francis, P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4057; e) J. T. Hamill, C. Hardrake, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, S. A. Thompson, B. Ellis, *Chem. Commun.*, **2000**, 1929; f) M. R. St J. Foreman, M. J. Plater, J. M. S. Skakle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1897.

22 A. K. Hall, J. M. Harrowfield, A. Morsali, A. A. Soudi, A. Yanovsky, *Cryst. Eng. Commun.*, **2000**, 82.

pentagonal, mientras que los dos ángulos restantes presentan un valor superior [82.00 y 147.17°]. Esta distorsión se ve reforzada por la desviación del sistema dador N₄S y del átomo de plomo de la planaridad. Así, la desviación máxima del centro metálico respecto al plano donador del ligando N₄S es 0.1361 Å, con el átomo de plomo situado 0.1443 Å por encima de este plano.

Distancias de enlace (Å)			
Pb1-N5	2.660(4)	Pb1-S2	2.6935(16)
Pb1-N18	2.674(4)	Pb1-N21	2.819(5)
Pb1-S15	2.6919(15)	Pb1-N8	2.840(5)
Ángulos de enlace (°)			
N5-Pb1-N18	129.89(12)	N18-Pb1-N21	60.33(13)
N5-Pb1-S15	82.00(10)	S15-Pb1-N21	127.46(10)
N18-Pb1-S15	67.33(10)	S2-Pb1-N21	76.40(11)
N5-Pb1-S2	67.64(10)	N5-Pb1-N8	60.33(13)
N18-Pb1-S2	77.94(9)	N18-Pb1-N8	137.94(14)
S15-Pb1-S2	97.61(6)	S15-Pb1-N8	75.88(11)
N5-Pb1-N21	136.56(14)	S2-Pb1-N8	127.97(11)
N21-Pb1-N8	147.17(14)		

Tabla 4-15. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo [Pb(PcMe)₂].

Las distancias de enlace Pb-N son similares a las encontradas para otros complejos de Pb(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona,^{16,17,23} aunque más largas que las propuestas por Hancock para complejos de plomo(II) con el par solitario estereoquímicamente activo y un número de coordinación menor de ocho (2.37-2.56 Å).¹⁸⁻²⁰

Nuestro grupo de investigación ha descrito numerosos ejemplos de complejos de plomo(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona e hidrazona, en los que el par solitario del metal actúa como estereoquímicamente activo. Así, los ligandos derivados de la serie 2,6-diacetilpiridina-4-*N*-R-3-tiosemicarbazida^{17a,b} dan lugar a geometrías de coordinación pentagonales distorsionadas, en las que las posiciones ecuatoriales son ocupadas por el sistema dador [N₃S₂] del ligando, y el par solitario del plomo ocupa la posición apical. En

el caso de un ligando tridentado tosilo-tiosemicarbazona se obtuvo un dímero de Pb(II), en el que el centro metálico se encuentra tetraédricamente coordinado por el sistema $[N_3S]$ del ligando, con el par solitario ocupando una de las posiciones apicales.¹⁹ También se ha publicado un complejo de plomo(II) derivado de un ligando hidrazona $[N_3O_2]$ pentadentado, que presenta una geometría de coordinación bipiramidal pentagonal distorsionada, en la que el sistema dador del ligando ocupa las posiciones ecuatoriales del poliedro, una molécula de DMSO ocupa una de las posiciones apicales, mientras que la segunda es ocupada por el par electrónico solitario del plomo.²³

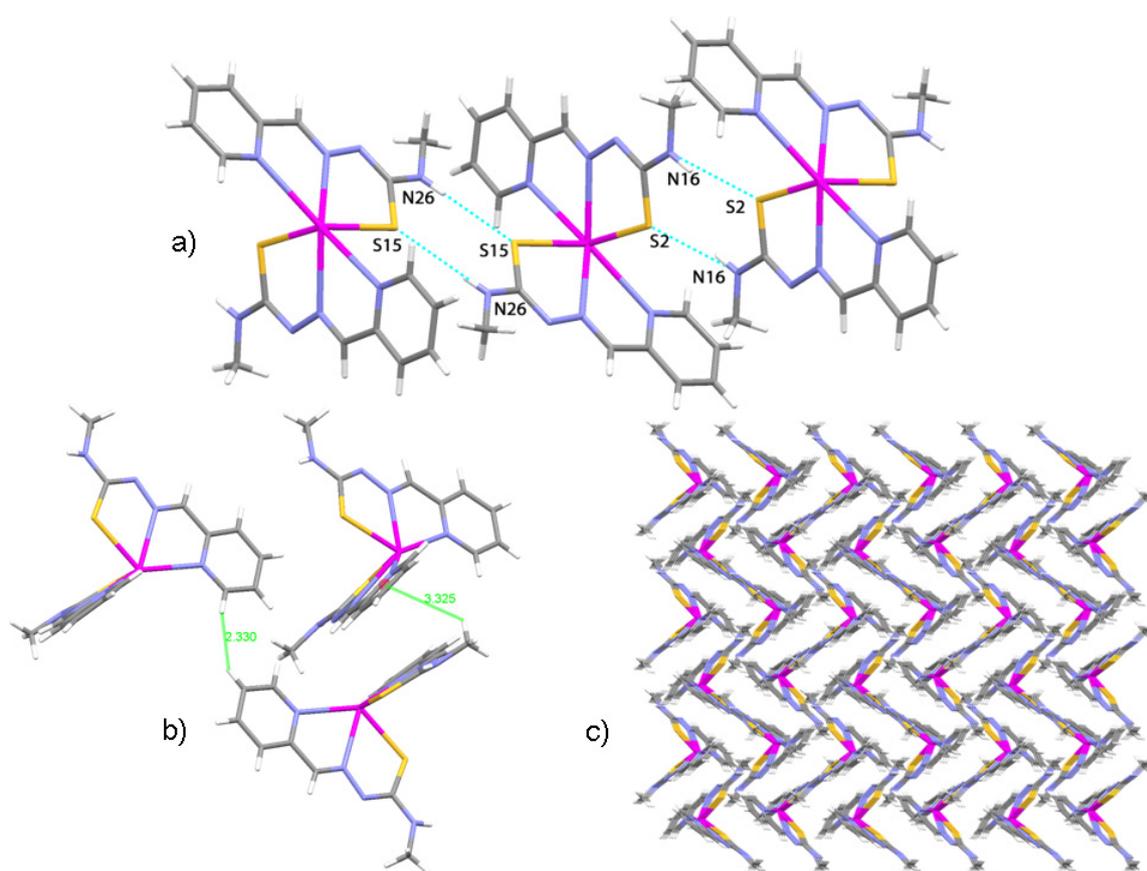


Figura 4-16. a) Enlaces de hidrógeno intermoleculares $[NH\cdots S]$; b) interacciones $C-H\cdots H-C$ y $CH\cdots\pi$ y c) red cristalina del complejo $[Pb(PcMe)_2]$.

23 R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2006**, 5304.

Complejo	D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
[Pb(PcMe) ₂]	N13-H13...S2	3.496 (6)	159.49	-x+1,-y,-z+1
	N26-H26...S15	3.438 (6)	168.92	-x,-y,-z

Tabla 4-16. Enlaces de hidrógeno del complejo [Pb(PcMe)₂].

En la red cristalina del complejo [Pb(PcMe)₂] se observa la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de azufre tioamídicos y átomos de hidrógeno de los grupos NH tioamídicos de una molécula de complejo vecina (Figura 4-16a y Tabla 4-16), lo que da lugar a una red cristalina en forma de cadenas en zig-zag (Figura 4-16c). Además, también se establecen interacciones de enlace de dihidrógeno²⁴ C-H...H-C entre los átomos de hidrógeno piridínicos de dos unidades vecinas (2.330 Å) y CH...π (3.325 Å) entre los grupos metilo y los anillos piridínicos (Figura 4-16b).

4.2.2.4.3. Estructuras cristalinas de [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃, [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN

La recristalización del complejo Mn(PcPh)₂·H₂O en cloroformo nos permitió obtener cristales de [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃, válidos para su estudio por difracción de rayos X. Por evaporación lenta de las aguas madres procedentes de las síntesis de los complejos Zn(PcPh)₂·2H₂O y Cd(PcPh)₂·2H₂O se aislaron los cristales de [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN, respectivamente. Las estructuras cristalinas de los complejos se muestran en la Figura 4-17. Los principales datos cristalográficos de los complejos se resumen en la Tabla 4-17, mientras que los ángulos y distancias de enlace se recogen en la Tabla 4-18.

Todos los complejos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo P21/c para [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃ y C2/c para [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN. Los datos obtenidos muestran que los tres complejos poseen estructuras similares. Éstas pueden ser descritas como moléculas discretas [M(PcPh)₂] en las que dos unidades de ligando

24 a) K. H. Robertson, O. Knop, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.*, **2003**, *81*, 727; b) I. Alcorta, J. Elguero, S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 2721.

monodesprotonado [PcPh]⁻ se encuentran coordinando a un centro metálico. Adicionalmente, los complejos están solvatados por una molécula de disolvente, acetonitrilo en los complejos de Zn(II) y Cd(II) y cloroformo en el caso del de Mn(II).

	[Mn(PcPh) ₂]·CHCl ₃	[Zn(PcPh) ₂]·CH ₃ CN	[Cd(PcPh) ₂]·CH ₃ CN
Fórmula	C ₂₇ H ₂₃ MnN ₈ S ₂ Cl ₃	C ₂₈ H ₂₅ ZnN ₉ S ₂	C ₂₈ H ₂₅ CdN ₉ S ₂
Peso molecular	684.96	614.04	664.04
Grupo espacial	P2(1)/c	C2/c	C2/c
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Tamaño cristal /mm	0.16 x 0.10 x 0.06	0.20 x 0.12 x 0.12	0.11 x 0.07 x 0.04
a/Å	13.8267(2)	14.0266(13)	13.9556(3)
b/Å	18.9985(3)	19.3208(12)	19.8907(4)
c/Å	11.2970(2)	11.1553(10)	10.7766(2)
α/°	90	90	90
β/°	99.0070(10)	105.523(8)	108.0640(10)
γ/°	90	90	90
Volumen/Å³	2930.98(8)	2912.9(4)	2843.99(10)
Z	4	4	4
D/g cm⁻³	1.282	1.400	1.455
Intervalo θ/°	1.49 - 28.32	3.99 - 74.92	1.85 - 26.41
Reflexiones medidas	51648	3079	25402
Reflexiones únicas [R_{int}]	7298 [0.0688]	2960 [0.0341]	3020 [0.0509]
μ /mm⁻¹	0.621	2.790	0.944
F(000)	1164	1260	1256
Residuos/e Å⁻³	1.528 y -1.593	0.356 y -0.342	3.355 y -1.810
Índices R Finales [I>2σ(I)]	0.0560 [0.1047]	0.0356 [0.0966]	0.0539 [0.1322]
Índices R (todos los datos)	0.0842 (0.1143)	0.0750 (0.1110)	0.0642 (0.1375)

Tabla 4-17. Principales datos cristalográficos de los complejos [Mn(PcPh)₂]·CHCl₃, [Zn(PcPh)₂]·CH₃CN y [Cd(PcPh)₂]·CH₃CN.

El entorno coordinativo da cada átomo metálico es del tipo [N₄S₂], estando formado por el átomo de nitrógeno de la piridina [N4 y N8 para [Mn(PcPh)₂]·CHCl₃, N2 y N2#1 para [Zn(PcPh)₂]·CH₃CN y N4 y N4#1 para [Cd(PcPh)₂]·CH₃CN], el átomo de nitrógeno imínico [N3 y N7 para [Mn(PcPh)₂]·CHCl₃, N9 y N9#1 para [Zn(PcPh)₂]·CH₃CN y N3 y N3#1 para

[Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN] y el átomo de azufre tiamídico [S1 y S2 para el complejo de manganeso, S12 y S12#1 para el complejo de cinc y S1 y S1#1 para el derivado de cadmio].

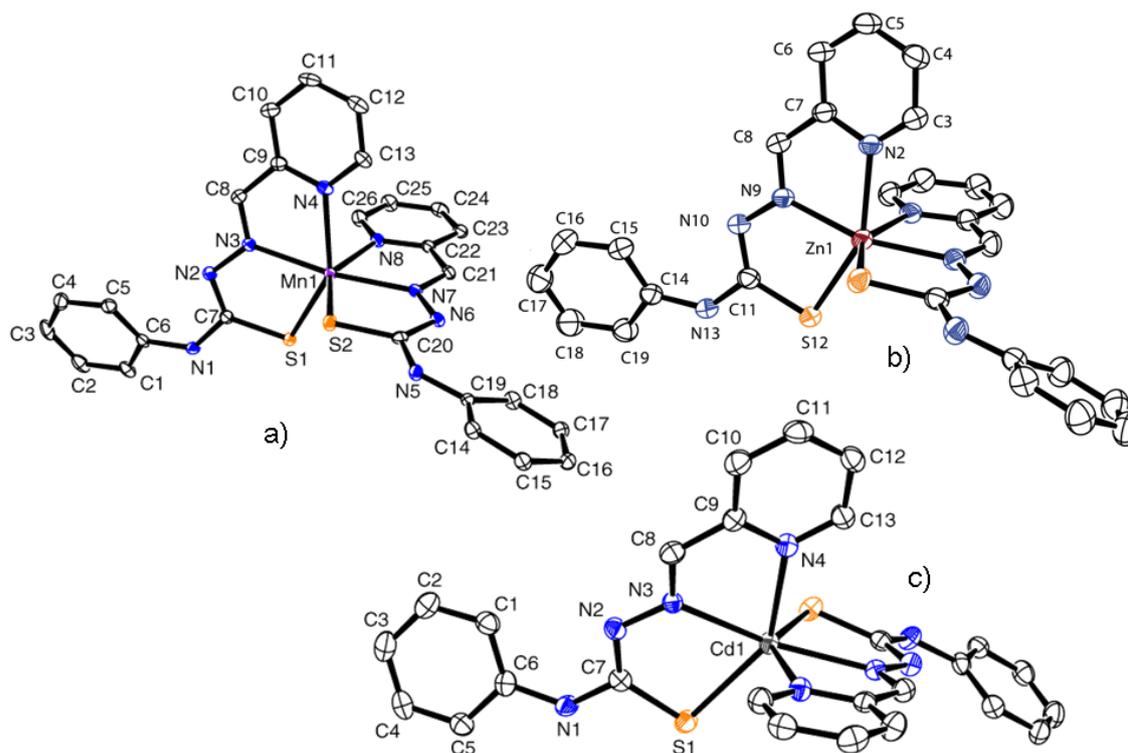


Figura 4-17. Estructuras cristalinas de los complejos: a) [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃, b) [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y c) [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN.

Por lo tanto, el entorno de los centros metálicos puede describirse como octaédrico distorsionado, actuando las dos moléculas de ligando como tridentadas y monoaniónicas. La geometría octaédrica es la más habitual en los complejos metálicos con ligandos tiosemicarbazona tridentados,^{13,25-28} aunque también existen complejos con índices de coordinación cuatro y cinco y geometrías tetraédrica o bipiramidal trigonal.^{29,30}

25 E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, A. E. Liberta, C. Maichle-Mössmer, M. M. Salberg, D. X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 965.

26 E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1096.

27 D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, J. Wiecek, S. Skoulíka, T. Varadinova, M. A. Demertzis, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 1558.

28 M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, M. Maneiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 807.

29 M. Baldini, M. Belicchi-Ferrari, F. Bisceglie, S. Capacchi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, 99, 1504.

30 J. S. Casas, M. V. Castaño, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda, *Polyhedron*, **2005**, 24, 3057.

Distancias de enlace (Å)					
[Mn(PcPh)₂]·CHCl₃		[Zn(PcPh)₂]·CH₃CN		[Cd(PcPh)₂]·CH₃CN	
Mn1-N7	2.2448(17)	Zn1-N2	2.252(2)	Cd1-N3	2.358(2)
Mn1-N3	2.2465(17)	Zn1-N2#1	2.252(2)	Cd1-N3#1	2.358(2)
Mn1-N8	2.2870(18)	Zn1-N9	2.158(2)	Cd1-N4	2.408(2)
Mn1-N4	2.2985(18)	Zn1-N9#1	2.158(2)	Cd1-N4#1	2.408(2)
Mn1-S2	2.5318(6)	Zn1-S12	2.4633(8)	Cd1-S1	2.5720(12)
Mn1-S1	2.5383(6)	Zn1-S12#1	2.4633(8)	Cd1-S1#1	2.5720(12)
Ángulos de enlace (°)					
[Mn(PcPh)₂]·CHCl₃		[Zn(PcPh)₂]·CH₃CN		[Cd(PcPh)₂]·CH₃CN	
N7-Mn1-N3	171.74(7)	N2-Zn1-N2#1	85.87(11)	N3-Cd1-N3#1	158.11(11)
N7-Mn1-N8	72.36(6)	N9-Zn1-S12#1	113.71(6)	N3-Cd1-N4#1	93.77(8)
N3-Mn1-N8	103.48(6)	N9#1-Zn1-S12#1	77.55(6)	N3#1-Cd1-N4#1	69.34(8)
N7-Mn1-N4	99.95(6)	N2-Zn1-S12	151.34(6)	N4-Cd1-N4#1	82.22(11)
N3-Mn1-N4	72.34(6)	N2-Zn1-S12#1	94.35(6)	N3#1-Cd1-S1	120.87(6)
N8-Mn1-N4	84.99(6)	N9-Zn1-N9	163.53(11)	N3-Cd1-S1	73.76(6)
N7-Mn1-S2	74.81(5)	N9-Zn1-N2#1	93.92(8)	N4-Cd1-S1	142.96(6)
N3-Mn1-S2	108.87(5)	N9#1-Zn1-N2#1	73.85(8)	N4-Cd1-S1#1	97.19(6)
N8-Mn1-S2	147.12(5)	S12-Zn1-S12	98.75(4)	S1-Cd1-S1#1	104.42(4)
N4-Mn1-S2	99.15(5)				
N7-Mn1-S1	112.71(5)				
N3-Mn1-S1	74.21(5)				
N8-Mn1-S1	92.55(5)				
N4-Mn1-S1	144.84(5)				
S2-Mn1-S1	101.58(2)				

Tabla 4-18. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los complejos [Mn(PcPh)₂]·CHCl₃, [Zn(PcPh)₂]·CH₃CN y [Cd(PcPh)₂]·CH₃CN.

La disposición de estos ligandos da lugar a isómeros *mer* (Esquema 4-2), como ya sucedía con los complejos de manganeso, cobalto y níquel derivados del ligando HPcMe. Este modo de coordinación genera dos anillos quelato de cinco miembros con cada molécula de ligando, lo que confiere una gran estabilidad termodinámica al sistema.

La distorsión respecto de la geometría octaédrica ideal se pone de manifiesto tras el análisis de los valores de los ángulos de enlace. Dos de los cuatro ángulos formados por el átomo metálico y los átomos adyacentes en el plano ecuatorial son mayores de 90°, valor

teórico para una geometría octaédrica ideal [99.97°, 112.68° para [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃; 93.92°, 113.71° para [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN, y 93.77°; 120.87° para [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN]. Los otros dos ángulos ecuatoriales poseen valores menores [72.31°, 74.27° para [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃; 73.85°, 77.55° para [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y 69.34°, 73.76° para [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN]. El ángulo axial es también menor que el valor ideal de 180° en las tres estructuras [147.18° para [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃, 151.34° para [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y 142.96° para [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN].

Las distancias de enlace M-N_{imino} [Mn1–N3 2.2465(17), Mn(1)–N(7) 2.2448(17); Zn1–N9 2.158(2) y Cd1–N3 2.358(2)] son más cortas que las distancias M-N_{py} [Mn1–N4 2.2985(18), Zn1–N2 2.252(2) y Cd1–N4 2.408(2)]. Como era de esperar, las distancias M–S son las más largas en los complejos [Mn(1)–S(2) 2.5318(6) y Mn1–S1 2.5383(6), Zn1–S12 2.4633(8) y Cd1–S1 2.5720(12)]. Tanto las distancias del enlace imino C=N [C8–N3 1.286(3) y C12–N7 1.288(3) para [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃, C8–N9 1.279(3) para [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y C8–N3 1.277(4) Å para [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN] como las tiolato C–S [C7–S1 1.746(2) y C20–S2 1.746(2) para [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃, C11–S12 1.731(3) para [Zn(PcPh)₂] \cdot CH₃CN y C7–S1 1.741(3) Å para [Cd(PcPh)₂] \cdot CH₃CN] son consistentes con la coordinación del centro metálico a través del átomo de nitrógeno imínico y del átomo de azufre tiolato.^{17,28,31}

En las redes cristalinas de estos complejos se observan interacciones intermoleculares vía enlaces de hidrógeno entre el átomo de azufre de una molécula y el NH tioamídico de una molécula de complejo vecina (Tabla 4-19). También se observan interacciones π -stacking entre los grupos fenilo y los anillos de piridina de moléculas vecinas en el complejo derivado de manganeso (distancia entre centroides 3.743 Å) (Figura 4-18). En los complejos derivados de cinc y cadmio estas interacciones π - π se producen entre los anillos piridínicos de los ligandos.

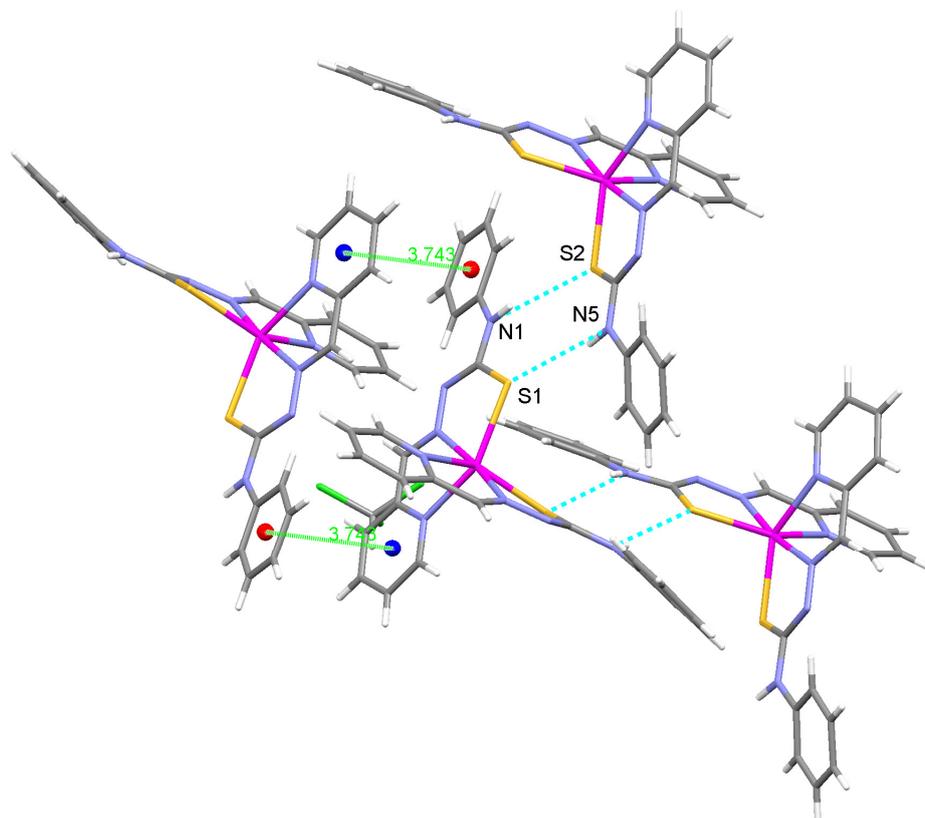


Figura 4-18. Interacciones secundarias entre moléculas de $[\text{Mn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CHCl}_3$.

Complejo	D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
$[\text{Mn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CHCl}_3$	N1-H1...S2	3.376 (3)	145.19	$x, -y+1/2, +z-1/2$
	N5-H5...S1	3.396 (3)	144.24	$x, -y+1/2, +z+1/2$
$[\text{Zn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	N13-H13...S12	3.400 (2)	143.91	$-x, -y+1, -z+1$
$[\text{Cd}(\text{PcMe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	N1-H1...S1	3.462 (4)	127.23	$-x+2, -y, -z$

Tabla 4-19. Enlaces de hidrógeno de los complejos $[\text{Mn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CHCl}_3$, $[\text{Zn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ y $[\text{Cd}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

La disposición altamente ordenada de las dos unidades de ligando alrededor de los centros metálicos en los complejos $[\text{Zn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ y $[\text{Cd}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ lleva a la formación de una red cristalina ordenada, en la cual las moléculas de acetonitrilo se acomodan en su interior (Figura 4-19).

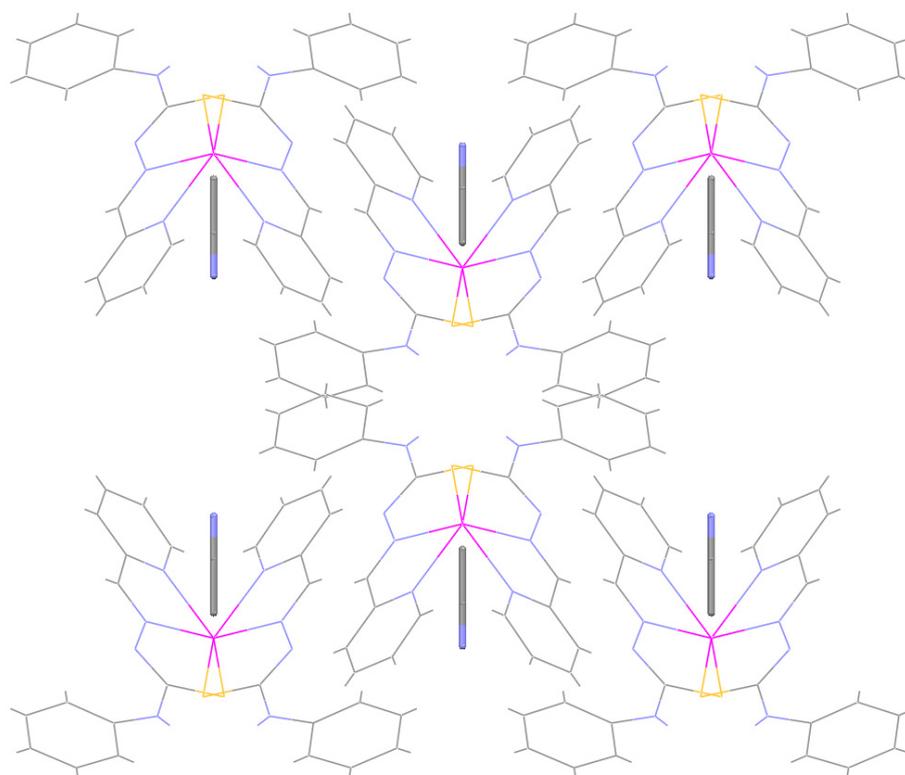


Figura 4-19. Empaquetamiento de las moléculas en el complejo $[\text{Cd}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Una vez realizado el estudio estructural de aquellos compuestos derivados de la serie de ligandos HPcR ($\text{R} = \text{Me}$ y Ph) para los que fue posible resolver su estructura por difracción de rayos X podemos concluir que la introducción de sustituyentes de distinta naturaleza y tamaño en la posición 4-N de estos ligandos piridintiosemicarbazona no afecta al tipo de estructura obtenida. Con el objetivo de profundizar en este estudio, hemos comparado las distancias y ángulos de enlace en los complejos $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Mn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CHCl}_3$, discutidos en este capítulo (Tabla 4-20).

Las distancias $\text{Mn}-\text{N}_{\text{imino}}$ y $\text{Mn}-\text{N}_{\text{py}}$ en el complejo $[\text{Mn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ son más largas que las encontradas en el complejo $[\text{Mn}(\text{PcMe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las distancias $\text{Mn}-\text{S}$ muestran la misma tendencia. Los valores de los ángulos de enlace también presentan una mayor divergencia con respecto a los valores ideales de 90° y 180° para las posiciones ecuatoriales y axiales, respectivamente, en el complejo $[\text{Mn}(\text{PcPh})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ que en

[Mn(PcMe)₂] \cdot H₂O, indicando una mayor desviación de la coordinación octaédrica en el derivado de fenilo. Estos datos indican claramente que la existencia de un sustituyente voluminoso como fenilo en la posición 4-N de la tiosemicarbazona no cambia el tipo de estructura del complejo, aunque sí que afecta ligeramente a los parámetros estructurales de estos compuestos.

	Mn-N _{imino}	Mn-N _{py}	Mn-S
[Mn(PcPh) ₂] \cdot CHCl ₃	2.2448(18)	2.2870(18)	2.5318(6)
	2.2465(17)	2.2985(18)	2.5383(6)
[Mn(PcMe) ₂] \cdot H ₂ O	2.0205(19)	2.114(2)	2.4225(8)
	2.0265(19)	2.1183(19)	2.4378(7)

Tabla 4-20. Comparación de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los complejos [Mn(PcPh)₂] \cdot CHCl₃ y [Mn(PcMe)₂] \cdot H₂O.

4.2.2.5. Espectrometría de masas

La formación de los complejos derivados de estos ligando se ha confirmado mediante la técnica de electrospray positivo (ESI+). Las señales más significativas de los espectros de los complejos derivados de HPcMe se recogen en la Tabla 4-21, mientras que las de HPcPh se muestran en la Tabla 4-22. En la Figura 4-20 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de masas del complejo Zn(PcMe)₂ \cdot 2.5H₂O.

La formación de los complejos con los metales divalentes Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II), así como las estequiometrías propuestas mediante análisis elemental, se confirman por la presencia en todos los espectros de masas de las señales correspondientes a especies [ML₂+H]⁺. La similitud entre el patrón de fragmentación de los complejos de los cuales conocemos su estructura cristalina por difracción de rayos X y el de los demás compuestos de metales divalentes nos indica que todos ellos deben poseer la misma estructura.

Complejos metálicos derivados de ligandos monotiosemicarbazona HPcR

Complejo	m/z [Fragmento]
Mn(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	256.2 [ML+ H] ⁺ , 442.2 [ML ₂ + H] ⁺ , 689.2 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Fe(PcMe) ₂ ·H ₂ O	249.2 [ML+ H] ⁺ , 442.2 [ML ₂ + H] ⁺
Co(PcMe) ₂ ·3.5H ₂ O	252.2 [ML+ H] ⁺ , 445.4 [ML ₂ + H] ⁺
Ni(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	445.4 [ML ₂ +H] ⁺ , 695.6 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Ag(PcMe)·1.5CH ₃ CN	303.1 [ML+ H] ⁺ , 495.2 [ML ₂ +H] ⁺ , 603.0 [M ₂ L ₂ + H] ⁺
Zn(PcMe) ₂ ·2.5H ₂ O	257.2 [ML+ H] ⁺ , 451.2 [ML ₂ + H] ⁺ , 709.2 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Cd(PcMe) ₂ ·H ₂ O	305.2 [ML+ H] ⁺ , 501.2 [ML ₂ + H] ⁺ , 805.2 [M ₂ L ₃ +H] ⁺
Pb(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	401.2 [ML+ H] ⁺ , 595.2 [ML ₂ + H] ⁺ , 995.2 [M ₃ L ₃ + H] ⁺

Tabla 4-21. Señales de los espectros de ESI+ de los complejos derivados de HPcMe.

Complejo	m/z [Fragmento]
Mn(PcPh) ₂ ·H ₂ O	565.0 [ML ₂ + H] ⁺ , 875.0 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Fe(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	311.0 [ML+ H] ⁺ , 566.0 [ML ₂ + H] ⁺
Co(PcPh) ₂ ·4H ₂ O	314.0 [ML+ H] ⁺ , 569.0 [ML ₂ + H] ⁺
Ni(PcPh) ₂ ·H ₂ O	314.0 [ML+ H] ⁺ , 568.0 [ML ₂ + H] ⁺ , 883.0 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Cu(PcPh)·4H ₂ O	318.0 [ML+ H] ⁺ , 381.0 [M ₂ L+ H] ⁺ , 636 [M ₂ L ₂ + H] ⁺ , 955.1 [M ₃ L ₃ + H] ⁺ , 1530.1 [M ₄ L ₅ + H] ⁺
Ag(PcPh)	366.1 [ML+ H] ⁺ , 724.8 [M ₂ L ₂ + H] ⁺
Zn(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	323.0 [ML+H] ⁺ , 575.0 [ML ₂ + H] ⁺ , 899.0 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Cd(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	369.0 [ML+ H] ⁺ , 623.0 [ML ₂ + H] ⁺ , 990.9 [M ₂ L ₃ + H] ⁺
Pb(PcPh) ₂ ·3H ₂ O	463 [ML+ H] ⁺ , 719 [ML ₂ + H] ⁺ , 1180.9 [M ₂ L ₃ + H] ⁺

Tabla 4-22. Señales de los espectros de ESI+ de los complejos derivados de HPcPh.

Para algunos complejos metálicos se han observado señales correspondientes a especies de mayor nuclearidad que podrían ser debidas a procesos de recombinación molecular, aunque en el caso de los complejos Ag(PcMe)·1.5CH₃CN y Ag(PcPh) podrían ser indicativos de la naturaleza polinuclear de estos complejos.⁴

En el caso del complejo Cu(PcPh)·4H₂O se observa una fragmentación similar a la de los complejos de plata, pero diferente a la mostrada por los derivados de metales divalentes. Esto podría ser indicativo de una estructura también polinuclear para este complejo, como ya se ha encontrado en complejos con ligandos similares.⁶

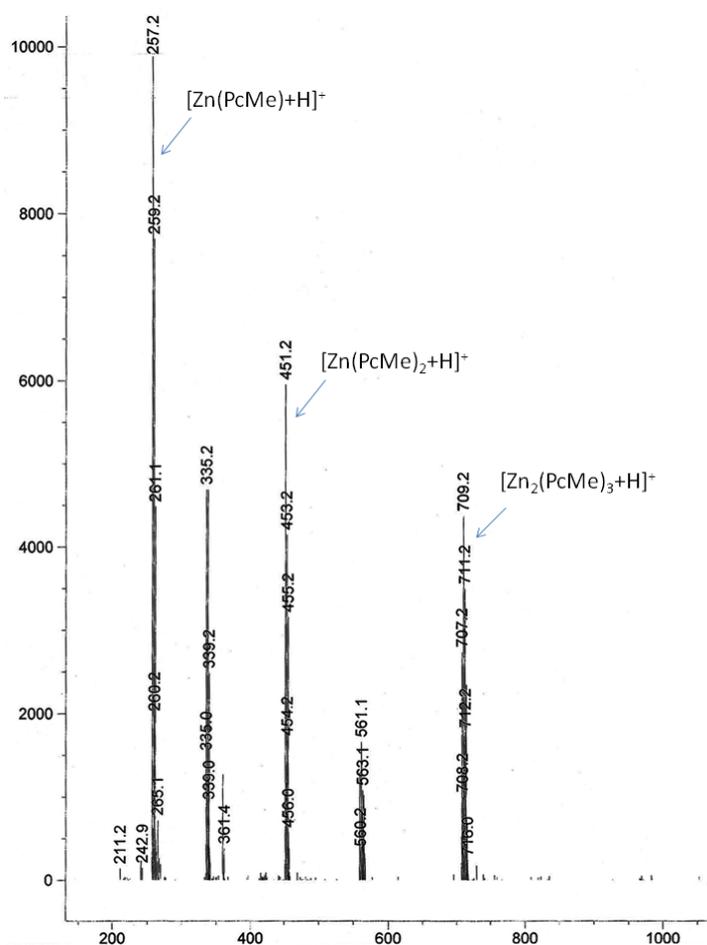


Figura 4-20. Espectro de masas del complejo $\text{Zn}(\text{PcMe})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

4.2.2.6. Conductividad molar

Las medidas de conductividad molar de los complejos derivados de HPcMe y HPcPh se realizaron utilizando acetona y DMF como disolventes, respectivamente. Los valores de conductividad molar, recogidos en la Tabla 4-23, son concordantes con compuestos no electrolitos,³² como cabía esperar.

³² W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

Complejos metálicos derivados de ligandos monotiosemicarbazona HPcR

Complejo	Λ_M	Complejo	Λ_M
Mn(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	15.0	Mn(PcPh) ₂ ·H ₂ O	4.4
Fe(PcMe) ₂ ·H ₂ O	3.9	Fe(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	5.2
Co(PcMe) ₂ ·3.5H ₂ O	7.4	Co(PcPh) ₂ ·4H ₂ O	15.7
Ni(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	6.5	Ni(PcPh) ₂ ·H ₂ O	4.6
AgPcMe·1.5CH ₃ CN	3.2	Cu(PcPh) ₂ ·4H ₂ O	4.6
Zn(PcMe) ₂ ·2.5H ₂ O	1.5	Ag(PcPh)	4.1
Cd(PcMe) ₂ ·H ₂ O	3.2	Zn(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	6.3
Pb(PcMe) ₂ ·2H ₂ O	17.9	Cd(PcPh) ₂ ·2H ₂ O	5.1
		Pb(PcPh) ₂ ·3H ₂ O	22.5

Tabla 4-23. Valores de conductividad molar ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2$) de los complejos derivados de HPcR (R =Me, Ph).

4.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ¹H

Los espectros de RMN de ¹H de los complejos diamagnéticos derivados de los ligandos HPcMe y HPcPh se registraron a temperatura ambiente, utilizando como disolvente DMSO-d₆. La asignación de las señales se ha realizado en base a nuestra experiencia previa^{2,4} y a la bibliografía especializada.⁵

4.2.2.7.1. Complejos derivados de HPcMe

En la Figura 4-21 se muestra la superposición de la zona aromática de los espectros del ligando libre y de los complejos diamagnéticos de Zn(II), Cd(II) y Pb(II), así como la asignación de las señales. El complejo de Ag(I) no ha podido ser caracterizado mediante esta técnica debido a que experimenta un proceso de desmetalación en DMSO.

Del estudio comparativo de los espectros de RMN de ¹H del ligando libre y de los complejos metálicos podemos destacar lo siguiente:

1) La desaparición de la señal correspondiente al grupo NH hidrazídico (H_1) en los espectros de estos complejos indica que el ligando se coordina a estos iones metálicos en su forma monodesprotonada $[PcMe]^-$.³³

2) Las señales que se ven más afectadas por la coordinación a los centros metálicos son las correspondientes a los protones en el entorno de los átomos dadores del ligando. De este modo, los protones piridínicos H_3 y H_4 se desplazan a campo alto excepto para el complejo de plomo. La señal del protón imínico (H_5) también se desplaza a campo alto en los complejos de cinc y cadmio, mientras que en el complejo de plomo apenas ve modificada su posición. En este caso se observan, además, la aparición de señales satélite debido al acoplamiento del protón con el núcleo ^{207}Pb .

3) El desplazamiento de las señales, en general a campo alto, y el anchamiento de las mismas, confirma la formación de los complejos. Se observa también que a medida que aumenta el peso atómico del ión metálico, se produce un desplazamiento general de las señales a campo bajo.

Cabe destacar que en el espectro del complejo de plomo aparecen otras señales de baja intensidad correspondientes al ligando libre, lo que podría atribuirse a un proceso gradual de desmetalación en disolución.

³³ M. Fondo, A. Sousa, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. L. Hoyos, M. Helliwell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 703 y referencias incluidas.

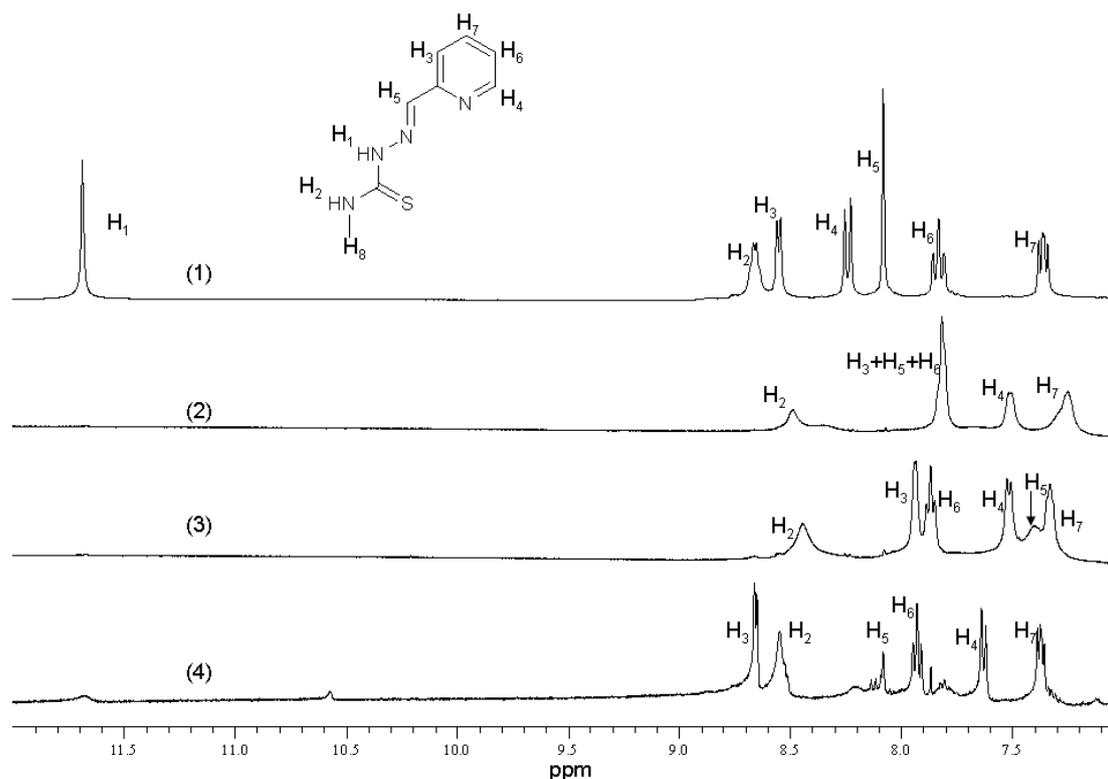


Figura 4-21. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ^1H (DMSO- d_6) del ligando HPcMe (1) y de los complejos $\text{Zn}(\text{PcMe})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cd}(\text{PcMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) y $\text{Pb}(\text{PcMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).

$\text{Zn}(\text{PcMe})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.49 (sa, 1H, H_2), 7.82 (m, 1H, H_3+1H , H_5+1H , H_6), 7.51 (d, 1H, H_4 , $J=4.8$ Hz), 7.26 (m, 1H, H_7), 2.86 (d, 3H, H_8 , $J=4.6$ Hz).

$\text{Cd}(\text{PcMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.45 (sa, 1H, H_2), 7.94 (da, 1H, H_3), 7.87 (m, 1H, H_6 , $J=7.7, 7.3$ Hz), 7.51 (d, 1H, H_4 , $J=7.3$ Hz), 7.39 (m, 1H, H_5), 7.33 (m, 1H, H_7), 2.90 (d, 3H, H_8 , $J=4.6$ Hz).

$\text{Pb}(\text{PcMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.65 (d, 1H, H_3 , $J=4.4$ Hz), 8.55 (sa, 1H, H_2), 8.08 (s, 1H, H_5), 7.93 (m, 1H, H_6 , $J=7.4, 6.6$ Hz), 7.63 (d, 1H, H_4 , $J=7.4$ Hz), 7.37 (dd, 1H, H_7 , $J=7.4, 4.4$ Hz), 2.92 (d, 3H, H_8 , $J=4.6$ Hz).

4.2.2.7.2. Complejos derivados de HPcPh

La superposición de los espectros de RMN de ^1H del ligando libre y de los los complejos de cinc, cadmio y plomo derivados del ligando HPcPh se muestra en la Figura 4-22. El estudio comparado de estos espectros nos permite extraer las siguientes conclusiones:

1) En todos los casos, se observa la desaparición de los protones correspondientes a los protones del grupo NH hidrazídicos (H_1) presentes en el ligando libre, confirmando que se ha producido la desprotonación del ligando.³³

2) La señal debida a los grupos NH-Ph (H_2) se desplaza a campo alto en los complejos, probablemente debido a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares en disolución. Este efecto es más pronunciado en el complejo de plomo.

3) El átomo de hidrógeno imínico (H_5) experimenta un desplazamiento a campo bajo en todos los complejos, indicando la coordinación a los centros metálicos a través de este átomo. En el espectro del complejo de cadmio, esta señal está flanqueada por satélites debido al acoplamiento espín-espín con los núcleos $^{111/113}\text{Cd}$, indicando que este complejo es cinéticamente inerte en la escala de tiempo de RMN.

4) Los protones aromáticos del anillo de piridina (H_3 , H_4 , H_6 y H_8) se ven también afectados por la coordinación a los centros metálicos, principalmente los situados en la posición *orto* respecto al átomo de nitrógeno (H_3 y H_4). Esto puede ser debido a la coordinación a los átomos metálicos a través del átomo de nitrógeno piridínico. Las señales correspondientes al grupo fenilo (H_7 , H_9 y H_{10}) experimentan un ligero desplazamiento a campo alto, con la excepción de H_7 que se desplaza a campo bajo. Cabe destacar la gran similitud existente entre los espectros de RMN de los complejos de cinc y cadmio, mientras que el espectro de plomo muestra una pauta de desplazamiento de las señales diferente. Este hecho puede estar relacionado con la estructura presentada para estas especies en estado sólido. Así, los complejos de cinc y cadmio presentan una coordinación octaédrica en torno al centro metálico, mientras que en el complejo de plomo

el par electrónico solitario del metal podría estar actuando como estereoquímicamente activo, como se ha encontrado en el complejo [Pb(PcMe)].²⁸

5) Por otro lado, en el espectro de plomo no aparecen señales asignables al ligando libre, lo que parece indicar que este complejo es estable en disolución de DMSO, contrariamente a lo que ocurría con el complejo [Pb(PcMe)].²⁸ Este hecho indica que la sustitución en la posición 4-N está relacionada con la capacidad de las tiosemicarbazonas para estabilizar iones metálicos en disolución.

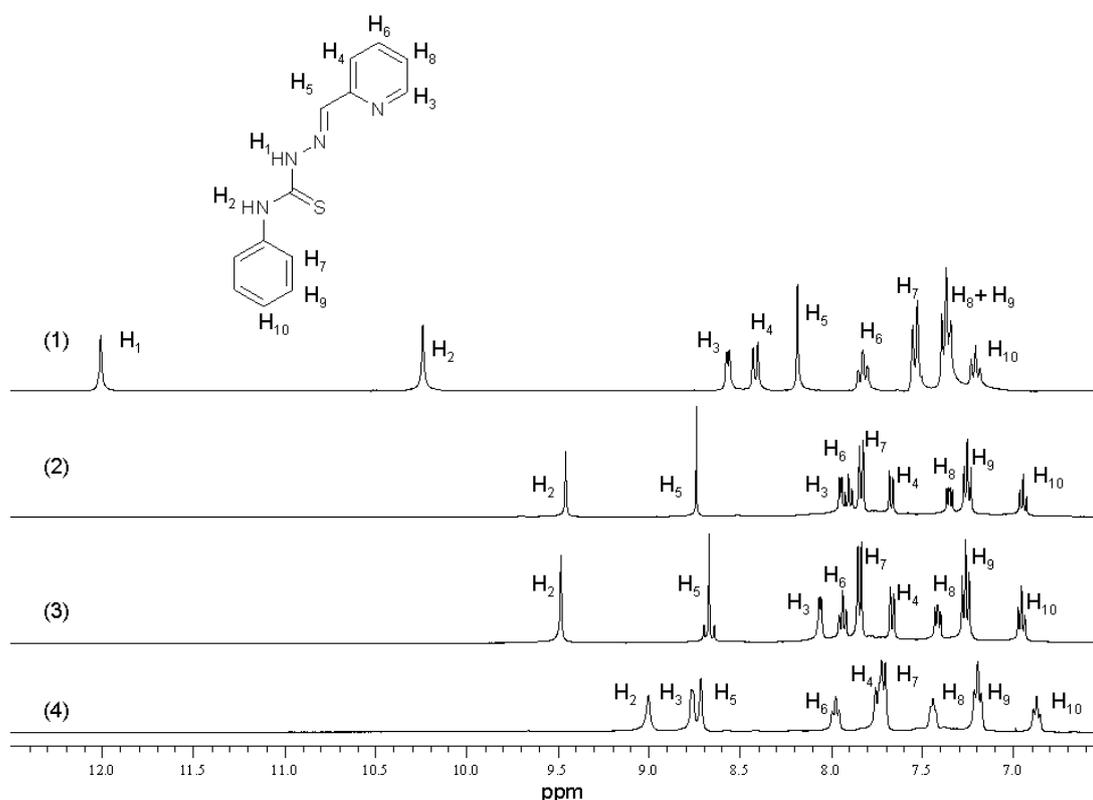


Figura 4-22. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ¹H (DMSO-d₆) del ligando HPcPh (1) y de los complejos Zn(PcPh)₂·2H₂O (2), Cd(PcPh)₂·2H₂O (3) y Pb(PcPh)₂·3H₂O (4).

Zn(PcPh)₂·2H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 9.46 (s, 1H, H₂), 8.74 (s, 1H, H₅), 7.95 (d, 1H, H₃, J=6.7 Hz), 7.90 (m, 1H, H₆, J= 8.0, 7.0 Hz), 7.83 (d, 2H, H₇, J= 8.0 Hz), 7.66 (d, 1H, H₄, J= 8.0 Hz), 7.35 (m, 1H, H₈, J= 7.0, 6.7 Hz), 7.25 (m, 2H, H₉, J= 8.0, 7.6 Hz), 6.95 (t, 1H, H₁₀, J= 7.6 Hz).

Cd(PcPh)₂·2H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 9.48 (s, 1H, H₂), 8.67 (s, 1H, H₅), 8.06 (d, 1H, H₃, J=6.7 Hz), 7.93 (m, 1H, H₆, J= 8.0, 7.0 Hz), 7.84 (d, 2H, H₇, J= 8.0 Hz), 7.66 (d, 1H, H₄, J= 8.0 Hz), 7.41 (m, 1H, H₈, J= 7.0, 6.7 Hz), 7.26 (m, 2H, H₉, J= 8.0, 7.6 Hz), 6.96 (t, 1H, H₁₀, J= 7.6 Hz).

Pb(PcPh)₂·3H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 9.00 (s, 1H, H₂), 8.76 (d, 1H, H₃, J= 6.7 Hz), 8.71 (s, 1H, H₅), 7.97 (m, 1H, H₆, J= 8.0, 7.0 Hz), 7.75 (d, 1H, H₄, J= 8.0 Hz), 7.71 (d, 2H, H₇, J= 8.0 Hz), 7.44 (m, 1H, H₈, J= 7.0, 6.7 Hz), 7.19 (m, 2H, H₉, J= 8.0, 7.6 Hz), 6.87 (t, 1H, H₁₀, J= 7.6 Hz).

Debido a la baja solubilidad del complejo de plata [Ag(PcPh)], todos los intentos para registrar su espectro de RMN de ¹H fueron vanos. En el caso del complejo de cobre, el espectro sí pudo ser registrado, lo que es concordante con la presencia de especies de Cu(I). Sin embargo, las señales aparecen muy anchas debido, probablemente, a la rápida oxidación del Cu(I) a Cu(II) en disolución. Este hecho hizo imposible la interpretación del mismo.

4.3. Pautas de coordinación de las 2-piridincarboxaldehido 4-N-R-tiosemicarbazonas (R= H, Me, Et, Ph)

A partir de los resultados aquí mostrados y de aquellos publicados previamente tanto por nuestro grupo,^{28,34} como por otros,^{14,35-39} para complejos derivados de ligandos 2-piridincarboxaldehido 4-N-R-3-tiosemicarbazona (R = H, metilo, etilo, fenilo), podemos

34 M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1911.

35 J. García-Tojal, A. García-Orad, A. Alvarez Díaz, J. L. Serra, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 84, 271.

36 a) J. García-Tojal, T. Rojo, *Polyhedron*, **1999**, 19, 1123; b) J. García-Tojal, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. Insausti, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Polyhedron*, **1999**, 18, 3703.

37 P. Gómez-Saiz, R. Gil-García, M. A. Maestro, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3409.

38 a) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1345; b) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2639.

39 P. Gómez-Saiz, R. Gil-García, M. A. Maestro, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, M. González-Álvarez, J. Borrás, J. García-Tojal, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, 102, 1910.

extraer algunas pautas acerca de la química de coordinación de este tipo de tiosemicarbazonas tridentadas (Tabla 4-24):

1) La introducción de sustituyentes de distinta naturaleza y tamaño en la posición 4-N de la tiosemicarbazona no afecta a la naturaleza del complejo formado con independencia de la metodología sintética empleada. En particular, si elegimos como procedimiento experimental la síntesis electroquímica, Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) dan lugar a complejos mononucleares con una estequiometría metal:ligando 1:2. En el caso de Ag(I) tanto la síntesis química como la síntesis electroquímica dan lugar a complejos hexanucleares de estequiometría $[Ag_6L_6]$, siempre que el ligando esté desprotonado.^{4,6,40}

2) La utilización de sales de haluros, hexafluorofosfatos o tiocianatos da lugar a la formación de complejos catiónicos que incorporan el anión como ligando o bien como contraión. Sin embargo, la síntesis electroquímica conduce a la formación de complejos neutros.^{4,28,34} El complejo de cobre con el ligando derivado de etilo es una excepción,⁴ ya que presenta aniones sulfato que se liberaron en el medio de reacción como consecuencia de un proceso de desulfurización.

3) En algunos casos, cuando los complejos se preparan por síntesis química, los aniones procedentes de la sal metálica pueden coordinarse a los centros metálicos en los complejos, lo que da lugar a estequiometrías metal:ligando 1:1.⁴¹

4) El cobre es el único metal para el cual el procedimiento sintético determina la estequiometría de los complejos formados: los preparados por síntesis química son complejos 1:1 mononucleares o dinucleares de Cu(II),^{36,38,39,42} mientras que los complejos preparados por síntesis electroquímica son especies mononucleares con estequiometría 1:2 o complejos dinucleares de Cu(II) con una estequiometría 1:1.⁴

40 A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3653

41 a) J. S. Casas, M. S. García-Tasende, C. Maichle-Mössmer, M. C. Rodríguez-Argiuelles, A. Sánchez, J. Sordo, A. Vázquez-López, S. Pinelli, P. Lunghi, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.*, **1996**, *62*, 41; b) D. Kovala-Demertzi, P. Nath Yadav, M. A. Demertzi, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *78*, 347; c) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, V. Díez-Gómez, R. Gil-García, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 259.

42 T. S. Lobana, S. Rekha, R. J. Butcher, A. Castineiras, E. Bermejo, P. V. Bharatam, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1535.

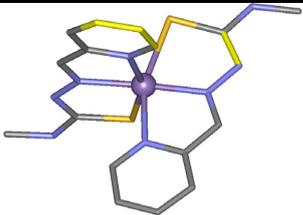
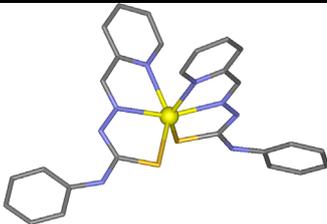
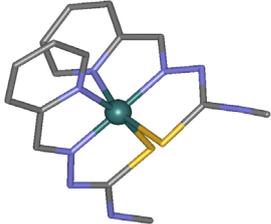
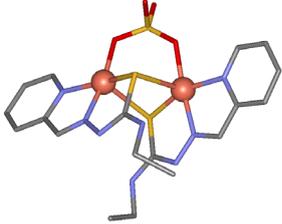
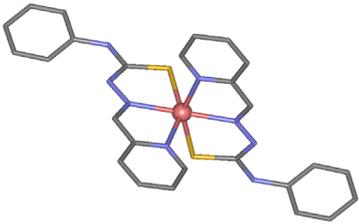
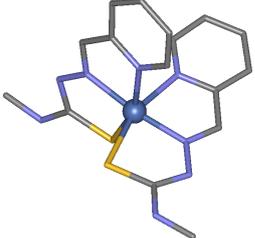
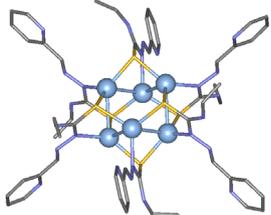
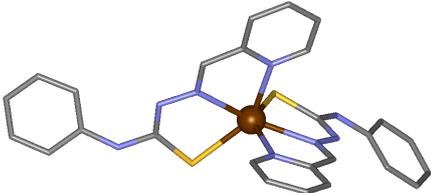
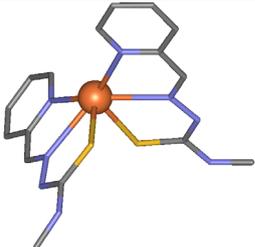
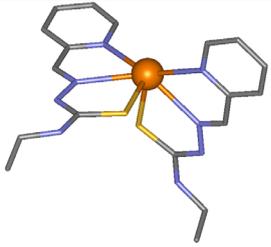
R= Me	R= Et	R= Ph
 <p>[Mn(PcMe)₂]·H₂O Ratio M:L/Ref [1:2 / 28]</p>		 <p>[Mn(PcPh)₂]·CHCl₃ Ratio M:L/Ref [1:2 / 34]</p>
 <p>[Co(PcMe)₂] Ratio M:L/Ref [1:2 / 28]</p>	 <p>[Cu₂^{II}(L^{Et})₂(SO₄)] Ratio M:L/Ref [1:1 / 4]</p>	 <p>[Zn(PcPh)₂]·CH₃CN Ratio M:L/Ref [1:2 / 34]</p>
 <p>[Ni(PcMe)₂]·H₂O Ratio M:L/Ref [1:2 / 28]</p>	 <p>Ag₆(L^{Et})₆CH₃CN Ratio M:L/Ref [1:1 / 4]</p>	 <p>[Cd(PcPh)₂]·CH₃CN Ratio M:L/Ref [1:2 / 34]</p>
 <p>Pb(PcMe)₂ Ratio M:L/Ref [1:2 / 28]</p>	 <p>Pb(L^{Et})₂ Ratio M:L/Ref [1:2 / 4]</p>	

Tabla 4-24. Tendencias coordinativas de las tiosemicarbazonas tridentadas derivadas de 2-piridincarboxaldehído.

5) El cobre es también el único caso en el que la estructura del complejo se ve afectada por el estado de oxidación del metal. En ausencia de estructuras cristalinas para los complejos de Cu(I), se podría proponer una estructura tetra o hexanuclear similar a las obtenidas para tiosemicarbazonas tridentadas similares,⁶ mientras que para Cu(II) se obtienen complejos mono- o dinucleares.^{4,36,38,39,42}

6) Todos los complejos de Pb(II) incorporan el par inerte actuando como estereoquímicamente activo, independientemente del sustituyente introducido en la posición 4-N de la tiosemicarbazona.^{4,28}

7) Los resultados obtenidos con los ligandos tridentados HL^X ($X = \text{Me, Et, Ph}$)^{4,28,34} ponen de manifiesto que la eliminación de una de las ramas de las *bistiosemicarbazonas* pentadentadas H_2L^X ($X = \text{Me, Et}$) imposibilita a estos ligandos para actuar como precursores de helicatos o mesocatos. Es sabido que un ligando adecuado para poder formar complejos tipo helicato debe poseer dos dominios enlazantes, de modo que las distintas ramas del ligando puedan coordinarse helicoidalmente en función de los requerimientos estereoquímicos de los centros metálicos. Además, a pesar de la capacidad de los ligandos tridentados HL^X de ensamblar compuestos clúster con iones M(I), los compuestos clúster formados no son helicatos clúster.⁴³

8) Los valores encontrados en los espectros de RMN de ^{113}Cd (ver Capítulo 8) de los complejos derivados de estos ligandos tridentados, nos llevan a proponer que estos compuestos poseen una estructura similar en disolución. Los datos obtenidos también apuntan al mantenimiento en disolución del entorno de coordinación $[\text{N}_4\text{S}_2]$ mostrado por el complejo $[\text{Cd}(\text{PcPh})_2]$ en estado sólido.^{28,34}

43 a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *117*, 4254; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *24*, 3739.

5. Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

5.1. Ligandos H₂DABR

Durante los últimos años nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo numerosos estudios con ligandos tiosemicarbazona, tanto tridentados [N₂S] derivados de 2-piridincarboxaldehído (ver capítulo 4),¹ como pentadentados [N₃S₂] derivados de 2,6-diacetilpiridina.² Con estos últimos se han obtenido diferentes estructuras metalosupramoleculares dependiendo del centro metálico utilizado: dihelicatos dinucleares con Zn(II)^{2a,2b} o dímeros tipo caja en el caso de Cd(II).^{2c} Sin embargo, el resultado de mayor relevancia ha sido la obtención de los primeros dihelicatos clúster de Ag(I) y Cu(I).^{2a} Para profundizar en el conocimiento del comportamiento coordinativo de los ligandos *bistiosemicarbazona* se ha sintetizado una nueva serie ligandos, en los que se ha sustituido el anillo piridínico del espaciador por benceno, lo que implica una reducción tanto en el número de átomos dadores, como la eliminación del átomo donador en el espaciador.

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de la síntesis de los complejos metálicos con los ligandos [N₂S₂] dadores preparados a partir de 1,3-diacetilbenceno y distintas tiosemicarbazidas. Así, se sintetizó un ligando que posee un sustituyente poco voluminoso, como metilo, en la posición 4-N de las ramas de la *bistiosemicarbazona* (H₂DABMe, Figura 5-1).

1 a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, M. Maneiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 807; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1911; c) R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2009**, 8329.

2 a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 4182; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572; c) R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

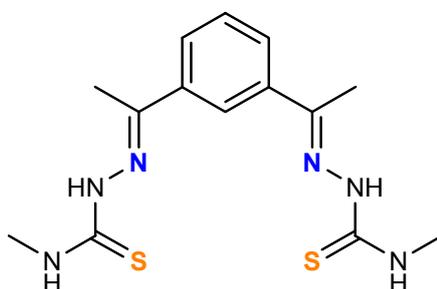


Figura 5-1. Ligando H₂DABMe.

Se han preparado además tres ligandos derivados de 4-*N*-(4*R*-fenil)-3-tiosemicarbazidas, las cuales presentan diferentes grupos *R* (*R*= -H, -OMe, -NO₂) en la posición *para* del grupo fenilo tioamídico (Figura 5-2).

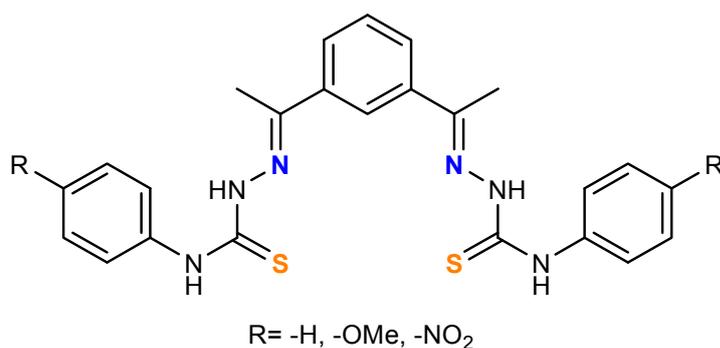


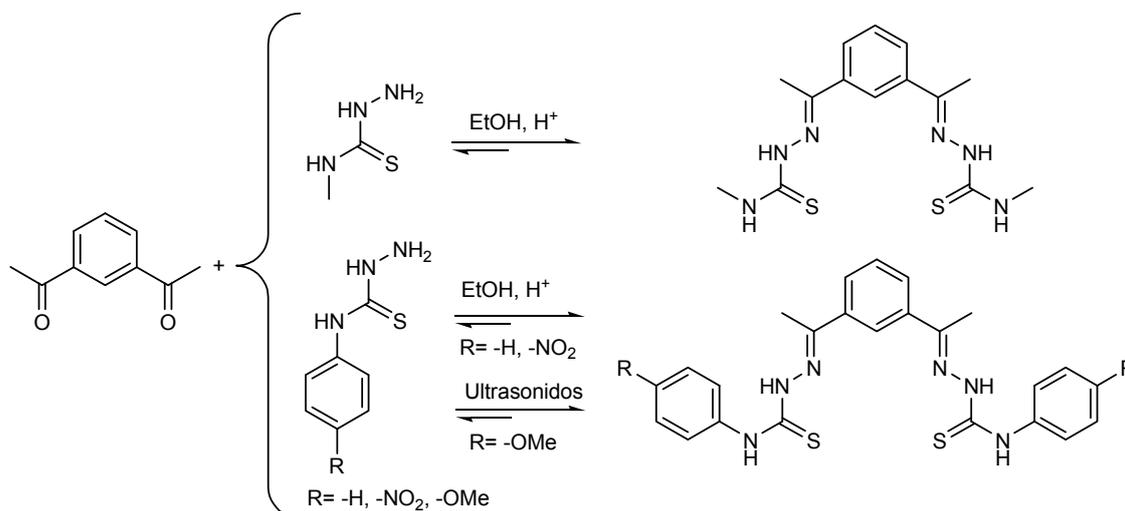
Figura 5-2. Ligandos H₂DABPh, H₂DABPhOMe y H₂DABPhN.

5.1.1. Síntesis de los ligandos

La obtención de los ligandos tiosemicarbazona [N₂S₂] dadores se llevó a cabo mediante la condensación entre un compuesto carbonílico y una tiosemicarbazida. En este trabajo se ha utilizado como compuesto dicarbonílico 1,3-diacetilbenceno y como tiosemicarbazidas 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida, así como las derivadas de 4-(4*R*-fenil)-3-tiosemicarbazida (*R*= -H, -OMe, -NO₂). Las reacciones de condensación se muestran en el Esquema 5-1.

El método de síntesis empleado ha sido el mismo para todos los ligandos, a excepción de H₂DABPhOMe, que se preparó por reacción en estado sólido. Las

condiciones de reacción de la síntesis de los ligandos se recogen en la Tabla 5-1. A modo de ejemplo, se describirá la síntesis de los ligandos H₂DABMe y H₂DABPhOMe.



Esquema 5-1. Síntesis de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe, PhN).

H₂DABMe: Para la síntesis del ligando H₂DABMe se hizo reaccionar 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida (0.95 g, 9.00 mmol) con 1,3-diacetilbenceno (0.73 g, 4.5 mmol) en 200 mL de etanol absoluto a reflujo y utilizando como catalizador ácido *p*-toluensulfónico. Durante las ocho horas de reacción la mezcla azeotrópica etanol/agua se purgó periódicamente utilizando un colector Dean-Stark. Al cabo de este tiempo el volumen se redujo aproximadamente a 30 mL. El enfriamiento de la reacción dio lugar a la formación de un precipitado blanco que se filtró a vacío, se secó y se caracterizó utilizando las técnicas habituales para compuestos orgánicos. Rendimiento: 1.21 g (80%).

Mediante el método anteriormente explicado no fue posible aislar con pureza el ligando H₂DABPhOMe, por lo que se intentó prepararlo mediante una reacción en estado sólido.³

H₂DABPhOMe: En un mortero de ágata se mezclaron 1,3-diacetilbenceno (0.73 g, 4.5 mmoles) y 4-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (1.12 g, 9 mmoles), hasta conseguir

3 X.-S. Du, C.-F. Zhou, G.-T. Wang, Y.-W. Mai, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3806.

una mezcla homogénea. Posteriormente, la mezcla se introdujo en un vial y se mantuvo en un baño de ultrasonidos durante 6 horas, a 55 °C. Se obtuvo así un sólido aceitoso amarillo, que al añadir 20 mL de etanol absoluto dio lugar a la formación de un precipitado blanco, que se filtró y se caracterizó utilizando las técnicas habituales para compuestos orgánicos. Rendimiento: 1.27 g (85%).

Ligando	1,3-diacetilbenceno (g, mmol)	Tiosemicarbazida (g, mmol)	t (h)	Rto (g, %)
H ₂ DABMe	0.73, 4.5	0.95, 9	8	1.21, 80
H ₂ DABPh	0.73, 4.5	1.11, 9	10	1.23, 82
H ₂ DABPhOMe	0.73, 4.5	1.12, 9	6	1.27, 85
H ₂ DABPhN	0.73, 4.5	1.28, 9	24	1.21, 81

Tabla 5-1. Condiciones de síntesis de los ligandos tiosemicarbazona [N₂S₂] dadores.

5.1.2. Caracterización de los ligandos

Para la caracterización de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) se han utilizado las técnicas habituales: análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT, las cuales verifican tanto su formación como su elevada pureza. En el caso del ligando H₂DABMe ha sido posible la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los ligandos son sólidos pulverulentos de color blanco, a excepción de H₂DABPhN que es amarillo. Son estables frente a la acción de la luz y del aire. Presentan solubilidad moderada en disolventes como dimetilsulfóxido, cloroformo y acetona, mientras que en disolventes como etanol y éter etílico presentan menor solubilidad. En acetonitrilo, disolvente en el que se realizará la síntesis electroquímica de los complejos, la solubilidad disminuye en el orden H₂DABMe>H₂DABPhOMe>H₂DABPh>H₂DABPhN.

Algunas de las propiedades físicas de estos ligandos se recogen en la Tabla 5-2.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

Ligando	Fórmula molecular	Color	R (g, %)	Pf(°C)
H ₂ DABMe	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ S ₂	Blanco	1.21, 80	250-252
H ₂ DABPh	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ S ₂	Blanco	1.23, 82	239-241
H ₂ DABPhOMe	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ S ₂	Blanco	1.27, 85	189-191
H ₂ DABPhN	C ₂₄ H ₂₂ N ₈ O ₄ S ₂	Amarillo	1.21, 81	234-236

Tabla 5-2. Propiedades de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

Los datos analíticos obtenidos para estos ligandos se recogen en la Tabla 5-3. La concordancia entre los valores experimentales y los calculados teóricamente indican que estos ligandos se han obtenido con un alto grado de pureza.

Ligando	%C	%H	%N	%S
H ₂ DABMe	49.8 (50.0)	6.3 (5.9)	24.7 (25.0)	19.2 (19.0)
H ₂ DABPh	62.6 (62.6)	5.2 (5.3)	18.6 (18.3)	13.9 (13.9)
H ₂ DABPhOMe	59.6 (60.0)	5.5 (5.0)	16.0 (16.1)	11.9 (12.3)
H ₂ DABPhN	51.7 (52.3)	4.3 (4.0)	20.5 (20.4)	12.0 (11.7)

Experimental (**Teórico**)

Tabla 5-3. Datos analíticos de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

5.1.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de estos ligandos se realizaron utilizando pastillas de KBr. En la Tabla 5-4 aparecen recogidas las bandas de vibración más significativas. A modo de ejemplo, en la Figura 5-3 se muestra el espectro del ligando H₂DABPh. La asignación de las bandas se ha realizado en base a nuestra experiencia⁴ y a la bibliografía consultada.⁵

La ausencia de la banda característica de los grupos carbonilo correspondientes a los grupos cetona alrededor de 1700 cm⁻¹, así como la aparición de las bandas $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$ correspondientes a los grupos imino de los ligandos, dentro del intervalo 1597-1477 cm⁻¹, confirman que se ha producido la formación de dicho enlace y, por tanto, la formación de los ligandos.

4 M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. 2009.

5 a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1997; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, 1980.

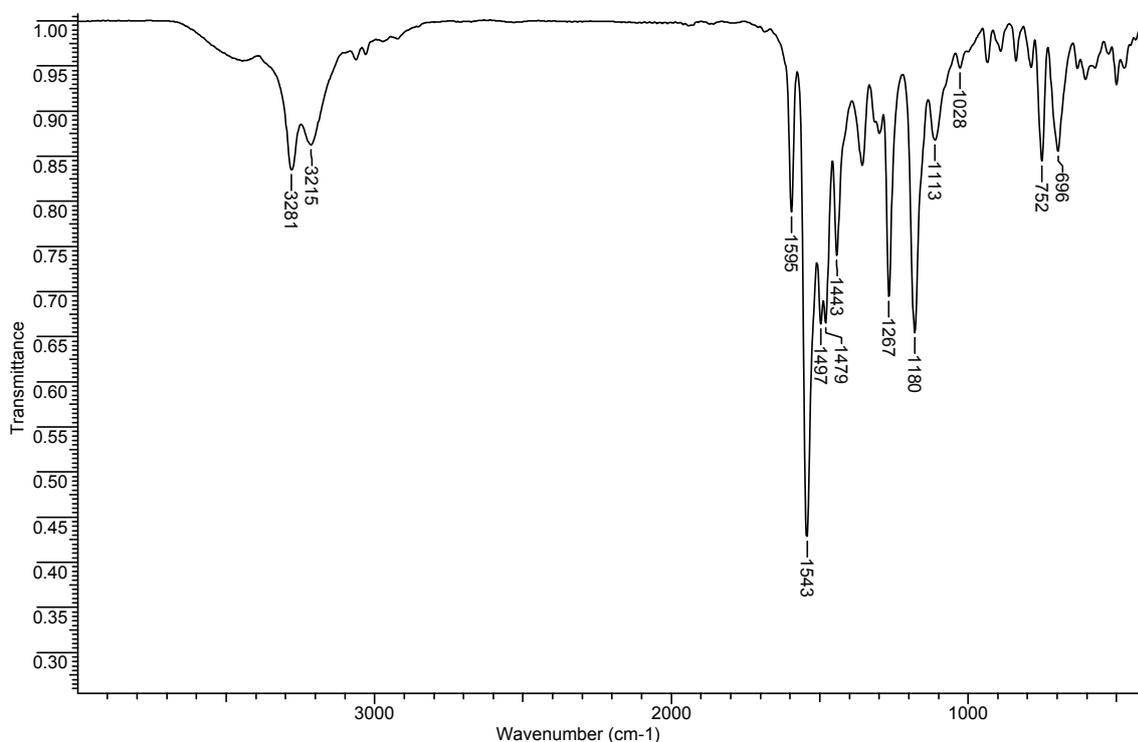


Figura 5-3. Espectro de IR (cm^{-1}) del ligando H_2DABPh .

Ligando	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)$
H_2DABMe	3379 m, 3342 m, 3263 m	1596 d, 1545 f, 1501 f, 1484 f	1113 m, 797 d	1047 m	-
H_2DABPh	3281 d, 3215 d	1595 d, 1543 f, 1497 m, 1479 m	1113 d, 752 d	1028 d	-
$\text{H}_2\text{DABPhOMe}$	3307 d, 3242 d	1595 d, 1544 f, 1521 f, 1477 m	1111 m, 800 d	1030 m	-
H_2DABPhN	3283 d, 3198 d	1597 d, 1546 f, 1477 m	1113 m, 852m	1059 d	1504 m, 1334 f

Tabla 5-4. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los ligandos H_2DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

Cabe destacar la aparición de las bandas correspondientes a la vibración de los grupos amino $\nu(\text{NH})$ entre 3379 y 3198 cm^{-1} , así como la aparición de las bandas $\nu(\text{C}=\text{S})$ características del grupo tiocarbonilo en torno a 1110 y 800 cm^{-1} . La banda de vibración $\nu(\text{N}-\text{N})$ se observa en los espectros de los ligandos en el intervalo 1028- 1059 cm^{-1} .

En el caso del ligando H₂DABPhN, se observan también las bandas de vibración correspondientes al grupo -NO₂ a 1504 y 1334 cm⁻¹.⁵

Los cambios experimentados por algunas de estas bandas podrían ser utilizados para confirmar la coordinación del ligando a los diferentes iones metálicos.

5.1.2.3. Difracción de rayos X

Por recristalización del ligando H₂DABMe en metanol se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. La estructura cristalina de H₂DABMe se representa en la Figura 5-4. En la Tabla 5-5 se muestran los principales datos cristalográficos del ligando, mientras que las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 5-7.

La estructura cristalina consiste en moléculas discretas H₂DABMe, en las que las ramas tiosemicarbazona adoptan una conformación *E* con respecto a los dos enlaces imino, colocándose además cada rama en una disposición *anti* con respecto a la otra.

Fórmula	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ S ₂	Volumen/Å³	829.13(5)
Peso molecular	336.49	Z	2
Grupo espacial	P-1	D/g cm⁻³	1.348
Sistema cristalino	Triclínico	Intervalo θ/°	1.42 to 26.54
Tamaño cristal /mm	0.87 x 0.08 x 0.02	Reflexiones medidas	18961
a/Å	5.4234(3)	Reflexiones únicas [R_{int}]	3427 [0.0434]
b/Å	10.6842(5)	μ /mm⁻¹	0.327
c/Å	14.7858(7)	F(000)	356
α/°	77.839(2)	Residuos/e Å⁻³	0.641 y -0.626
β/°	81.951(3)	Índices R Final [I>2σ(I)]	0.0471 [0.1189]
γ/°	87.250(2)	Índices R [todos los datos]	0.0663 [0.1273]

Tabla 5-5. Principales datos cristalográficos del ligando H₂DABMe.

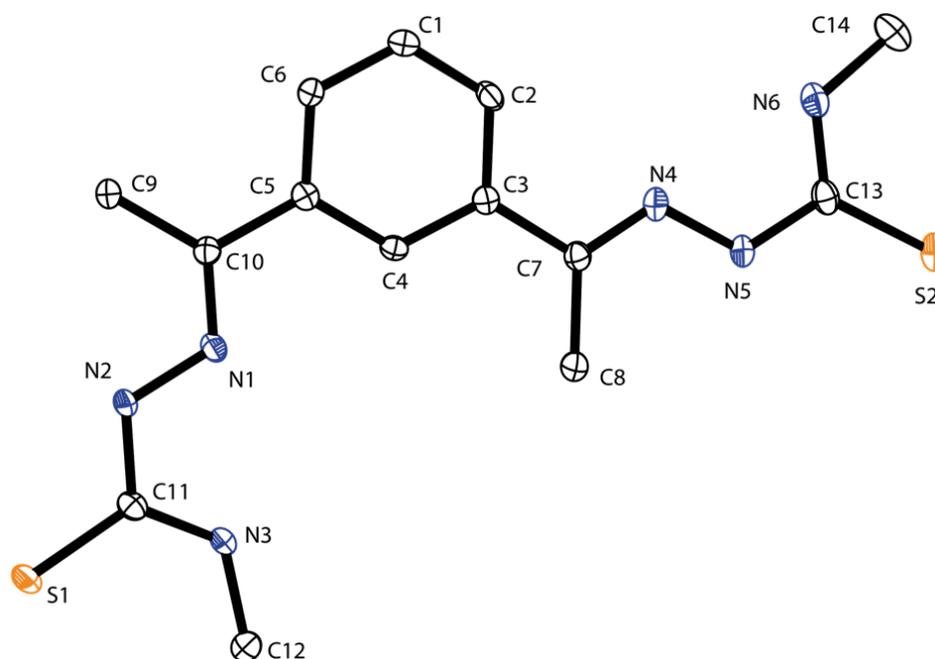


Figura 5-4. Estructura cristalina del ligando H₂DABMe.

La disposición de las ramas tiosemicarbazona en el ligando H₂DABMe está determinada, fundamentalmente, por la existencia de enlaces de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares (Figura 5-5, Tabla 5-6). Los enlaces de hidrógeno intramoleculares se establecen entre el átomo de nitrógeno imínico y el grupo NH tioamídico de cada rama del ligando (ver a modo de ejemplo, átomos N4 y N6 en la Figura 5-5), formándose anillos quelato de cinco miembros que aportan estabilidad al sistema. Adicionalmente, se observa una interacción intramolecular no clásica entre los protones aromáticos H2 y H4 y los nitrógenos imínicos N4 y N1, respectivamente. Por otro lado, también se establecen enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el grupo NH hidrazídico de una rama de ligando y el átomo de azufre de otra molécula vecina. Como consecuencia de estas interacciones las moléculas de ligando se disponen en el espacio en forma de cadenas en *zig-zag* (Figura 5-5).

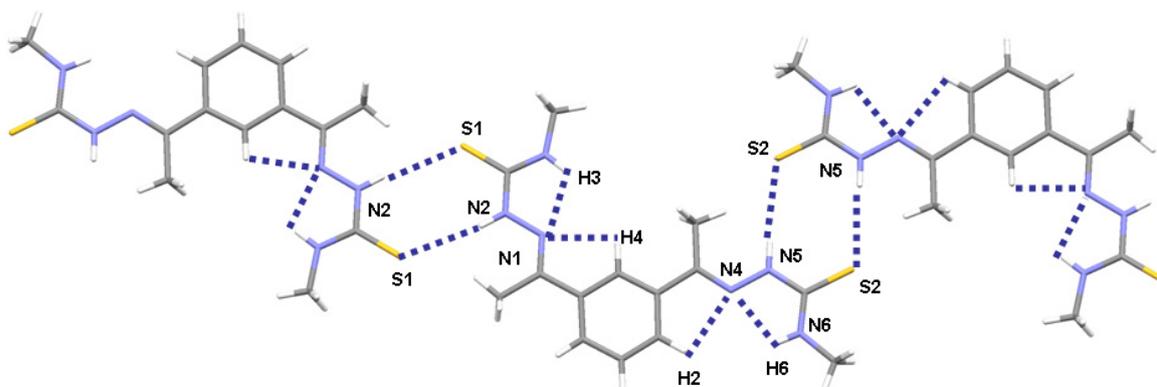


Figura 5-5. Interacciones inter- e intramoleculares del ligando H₂DABMe.

D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
N3-H3...N1	2.604 (3)	103.60	x, y, z
N6-H6...N4	2.613 (3)	103.10	x, y, z
C4-H4...N1	2.761 (3)	96.10	x, y, z
C2-H2...N4	2.762 (3)	95.53	x, y, z
N2-H2...S1	3.689 (2)	170.95	-x-2, -y+2, -z+2
N5-H5...S2	3.622 (2)	161.20	-x+2, -y+2, -z+1

Tabla 5-6. Enlaces de hidrógeno de la red cristalina del ligando H₂DABMe.

La disposición de las ramas del ligando H₂DABMe es muy similar a la que adopta el ligando 1,3-diacetilbenceno-*bis*(4-*N*-etil-3-tiosemicarbazona) (H₂DABEt).⁴ Sin embargo, existen estructuras de ligandos pentadentados que incorporan como espaciador un anillo piridínico en lugar de benceno, en los que la disposición de las ramas de la *bistiosemicarbazona* es abierta con una configuración *E* para cada enlace imínico.^{6,7} Se ha encontrado que cuando en la estructura cristalina están presentes moléculas de disolvente la configuración es semiabierta, es decir, uno de los enlaces imínicos adopta una disposición *E* mientras que el otro posee una configuración *Z*.^{2c,8}

6 M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

7 M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3337.

8 a) G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 841; b) J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3742.

Distancias de enlace (Å)					
N4-C7	1.288(3)	N2-N1	1.373(3)	N6-C14	1.448(3)
N4-N5	1.375(3)	C13-N6	1.334(3)	C1-C2	1.375(4)
C7-C3	1.486(3)	C13-N5	1.360(3)	C1-C6	1.394(3)
C7-C8	1.498(3)	C13-S2	1.680(3)	C4-C3	1.392(3)
C9-C10	1.496(3)	S1-C11	1.683(3)	C4-C5	1.401(3)
C10-N1	1.290(3)	C11-N3	1.327(3)	C2-C3	1.408(3)
C10-C5	1.487(3)	N3-C12	1.448(3)	C6-C5	1.391(3)
N2-C11	1.364(3)				
Ángulos de enlace (°)					
C7-N4-N5	118.8(2)	N6-C13-S2	123.7(2)	C13-N6-C14	121.9(2)
N4-C7-C3	115.6(2)	N5-C13-S2	120.3(2)	C2-C1-C6	120.4(2)
N4-C7-C8	124.6(2)	C6-C5-C10	119.0(2)	C3-C4-C5	120.4(2)
C3-C7-C8	119.8(2)	C4-C5-C10	116.0(2)	C1-C2-C3	118.3(2)
N1-C10-C5	115.6(2)	C13-N5-N4	124.5(2)	C5-C6-C1	121.0(2)
N1-C10-C9	123.9(2)	N3-C11-N2	119.5(2)	C4-C3-C2	120.7(2)
C5-C10-C9	120.5(2)	N3-C11-S1	124.6(2)	C4-C3-C7	118.4(2)
C11-N2-N1	118.3(2)	N2-C11-S1	123.5(2)	C2-C3-C7	121.2(2)
C10-N1-N2	118.4(2)	C11-N3-C12	120.6(2)	C6-C5-C4	120.4(2)
N6-C13-N5	116.0(2)				

Tabla 5-7. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del ligando H₂DABMe.

Los valores de las distancias de los enlaces imínicos C7-N4 y C10-N1 [1.288 y 1.290 Å] concuerdan con las distancias habituales en enlaces imínicos conjugados.⁹ La deslocalización de carga a través del sistema da lugar a un cierto carácter doble en los enlaces C10-C5 [1.487 Å], C7-C3 [1.486 Å], N2-N1 [1.373 Å] y N4-N5 [1.375 Å], ya que estos poseen unos valores inferiores a los correspondientes a enlaces sencillos C-C [1.530 Å] y N-N [1.420 Å].⁹ En el caso de los grupos tiourea las distancias de enlace [N2-C11/C13-N5 y C11-N3/C13-N6] son del orden del valor esperado para enlaces C-N (1.346 Å), mientras que los enlaces C13-S2/S1-C11 [1.680/1.683 Å] también poseen distancias habituales en enlaces C=S tiourea (1.681 Å).⁹

⁹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.

La disposición planar de las ramas tiosemicarbazona se ve reflejada en los valores de los ángulos de enlace en los que participa el grupo imino [C10-N1-N2/C7-N4-N5 y N1-C10-C5/N4-C7-C3], así como el grupo tioamídico [N3-C11-N2/N6-C13-N5], ya que están próximos al valor teórico de 120° para átomos con hibridación sp². La planaridad del sistema también se manifiesta en el valor de los ángulos C11-N2-N1/C13-N5-N4 y C11-N3-C12/C13-N6-C14, con valores entre 117° y 125°, superiores a los esperados para átomos de nitrógeno con hibridación sp³. Esta situación podría deberse a la deslocalización de carga a través de cada rama tiosemicarbazona.

Debemos señalar que en el ligando H₂DABMe los átomos de nitrógeno imínicos N1/N4 se encuentran en *trans* respecto a los átomos de azufre tioamídicos S1/S2. La formación de los complejos metálicos derivados de este ligando implicará, por lo tanto, un cambio conformacional que permita la coordinación a través del sistema dador [NS] de cada rama de ligando al mismo centro metálico.^{8b}

5.1.2.4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) se obtuvieron mediante la técnica de electrospray negativo (ESI⁻). En la Tabla 5-8 se recogen las señales correspondientes a cada uno de los ligandos, mientras que en la Figura 5-6 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro ESI⁻ del ligando H₂DABPhN. La aparición de las señales correspondientes a las especies [H₂DABR-H]⁻ confirmó la formación de estos cuatro ligandos.

Ligando	Pm (g/mol)	m/z [Fragmento]
H ₂ DABMe	336.5	335.1 [H ₂ L-H] ⁻
H ₂ DABPh	460.6	459.1 [H ₂ L-H] ⁻
H ₂ DABPhOMe	520.7	519.2 [H ₂ L-H] ⁻
H ₂ DABPhN	550.6	549.1 [H ₂ L-H] ⁻

Tabla 5-8. Fragmentos [H₂DABR-H]⁻ en los espectros ESI⁻ de los ligandos H₂DABR.

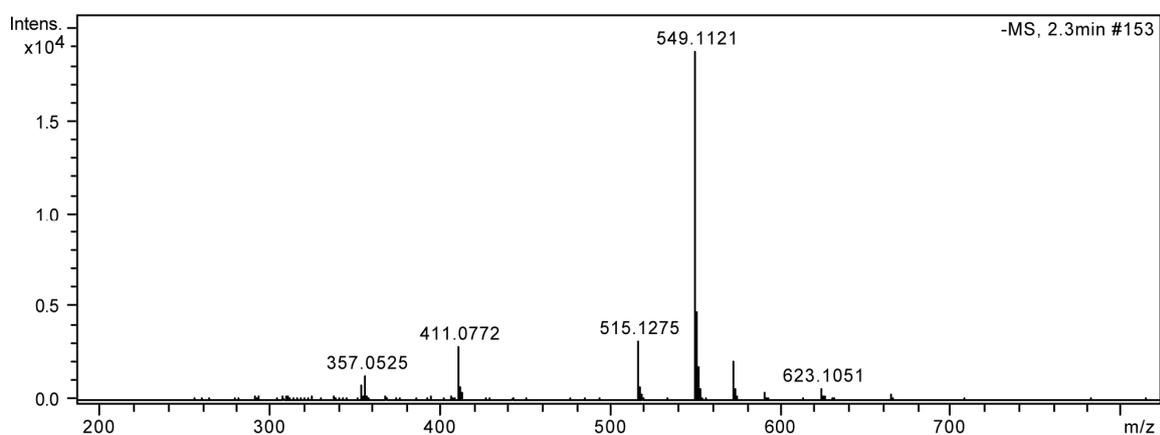


Figura 5-6. Espectro ESI- del ligando H₂DABPhN.

5.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT

La obtención y pureza de estos ligandos fue confirmada mediante espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT, utilizando DMSO-d₆ como disolvente deuterado. Las señales de los espectros se han asignado en base a nuestra experiencia^{2,4} y a la bibliografía consultada.¹⁰

5.1.2.5.1. RMN de ¹H

Del análisis de los espectros de RMN de ¹H de estos ligandos (Figuras 5-7, 5-8, 5-9 y 5-10) podemos destacar la aparición de las siguientes señales:

1) Un singlete correspondiente al protón del grupo NH hidrazídico (H₁) a campo bajo, entre 10-11 ppm.

2) La señal del protón del grupo NH tioamídico (H₂) aparece más desapantallada dependiendo su valor del sustituyente R terminal. Así, cuando R= Me, se observa un cuadruplete a 8.55 ppm; para R= Ph, PhOMe y PhN, la señal aparece a campo más bajo, siendo mayor el desapantallamiento cuanto mayor sea el poder atractor de carga del grupo R, siguiendo el orden PhN> Ph> PhOMe.

¹⁰ E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2ª. Ed. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 1998.

3) Entre 8.5 y 7.4 ppm se agrupan las señales correspondientes a los protones aromáticos del espaciador que aparecen como singlete (H₃), doblete y triplete.

4) En cuanto a las señales de los protones de los anillos aromáticos de los grupos R terminales, éstas aparecen como: doblete (H₅), multiplete (H₇) y triplete (H₈) a 7.52, 7.34 y 7.20 ppm respectivamente cuando R= Ph; dos dobletes a 7.34 (H₆) y 6.90 ppm (H₇) para R= PhOMe, mientras que si R= PhN se observan, además, dos dobletes a 8.15 (H₄) y 7.98 ppm (H₆).

5) A campo alto se observan las señales de los grupos metilo del sustituyente metoxifenilo (H₈) del ligando H₂DABPhOMe. Los protones de los grupos metilo de las ramas tiosemicarbazona del ligando H₂DABMe (H₆) se acoplan con el protón del grupo NH tioamídico dando lugar a un doblete que aparece a 3.04 ppm.

6) La señal de los metilos imínicos aparece para todos los ligandos como un singlete en torno a 2.30 ppm.

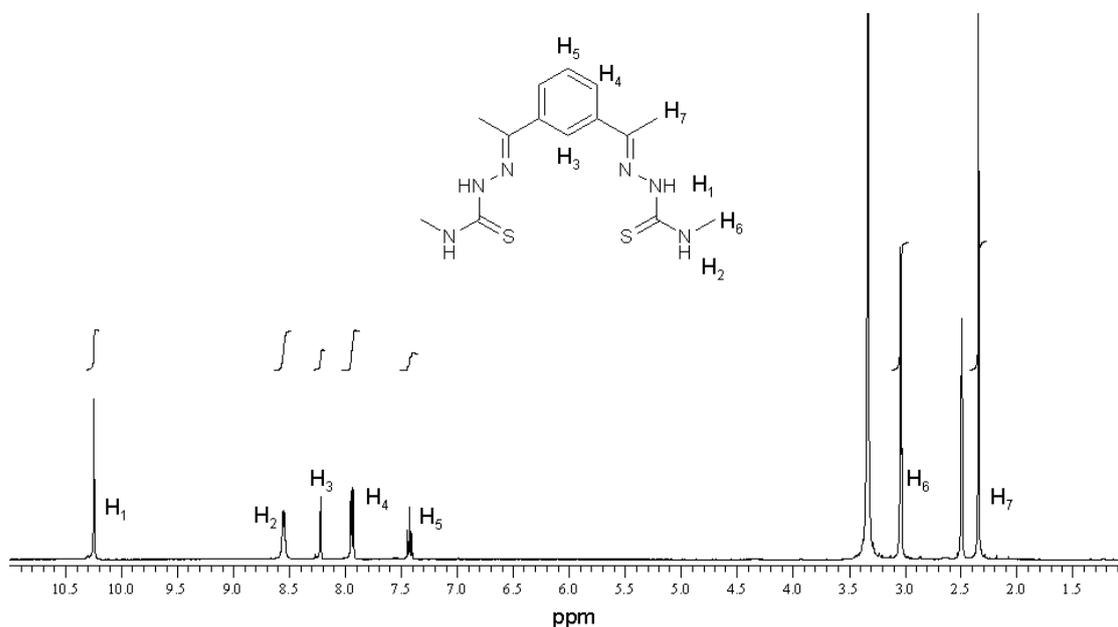


Figura 5-7. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆) del ligando H₂DABMe.

RMN de ¹H [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.24 (s, 2H, H₁), 8.55 (c, 2H, H₂, J= 4.4 Hz), 8.22 (s, 1H, H₃), 7.94 (d, 2H, H₄, J= 7.9 Hz), 7.42 (t, 1H, H₅, J= 7.9 Hz), 3.04 (d, 6H, H₆, J=4.4 Hz), 2.34 (s, 6H, H₇).

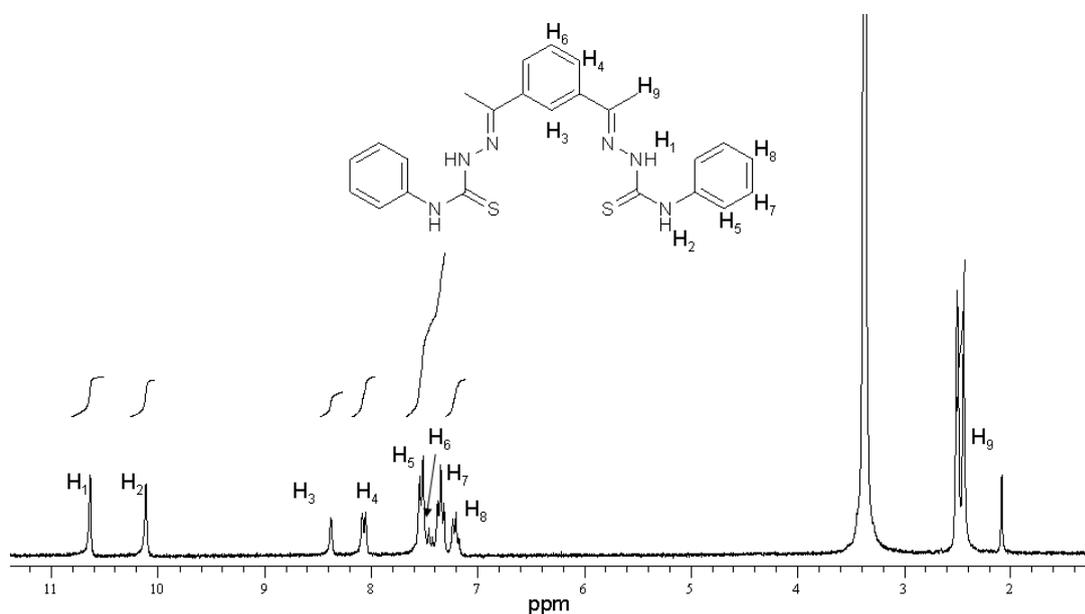


Figura 5-8. Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6) del ligando H_2DABPh .

RMN de ^1H [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 10.63 (s, 2H, H_1), 10.11 (s, 2H, H_2), 8.37 (s, 1H, H_3), 8.06 (d, 2H, H_4 , $J = 8.4$ Hz), 7.52 (d, 4H, H_5 , $J = 7.7$ Hz), 7.45 (t, 1H, H_6 , $J = 8.4$ Hz), 7.34 (m, 4H, H_7 , $J = 7.7, 6.6$ Hz), 7.20 (t, 2H, H_8 , $J = 6.6$ Hz), 2.43 (s, 6H, H_9).

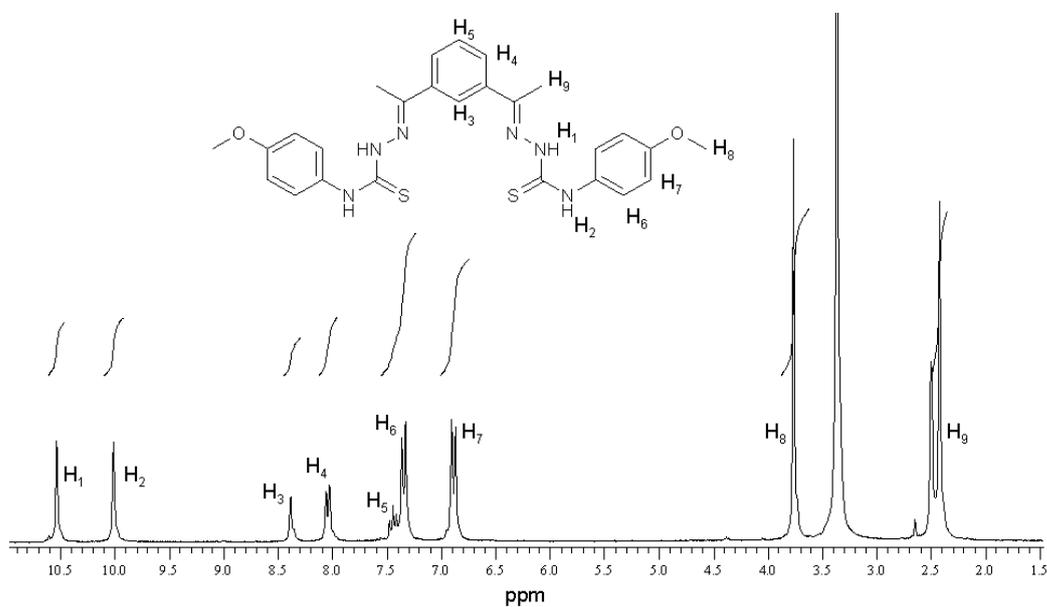


Figura 5-9. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6) del ligando $\text{H}_2\text{DABPhOMe}$.

RMN de ¹H [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.53 (s, 2H, H₁), 10.01 (s, 2H, H₂), 8.38 (s, 1H, H₃), 8.03 (d, 2H, H₄, J=7.7 Hz), 7.44 (t, 1H, H₅, J=7.7 Hz), 7.34 (d, 4H, H₆, J=8.8 Hz), 6.90 (d, 4H₇, J=8.8 Hz), 3.77 (s, 6H, H₈), 2.42 (s, 6H, H₉).

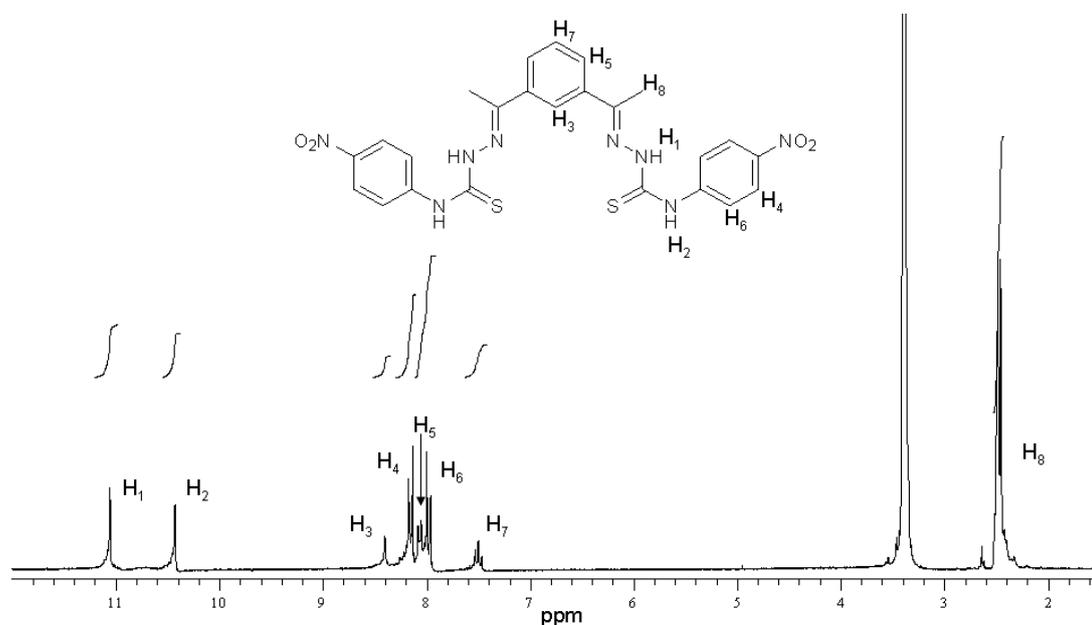


Figura 5-10. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆) del ligando H₂DABPhN.

RMN de ¹H [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 11.05 (s, 2H, H₁), 10.43 (s, 2H, H₂), 8.40 (s, 1H, H₃), 8.15 (d, 4H, H₄, J= 9.0 Hz), 8.06 (d, 2H, H₅, J= 7.8 Hz), 7.98 (d, 4H, H₆, J= 9.0 Hz), 7.50 (t, 1H, H₇, J= 7.8 Hz), 2.46 (s, 6H, H₈).

5.1.2.5.2. RMN de ¹³C/DEPT

En cuanto a los espectros de RMN de ¹³C/DEPT de estos ligandos (Figuras 5-11, 5-12, 5-13 y 5-14) podemos destacar:

- 1) La señal de los carbonos tioamídicos aparece alrededor de 175 ppm.
- 2) La presencia de la señal de los carbonos imínicos en torno a 150 ppm pone de manifiesto la formación del enlace imínico y, por tanto, la obtención de los ligandos.
- 3) Entre 157 y 113 ppm se encuentran las señales de los carbonos aromáticos, tanto del espaciador como de los grupos R terminales.
- 4) La señal de los metilos terminales del ligando H₂DABMe se observan a 31 ppm.

5) Las correspondientes a los carbonos imínicos aparecen a campo más alto, en torno a 15 ppm.

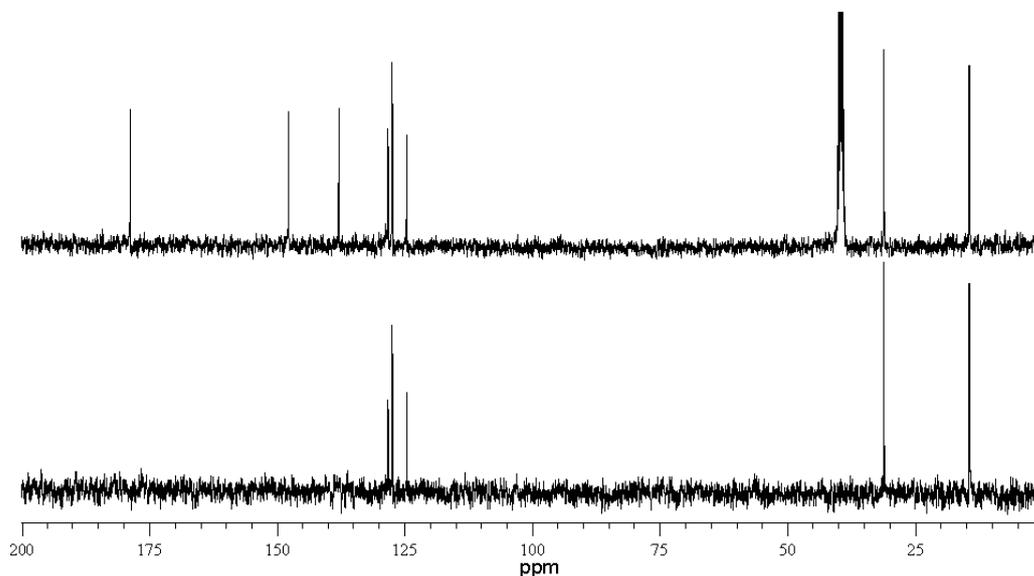


Figura 5-11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) de H_2DABMe .

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 178.68 (C=S), 147.67 (C=N), 137.87 (C_{ar}), 128.23 (CH_{ar}), 127.39 (CH_{ar}), 124.54 (CH_{ar}), 31.09 (CH_3), 14.37 (CH_3).

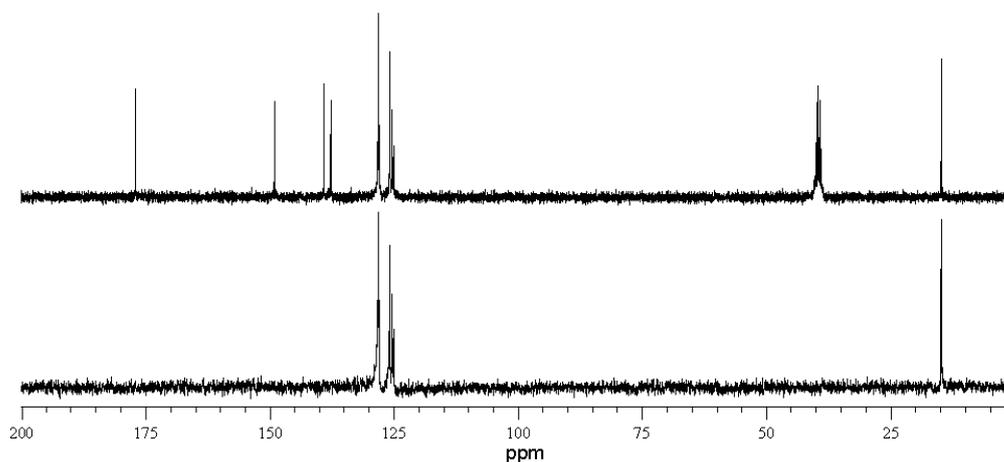


Figura 5-12. Espectro de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) del ligando H_2DABPh .

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 177.04 (C=S), 149.04 (C=N), 139.12 (C_{ar}), 137.69 (C_{ar}), 128.30 (CH_{ar}), 128.07 (CH_{ar}), 127.92 (CH_{ar}), 125.78 (CH_{ar}), 125.34 (CH_{ar}), 125.03 (CH_{ar}), 14.79 (CH_3).

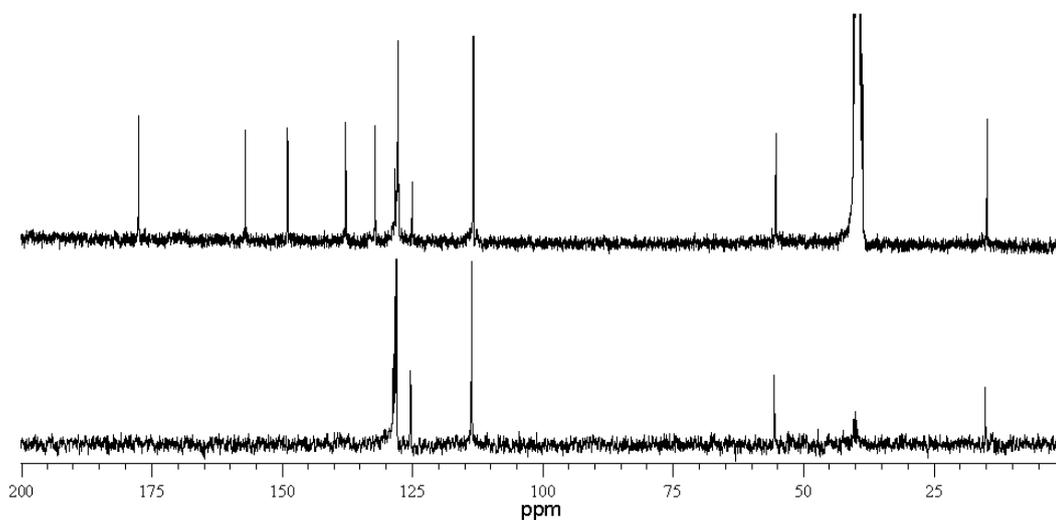


Figura 5-13. Espectro de RMN de ¹³C/DEPT (DMSO-d₆) del ligando H₂DABPhOMe.

RMN de ¹³C/ DEPT (DMSO-d₆, ppm): 177.45 (C=S), 156.96 (C_{ar}), 148.83 (C=N), 137.72 (C_{ar}), 132.13 (C_{ar}), 127.65 (CH_{ar}), 125.71 (CH_{ar}), 113.26 (CH_{ar}), 55.22 (OCH₃), 14.76 (CH₃).

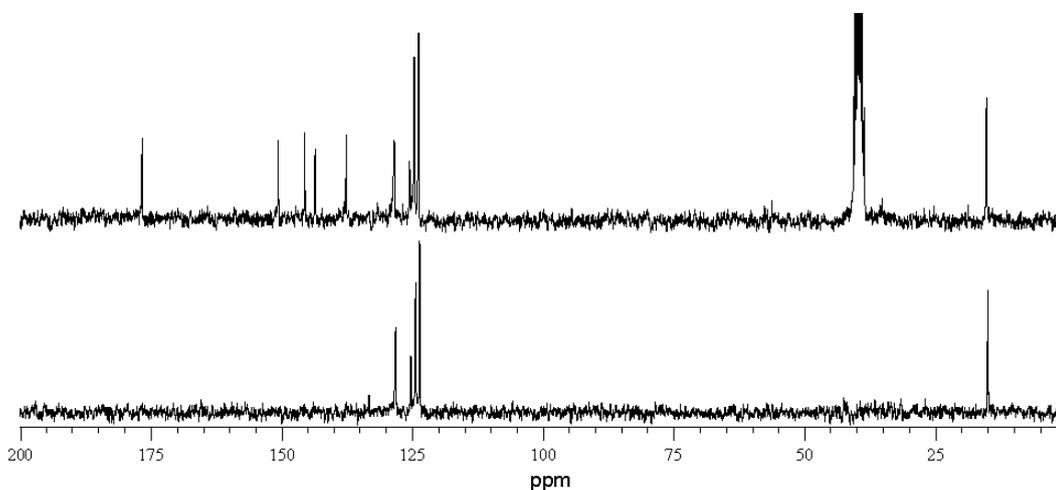


Figura 5-14. Espectro RMN de ¹³C/DEPT (DMSO-d₆) del ligando H₂DABPhN.

RMN de ¹³C/ DEPT (DMSO-d₆, ppm): 176.67 (C=S), 150.61 (C=N), 145.55 (C_{ar}), 143.58 (C_{ar}), 137.66 (C_{ar}), 128.43 (CH_{ar}), 125.50 (CH_{ar}), 124.64 (CH_{ar}), 123.80 (CH_{ar}), 15.23 (CH₃).

5.2. Síntesis y caracterización de los complejos

Los complejos neutros derivados de la serie de ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) se prepararon mediante síntesis electroquímica. Una vez aislados, éstos fueron caracterizados mediante diversas técnicas que nos han permitido verificar su obtención.

5.2.1. Síntesis de los complejos

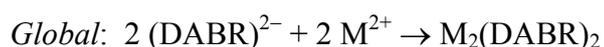
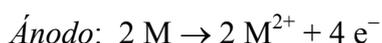
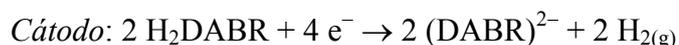
Los complejos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I)/Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) y Pb(II) se prepararon mediante síntesis electroquímica, siguiendo el procedimiento ya explicado en el **Capítulo 3 (apartado 3.2.3)**. Todos los complejos metálicos, excepto los derivados de Mn(II), Fe(II) y Sn(II), se aislaron con elevada pureza y alto rendimiento.

Debido a que estos ligandos presentan una solubilidad moderada en acetonitrilo, antes de comenzar la síntesis se disolvió el ligando en este disolvente con un ligero calentamiento. Se trabajó con una intensidad de corriente de 10 mA y valores de potencial entre 18 y 23 V, burbujeando continuamente N₂ durante el tiempo de síntesis. En las Tablas 5-9, 5-10, 5-11 y 5-12 se recogen las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de los diferentes complejos. A continuación se describe, a modo de ejemplo, la síntesis de Cd₂(DABPh)₂·2H₂O.

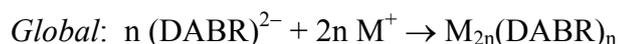
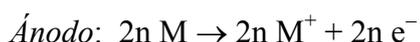
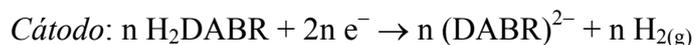
Cd₂(DABPh)₂·2H₂O: A una disolución de H₂DABPh (0.1 g, 0.2 mmoles) en acetonitrilo (80 mL) se añadió una pequeña cantidad de perclorato de tetraetilamonio como electrolito conductor. Esta mezcla fue electrolizada a 10 mA y 22 V durante una hora y diez minutos. La celda electroquímica se puede esquematizar como Pt(-) | H₂DABPh + CH₃CN | Cd(+). El sólido amarillo obtenido se filtró, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.17 g (73%).

Las eficiencias electrónicas de las celdas para los complejos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) poseen valores próximos a 0.5 mol·F⁻¹, por lo que

para su formación podríamos proponer un mecanismo en el que se ponen en juego dos electrones por cada átomo metálico:



En los complejos de Cu(I) y Ag(I) el valor de la eficiencia calculada está próximo a 1 mol·F⁻¹. En este caso, podríamos proponer el siguiente mecanismo, en el que está implicado un e⁻ por cada átomo metálico:



5.2.2. Caracterización de los complejos

La caracterización de los complejos se ha llevado a cabo mediante técnicas tanto en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia IR, medidas magnéticas y difracción de rayos X de monocristal en los casos en los que ha sido posible) como en disolución (espectrometría de masas, medidas de conductividad molar y RMN de ¹H). También se realizaron estudios de RMN de ¹⁰⁹Ag, ¹¹³Cd y ²⁰⁷Pb para los complejos de Ag(I), Cd(II) y Pb(II), respectivamente, las cuales serán discutidas en el **Capítulo 8**.

Las diferentes técnicas de caracterización han confirmado la formación de todos los complejos, a excepción de los derivados de Mn(II), Fe(II) y Sn(II). El hecho de que no hayamos sido capaces de obtener estos complejos con ninguno de estos ligandos podría ser atribuido a la ausencia de átomo donador en el espaciador, puesto que ligandos análogos derivados de 2,6-diacetilpiridina sí son capaces de estabilizar estos iones metálicos.²

Además, se han realizado estudios cinéticos de las reacciones de oxidación intramolecular catalizadas por el complejo de Cu(I) derivado del ligando H₂DABMe, que pudo ser aislado cuando su síntesis fue llevada a cabo bajo atmósfera inerte.

5.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los complejos derivados de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) son sólidos de aspecto pulverulento, de colores variados y estables en condiciones normales. Estos complejos resultaron ser, en general, menos solubles que los ligandos de los que derivan. En las Tablas 5-9, 5-10, 5-11 y 5-12 se recogen las características de estos complejos. Para la proposición de fórmulas estequiométricas para los complejos derivados de los ligandos H₂DABR nos hemos basado en los resultados previos obtenidos por nuestro grupo de investigación.^{2,4} Los datos analíticos para los complejos derivados de los ligandos H₂DABMe (Tabla 5-13), H₂DABPh (Tabla 5-14), H₂DABPhOMe (Tabla 5-15) y H₂DABPhN (Tabla 5-16) nos permiten proponer fórmulas estequiométricas del tipo [M₂L₂] para los complejos de cobalto(II), níquel(II), cinc(II), cadmio(II) y plomo(II). Esta formulación ha sido posteriormente apoyada por otras técnicas de caracterización, las cuales confirmaron que el ligando se encuentra bidesprotonado y los iones metálicos en estado de oxidación +2.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co ₂ (DABMe) ₂ ·H ₂ O	Co ₂ C ₂₈ H ₃₈ N ₁₂ S ₄ O	804.8	Verde	17	0.5	95
Ni ₂ (DABMe) ₂ ·4H ₂ O	Ni ₂ C ₂₈ H ₄₄ N ₁₂ S ₄ O ₄	858.4	Naranja	17	0.5	92
[Cu ₂ ^{II} (DABMe')(OH)]	Cu ₂ C ₁₄ H ₁₈ N ₆ S ₂ O ₂	493.5	Verde	22	0.4	83
[Cu ₆ ^I (DABMe) ₃]·2CH ₃ CN	Cu ₆ C ₄₆ H ₆₀ N ₂₀ S ₆	1466.8	Amarillo	16	0.9	60
Ag ₄ (DABMe) ₂	Ag ₄ C ₂₈ H ₃₆ N ₁₂ S ₄	1100.4	Amarillo	19	0.8	80
Zn ₂ (DABMe) ₂	Zn ₂ C ₂₈ H ₃₆ N ₁₂ S ₄	798.7	Blanco	21	0.4	70
Cd ₂ (DABMe) ₂	Cd ₂ C ₂₈ H ₃₆ N ₁₂ S ₄	893.8	Blanco	21	0.5	81
Pb ₂ (DABMe) ₂ ·3H ₂ O	Pb ₂ C ₂₈ H ₄₂ N ₁₂ S ₄ O ₃	1137.4	Amarillo	16	0.6	75

Tabla 5-9. Características y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 36 min) de los complejos derivados de H₂DABMe.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	Co ₂ C ₄₈ H ₄₈ N ₁₂ S ₄ O ₂	1071.1	Verde	19	0.6	78
Ni ₂ (DABPh) ₂ ·H ₂ O	Ni ₂ C ₄₈ H ₄₆ N ₁₂ S ₄ O	1052.6	Naranja	19	0.5	86
[Cu ₂ ^{II} (DABPh')(OH)]	Cu ₂ C ₂₄ H ₂₂ N ₆ S ₂ O ₂	617.7	Verde	21	0.4	83
Ag ₄ (DABPh) ₂	Ag ₄ C ₄₈ H ₄₄ N ₁₂ S ₄	1348.7	Amarillo	17	0.9	94
Zn ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	Zn ₂ C ₄₈ H ₄₄ N ₁₂ S ₄ O ₂	1080.0	Amarillo	22	0.4	69
Cd ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	Cd ₂ C ₄₈ H ₄₄ N ₁₂ S ₄ O ₂	1174.0	Amarillo	18	0.5	73
Pb ₂ (DABPh) ₂ ·4H ₂ O	Pb ₂ C ₄₈ H ₅₂ N ₁₂ S ₄ O ₄	1403.7	Naranja	21	0.6	60

Tabla 5-10. Características y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 10 min) de los complejos derivados de H₂DABPh.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	Co ₂ C ₅₂ H ₆₀ N ₁₂ S ₄ O ₈	1227.2	Verde	19	0.4	76
Ni ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	Ni ₂ C ₅₂ H ₆₀ N ₁₂ S ₄ O ₈	1226.8	Naranja	18	0.5	91
[Cu ₂ ^{II} (DABPhOMe')(OH)]	Cu ₂ C ₂₆ H ₂₆ N ₆ S ₂ O ₄	677.7	Verde	21	0.5	86
Ag ₄ (DABPhOMe) ₂	Ag ₄ C ₅₂ H ₅₂ N ₁₂ S ₄ O ₄	1468.8	Amarillo	23	1.0	95
Zn ₂ (DABPhOMe) ₂ ·2H ₂ O	Zn ₂ C ₅₂ H ₅₆ N ₁₂ S ₄ O ₆	1204.2	Amarillo	22	0.4	76
Cd ₂ (DABPhOMe) ₂	Cd ₂ C ₅₂ H ₅₂ N ₁₂ S ₄ O ₄	1262.1	Amarillo	22	0.5	87
Pb ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4.5H ₂ O	Pb ₂ C ₅₂ H ₆₁ N ₁₂ S ₄ O _{8.5}	1532.8	Naranja	21	0.6	98

Tabla 5-11. Características y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 2 min) de los complejos derivados de H₂DABPhOMe.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	Co ₂ C ₄₈ H ₅₀ N ₁₆ S ₄ O ₁₃	1305.1	Verde	18	0.6	82
Ni ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	Ni ₂ C ₄₈ H ₅₀ N ₁₆ S ₄ O ₁₃	1304.7	Naranja	20	0.5	79
[Cu ₂ ^{II} (DABPhN')(OH)]·H ₂ O	Cu ₂ C ₂₄ H ₂₂ N ₈ S ₂ O ₇	725.7	Verde	19	0.6	88
Ag ₄ (DABPhN) ₂	Ag ₄ C ₄₈ H ₄₀ N ₁₆ S ₄ O ₈	1528.7	Amarillo	21	1.0	92
Zn ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	Zn ₂ C ₄₈ H ₄₆ N ₁₆ S ₄ O ₁₁	1282.1	Amarillo	18	0.4	73
Cd ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	Cd ₂ C ₄₈ H ₄₆ N ₁₆ S ₄ O ₁₁	1376.1	Amarillo	21	0.5	76
Pb ₂ (DABPhN) ₂ ·4H ₂ O	Pb ₂ C ₄₈ H ₄₈ N ₁₆ S ₄ O ₁₂	1583.7	Naranja	20	0.6	95

Tabla 5-12. Características y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 58 min) de los complejos derivados de H₂DABPhN.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co ₂ (DABMe) ₂ ·H ₂ O	41.2 (41.7)	4.8 (4.8)	20.0 (20.9)	15.2 (15.9)
Ni ₂ (DABMe) ₂ ·4H ₂ O	38.8 (39.1)	4.9 (5.2)	19.6 (19.7)	13.8 (14.5)
[Cu ₂ ^{II} (DABMe')(OH)]	34.3 (34.0)	4.0 (3.7)	17.5 (17.0)	13.3 (13.0)
[Cu ₆ ^I (DABMe) ₃]·2CH ₃ CN	37.6 (37.7)	4.3 (4.1)	19.1 (19.1)	13.5 (13.1)
Ag ₄ (DABMe) ₂	30.6 (30.6)	3.3 (3.4)	15.3 (15.4)	11.7 (11.6)
Zn ₂ (DABMe) ₂	42.0 (42.1)	4.4 (4.5)	21.0 (21.0)	16.3 (16.0)
Cd ₂ (DABMe) ₂	37.2 (37.5)	4.0 (4.4)	18.6 (18.7)	14.2 (14.2)
Pb ₂ (DABMe) ₂ ·3H ₂ O	29.0 (29.6)	4.1 (3.7)	14.4 (14.8)	10.8 (11.3)

Experimental (Teórico)

Tabla 5-13. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H₂DABMe.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	53.9 (53.8)	4.2 (4.5)	16.2 (15.7)	12.0 (12.0)
Ni ₂ (DABPh) ₂ ·H ₂ O	54.6 (54.8)	4.3 (4.4)	16.2 (16.0)	12.4 (12.2)
[Cu ₂ ^{II} (DABPh')(OH)]	46.8 (46.6)	3.6 (3.6)	14.0 (13.6)	11.0 (10.4)
Ag ₄ (DABPh) ₂	42.2 (42.7)	3.4 (3.3)	12.8 (12.5)	10.1 (9.5)
Zn ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	53.2 (53.4)	4.1 (4.1)	15.2 (15.6)	11.6 (11.9)
Cd ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	49.0 (49.1)	3.8 (3.8)	13.9 (14.3)	11.2 (10.9)
Pb ₂ (DABPh) ₂ ·4H ₂ O	40.6 (41.1)	3.8 (3.7)	11.6 (12.0)	8.7 (9.1)

Experimental (Teórico)

Tabla 5-14. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H₂DABPh.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	50.1 (50.9)	4.8 (4.9)	13.5 (13.7)	10.1 (10.5)
Ni ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	50.2 (50.9)	4.7 (4.9)	13.3 (13.7)	10.2 (10.7)
[Cu ₂ ^{II} (DABPhOMe')(OH)]	46.2 (46.0)	4.0 (3.8)	12.5 (12.4)	9.5 (9.4)
Ag ₄ (DABPhOMe) ₂	42.5 (42.5)	3.6 (3.5)	11.5 (11.4)	8.8 (8.7)
Zn ₂ (DABPhOMe) ₂ ·2H ₂ O	51.5 (51.9)	4.3 (4.7)	14.4 (14.0)	10.4 (10.7)
Cd ₂ (DABPhOMe) ₂	48.9 (49.5)	3.7 (4.2)	13.2 (13.3)	9.6 (10.2)
Pb ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4.5H ₂ O	40.9 (41.3)	4.2 (4.0)	12.0 (11.0)	9.1 (8.4)

Experimental (Teórico)

Tabla 5-15. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H₂DABPhOMe.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	42.3 (42.4)	3.5 (4.1)	16.4 (16.5)	8.8 (9.4)
Ni ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	41.3 (41.3)	3.6 (4.3)	16.2 (16.1)	9.4 (9.2)
[Cu ₂ ^{II} (DABPhN')(OH)]·H ₂ O	39.5 (39.7)	3.1 (3.2)	15.2 (15.4)	8.7 (8.8)
Ag ₄ (DABPhN) ₂	38.4 (37.7)	2.9 (2.6)	15.5 (14.7)	9.1 (8.4)
Zn ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	42.3 (43.1)	3.5 (3.9)	17.0 (16.8)	10.3 (9.6)
Cd ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	41.3 (41.9)	3.2 (3.4)	15.8 (16.3)	8.8 (9.3)
Pb ₂ (DABPhN) ₂ ·4H ₂ O	27.9 (29.0)	4.0 (3.4)	13.2 (13.5)	8.4 (7.7)

Experimental (Teórico)

Tabla 5-16. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H₂DABPhN.

En el caso de los complejos de plata los datos analíticos son concordantes con estequiometrías [Ag₄L₂], y por lo tanto con la formación de complejos tetranucleares de Ag(I). Por recristalización del complejo Ag₄(DABMe)₂ se ha obtenido un nuevo complejo dinuclear de plata, [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O, que incorpora un grupo sulfato y que será discutido en el apartado **5.2.2.4.4**. La estequiometría encontrada para los complejos de cobre depende de las condiciones de reacción. Cuando la síntesis de los complejos se llevó a cabo en un sistema abierto o bien bajo atmósfera de N₂(g), la estequiometría encontrada ha sido [Cu₂^{II}L'(OH)], siendo L' un nuevo ligando potencialmente trianiónico, formado tras un proceso de hidroxilación del ligando de partida (ver apartado **5.2.2.4.5**). Cuando esta síntesis se realizó en un sistema cerrado bajo atmósfera inerte de Ar(g) se obtuvo el complejo de Cu(I) [Cu₆^I(DABMe)₃]·2CH₃CN, con estequiometría [Cu₂^IL]_n, en el caso del ligando H₂DABMe. Hasta el momento no ha podido ser aislado el complejo de Cu(I) con el resto de los ligandos.

Además, muchos de los complejos se encuentran solvatados o coordinados por moléculas de agua o acetonitrilo.

5.2.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los complejos se realizaron utilizando pastillas de KBr. En las tablas que se muestran a continuación se recogen las bandas de vibración más significativas de los complejos derivados de los ligandos H₂DABMe (Tabla 5-17),

H₂DABPh (Tabla 5-18), H₂DABPhOMe (Tabla 5-19) y H₂DABPhN (Tabla 5-20), así como las de los ligandos libres, con el objetivo de realizar un estudio comparado. En la Figura 5-15 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del complejo Zn(DABPhN)·3H₂O, mientras que en la Figura 5-16 se recogen el espectro correspondiente al complejo [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)], en el que se ha producido la hidroxilación del ligando.

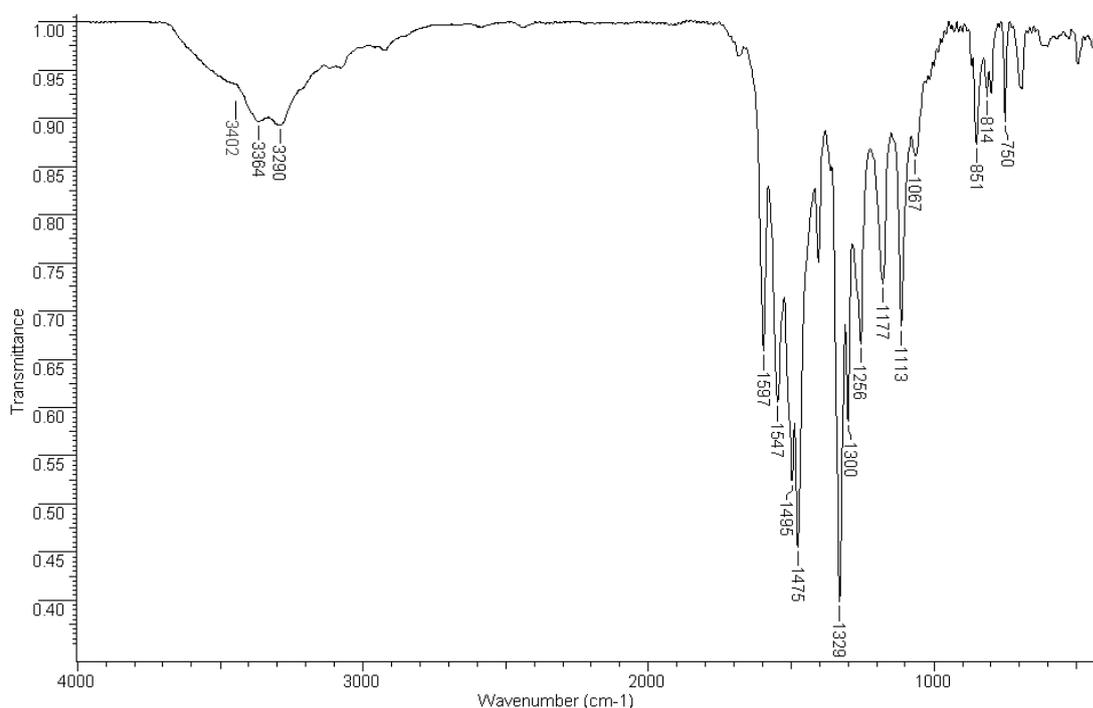


Figura 5-15. Espectro de IR (cm⁻¹) del complejo Zn₂(DABPhN)₂·3H₂O.

La coordinación de los ligandos a los diferentes iones metálicos da lugar a un desplazamiento de las bandas de vibración, así como a variaciones en su intensidad en comparación con las de los ligandos libres. La desaparición de algunas de las bandas debidas a los modos de vibración $\nu(\text{NH})$ podría estar relacionado con la desprotonación de los grupos hidrazídicos en los ligandos y con la actuación de éstos como bidesprotonados en los complejos.

Las bandas $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$ experimentan, en general, una disminución del número de onda como consecuencia de la coordinación de los átomos de nitrógeno imínicos a los

iones metálicos, para los complejos derivados de H₂DABPh, H₂DABPhOMe y H₂DABPhN. En el caso de los complejos derivados de H₂DABMe se observa que en aquellos derivados de los iones Co(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II), Ag(I) y Cd(II) se produce un aumento en el número de onda, mientras que en los complejos de Zn(II) y Pb(II) tiene lugar una disminución.

Las bandas correspondientes al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ se desplazan, de modo general, a números de onda menores como consecuencia de la deslocalización de carga que se produce tras la coordinación del ligando a los centros metálicos a través del átomo de azufre. En algunos casos como en los complejos de cinc y plata derivados de H₂DABMe y los de cinc, cadmio y plomo, derivados de H₂DABPh, la banda centrada en torno a 1100 cm⁻¹ se desplaza a números de onda mayores. Lo mismo sucede con la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$ en el intervalo 800-750 cm⁻¹, que se desplaza a números de onda menores con la excepción de los complejos derivados de H₂DABMe, en los que se desplaza a números de onda ligeramente mayores. La banda del modo de vibración $\nu(\text{N}-\text{N})$ experimenta en casi todos los casos un aumento en el número de onda debido al aumento del carácter doble del enlace N-N al coordinarse los ligandos a los centros metálicos.

Complejo	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
H ₂ DABMe	3379 m, 3342 m, 3263 m	1596 d, 1545 f, 1501 f, 1484 f	1113 m, 797 d	1047 m
Co ₂ (DABMe) ₂ ·H ₂ O	3426 d/3369 d	1589 d, 1547 d, 1491 f	1097 d, 797 d	1049 d
Ni ₂ (DABMe) ₂ ·4H ₂ O	3429 d/3360 d	1551 m, 1526 f	1099 d, 797 d	1043 d
[Cu ₂ ^{II} (DABMe')(OH)]	3437 d/3371 m	1581 d, 1554 f, 1533 f, 1500 mf	1105 d, 795 d	1059 d
Cu ₆ ^I (DABMe) ₃ ·2CH ₃ CN	-/3299 m	1627 f, 1588 f, 1515 m	1084 f, 806 f	1053 m
Ag ₄ (DABMe) ₂	-/3365 d	1562 d, 1514 f	1119 d, 791 d	1047 d
Zn ₂ (DABMe) ₂	-/3373 d	1543 d, 1491 f,	1119 d, 795 d	1053 d
Cd ₂ (DABMe) ₂	-/3339 m, 3304 m	1554 d, 1497 f, 1483 f	1101 d, 802 d	1055 d
Pb ₂ (DABMe) ₂ ·3H ₂ O	3417 m/3360 m	1597 d, 1527 f, 1499 f,	1099 d, 797 d	1049 m

Tabla 5-17. Principales bandas IR (cm⁻¹) del ligando H₂DABMe y de sus complejos derivados.

Capítulo 5

Compuesto	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
H ₂ DABPh	3281 d, 3215 d	1595 d, 1543 f, 1497 m, 1479 m	1112 d, 752 d	1028 d
Co ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	3402 d/3305 d	1599 m, 1530 f, 1494 f	1113 d, 752 d	1055 d
Ni ₂ (DABPh) ₂ ·H ₂ O	3400 d/3309 d	1597 d, 1537 m, 1506 f, 1480 m	1109 d, 752 d	1047 d
[Cu ₂ ^{II} (DABPh')(OH)]	3457 d/3300 d	1601 d, 1530 m, 1497 f	1114 d, 750 d	1059 m
Ag ₄ (DABPh) ₂	3382 d	1595 m, 1531 f, 1495 f	1108 d, 750 m	1053 d
Zn ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	3395 d/3312 d	1597 d, 1529 f, 1493 f	1120 m, 753 d	1032 d
Cd ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	3426 d/3305d	1597 m, 1527 f, 1495 f, 1480 f	1117 m, 753 d	1032 d
Pb ₂ (DABPh) ₂ ·4H ₂ O	3409 d/3280 d	1595 d, 1523 m, 1494 f, 1430 f	1116 d, 750 d	1061 m

Tabla 5-18. Principales bandas IR (cm⁻¹) del ligando H₂DABPh y de sus complejos derivados.

Compuesto	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
H ₂ DABPhOMe	3307 d, 3242 d	1595 d, 1544 f, 1521 f, 1477 m	1111 m, 800 d	1030 m
Co ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	3417 d/-	1593 d, 1509 f, 1483 m	1110 d, 798 d	1034 m
Ni ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	3411 m/3397 m	1601 d, 1510 f	1115 d, 800 d	1036 d
[Cu ₂ ^{II} (DABPhOMe)(OH)]	3398 d/3317 d	1593 d, 1508 f	1111 d, 798 d	1034 m
Ag ₄ (DABPhOMe) ₂	-/3385 d	1591 m, 1508 f	1109 d, 798 d	1036 m
Zn ₂ (DABPhOMe) ₂ ·2H ₂ O	3436 d/3397 d	1593 d, 1509 f, 1477 f	1110 m, 797 d	1034 m
Cd ₂ (DABPhOMe) ₂	-/3397 d	1591 d, 1509 f, 1474 f	1113 m, 797 d	1034 d
Pb ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4.5H ₂ O	3392 d/ 3272 d	1591 d, 1556 d, 1508 f, 1478 f	1115 d, 808 d	1034 d

Tabla 5-19. Principales bandas de vibración (cm⁻¹) de los complejos derivados de H₂DABPhOMe.

Además, para muchos de estos complejos se observa una banda ancha en la región de 3400 cm⁻¹ correspondiente a moléculas de agua de solvatación o bien de coordinación. En el caso de los complejos [Cu₂^{II}(DABR')(OH)] se observa una banda $\nu(\text{OH})$ como consecuencia de la incorporación de un grupo -OH en su estructura, lo que será explicado en el apartado **5.2.2.4.5** para el complejo [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)]. Las bandas correspondientes a los grupos fenolato se solapan con otras bandas de los ligandos en el intervalo 1600-1250 cm⁻¹.¹¹

11 J. W. Pyrz, K. D. Karlin, T. N. Sorrell, G. C. Vogel, L. Que, Jr, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 4581.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

Compuesto	v(OH)/v(NH)	v(C=N + C-N)	v(NO ₂)	v(C=S)	v(N-N)
H ₂ DABPhN	-/3283 d, 3198 d	1597 d, 1546 f, 1504 m, 1477m	1334 f	1113 d, 852 m	1059 d
Co ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	3417 d/3303 d	1597 m, 1546 m, 1497 f, 1479 f	1329	1113 m, 851 d	1057 d
Ni ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	3411 m/ 3373 m, 3287 d	1599 m, 1546 f, 1503 f, 1477 m	1332 f	1112 d, 851 d	1063 d
[Cu ₂ ^{II} (DABPhN')(OH)]·H ₂ O	3398 d/ 3364 d, 3290 d	1597 m, 1547 m, 1495 f, 1475 f	1329 f	1113 m, 851 d	1057 d
Ag ₄ (DABPhN) ₂	-/3289 d	1597 m, 1544 m, 1499 f, 1479m	1329 f	1112 m, 851 d	1056 d
Zn ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	3402 h/ 3364 d, 3290 d	1597 m, 1547 m, 1495 f, 1475 f	1329 f	1113 m, 851 d	1067 d
Cd ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	3405 d/ 3367 d	1597 m,1544 m, 1495 f, 1472 f	1328 f	1113 m, 848 d	1062 d
Pb ₂ (DABPhN) ₂ ·4H ₂ O	3395 d/ 3378 d, 3327 d	1597 m, 1536 m, 1495 f,1479 f	1326 f	1111 m, 845 d	1061 d

Tabla 5-20. Principales bandas de vibración (cm⁻¹) de los complejos derivados de H₂DABPhN.

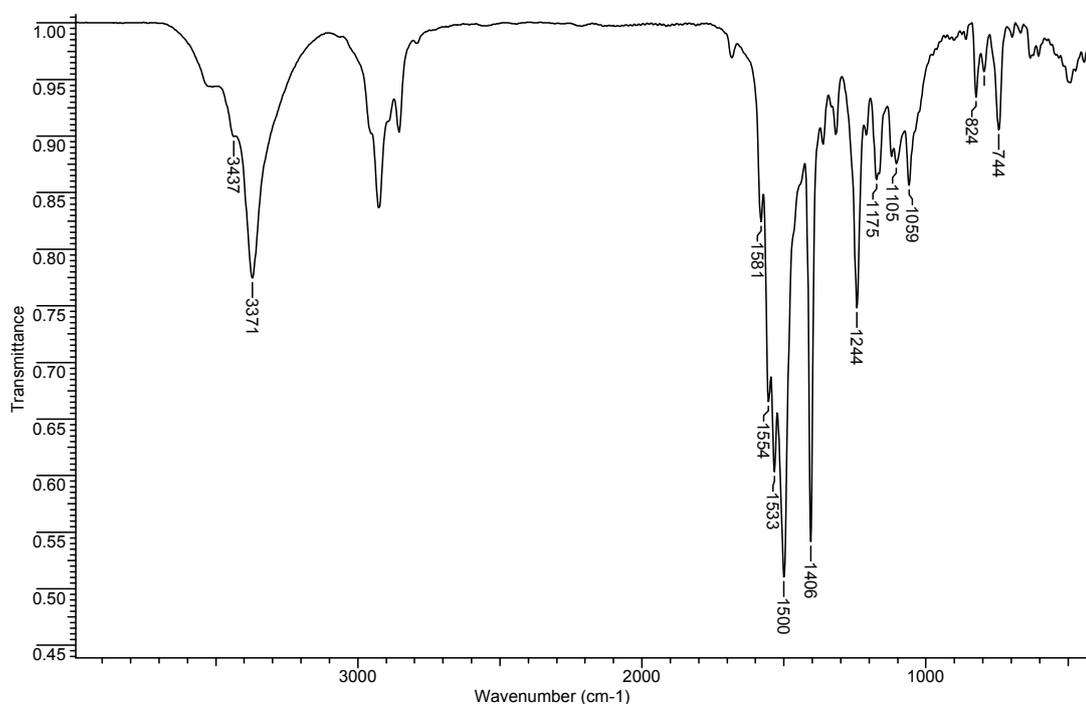


Figura 5-16. Espectro de IR (cm⁻¹) del complejo [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)].

5.2.2.3. Medidas magnéticas

Los valores de los momentos magnéticos medidos a temperatura ambiente para los complejos metálicos paramagnéticos derivados de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) se recogen en la Tabla 5-21. Los complejos presentan valores de momentos magnéticos habituales en sistemas paramagnéticos de alto espín con los iones metálicos en estado de oxidación +2 en un entorno tetraédrico.¹² Los valores obtenidos para los complejos de Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) son concordantes con su naturaleza de sistemas diamagnéticos.

Complejo	μ (M.B.)	Complejo	μ (M.B.)
Co ₂ (DABMe) ₂ ·H ₂ O	4.2	Co ₂ (DABPh) ₂ ·2H ₂ O	4.2
Ni ₂ (DABMe) ₂ ·4H ₂ O	3.0	Ni ₂ (DABPh) ₂ ·H ₂ O	3.4
[Cu ₂ ^{II} (DABMe') ₂ (OH)]	1.8	[Cu ₂ ^{II} (DABPh') ₂ (OH)]	1.7
Co ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	4.1	Co ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	4.3
Ni ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	3.2	Ni ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	3.3
[Cu ₂ ^{II} (DABPhOMe) ₂ (OH)]	2.1	[Cu ₂ ^{II} (DABPhN') ₂ (OH)]·H ₂ O	2.0

Tabla 5-21. Valores de los momentos magnéticos de los complejos derivados de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

5.2.2.3.1. Estudios magnéticos a temperatura variable de [Cu₂^{II}(DABMe')₂(OH)]

Dada la singularidad del complejo [Cu₂^{II}(DABMe')₂(OH)], que ha podido ser resuelto cristalográficamente (apartado 5.2.2.4.5), se ha llevado a cabo un estudio de sus propiedades magnéticas a temperatura variable. Sobre la base de consideraciones magnético-estructurales¹³ y bibliografía sobre complejos con núcleos magnéticos estructuralmente similares,¹⁴ la caracterización magnética de [Cu₂^{II}(DABMe')₂(OH)] muestra evidencias de un comportamiento antiferromagnético con un fuerte acoplamiento entre los dos centros de Cu(II) (Figura 5-17). Este comportamiento es el que cabría esperar dado el valor de los ángulos Cu1-O3-Cu2 [100.02°] y Cu2-O26-Cu1 [102.35°], teniendo

12 O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.

13 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 1297.

14 a) C. J. O'Connor, D. Firmin, A. K. Pant, B. Ram Babu, E. D. Stevens, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 2300; b) Y. Nishida, H. Shimo, H. Maehara, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 1945.

en cuenta además la correlación propuesta por Hatfield y Hodgson, según la cual un mayor ángulo Cu-O-Cu da lugar a un mayor acoplamiento antiferromagnético.¹⁵

Hasta 50 K aproximadamente, el complejo está en un estado singlete. Por encima de esta temperatura el valor de χ comienza a aumentar, debido al incremento de la población del estado triplete excitado, pasando por un máximo ancheado alrededor de 290 K. Si se lleva a cabo un ajuste de los datos mediante la ecuación de Bleaney-Bowers ($\chi_A = Ng^2B^2/3kT[1+1/3 \cdot e^{J/kT}]^{-1} + N_a$) para dímeros de Cu(II) ($S = 1/2$) se obtiene un mejor valor de ajuste para $J = 300 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.99987$).

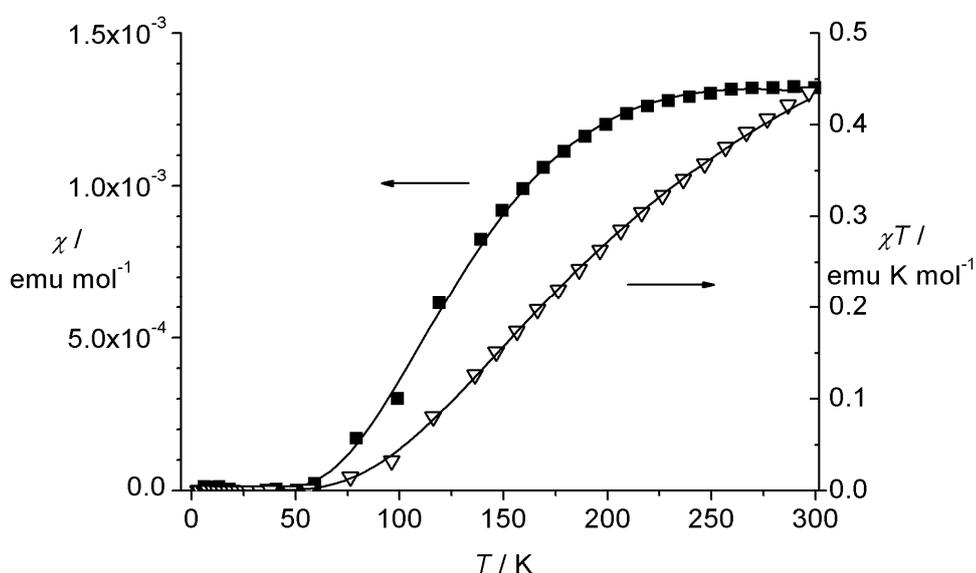


Figura 5-17. Dependencia de χ (eje izquierdo) y χT (eje derecho) frente a la T/K para el complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$.

15 a) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2107; b) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.*, **1975**, *19*, 173.

5.2.2.4. Difracción de Rayos X

5.2.2.4.1. Estructura cristalina de $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$, $[\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$, $[\text{Zn}_2(\text{DABPhOMe})_2]$ y $[\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2] \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

La evaporación lenta de las aguas madres procedentes de las síntesis de los complejos $\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2$ y $\text{Zn}_2(\text{DABPhOMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la recristalización en cloroformo y acetona de $\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, permitió obtener cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

	$[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$	$[\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$
Fórmula	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Zn}_2$	$\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Zn}_2$
Peso molecular	799.75	1286.75
Grupo espacial	Pbca	P-1
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclinico
Tamaño cristal /mm	0.21x 0.20 x 0.11	0.15 x 0.09 x 0.03
a/Å	14.582(2)	8.9266(2)
b/Å	15.501(2)	12.5924(3)
c/Å	16.291(2)	13.3789(3)
$\alpha/^\circ$	90	107.0830(10)
$\beta/^\circ$	90	104.0560(10)
$\gamma/^\circ$	90	99.2360(10)
Volumen/Å³	3682.3(9)	1350.20(5)
Z	4	2
D/g cm⁻³	1.442	1.582
Intervalo $\theta/^\circ$	2.5-21.6	1.75-28.29
Reflexiones medidas	28018	28152
Reflexiones únicas [R_{int}]	3166 [0.0484]	6659 [0.054]
μ/mm^{-1}	1.567	1.389
F(000)	1648	656
Residuos/e Å⁻³	1.013 y -0.830	0.572 y -0.777
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	0.0629 [0.1876]	0.0522 [0.1125]
Índices R [todos los datos]	0.0851 [0.2012]	0.1022 [0.1290]

Tabla 5-22. Principales datos cristalográficos de $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$ y $[\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$.

	[Zn ₂ (DABPhOMe) ₂]	[Zn ₂ (DABPhN) ₂] ₂ ·5(CH ₃) ₂ CO
Fórmula	C ₅₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₄ S ₄ Zn ₂	2(C ₄₈ H ₄₀ N ₁₆ O ₈ S ₄ Zn ₂)·5(C ₃ H ₆ O)
Peso molecular	1168.04	2746.43
Grupo espacial	P-1	P-1
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Tamaño cristal /mm	0.13 x 0.08 x 0.02	0.07 x 0.07 x 0.01
a/Å	8.9413(3)	11.1425(7)
b/Å	12.1646(4)	15.4703(10)
c/Å	13.6340(5)	18.6236(11)
α/°	65.614(2)	97.906(3)
β/°	76.570(2)	91.450(2)
γ/°	70.636(2)	107.563(2)
Volumen/Å³	1266.36	3024.0(3)
Z	2	1
D/g cm⁻³	1.532	1.508
Intervalo θ/°	2.6-26	2.3-17.9
Reflexiones medidas	18926	38469
Reflexiones únicas [R_{int}]	3694 [0.054]	6659 [0.138]
μ /mm⁻¹	1.172	1.000
F(000)	604	1416
Resíduos/e Å⁻³	0.732 y -0.413	0.895 y -0.666
Índices R Finales [I>2σ(I)]	0.0397 [0.0786]	0.1467 [0.1221]
Índices R [todos los datos]	0.0691 [0.0885]	0.0612 [0.0952]

Tabla 5-23. Principales datos cristalográficos de [Zn₂(DABPhOMe)₂] y [Zn₂(DABPhN)₂]₂·5(CH₃)₂CO.

En las Tabla 5-22 y Tabla 5-23 se recogen los principales datos cristalográficos de los complejos derivados de cinc. En la Figura 5-18 se muestra la estructura cristalina del complejo [Zn₂(DABMe)₂], mientras que las estructuras de los complejos de cinc derivados de los ligandos H₂DABR (R= Ph, PhOMe y PhN) se muestran en las Figuras 5-19 y 5-20. Las distancias y ángulos de enlace más significativos del complejo [Zn₂(DABMe)₂] se incluyen en la Tabla 5-24, las correspondientes a [Zn₂(DABPh)₂]₂·2CHCl₃ y [Zn₂(DABPhOMe)₂] en la Tabla 5-25 y las del complejo [Zn₂(DABPhN)₂]₂·5(CH₃)₂CO en la Tabla 5-26.

En los cuatro casos, las estructuras cristalinas muestran moléculas discretas $[\text{Zn}_2(\text{DABR})_2]$. Se trata de complejos neutros dinucleares de Zn(II) con dos unidades de ligando bidesprotonado $[\text{DABR}]^{2-}$ coordinando a dos átomos metálicos sin cruzarse, lo que da lugar a una estructura de tipo caja supramolecular, también denominada *mesocato*. Debido a la gran similitud exhibida por todos estos mesocatos de cinc, se comentará en detalle sólo uno de ellos, el complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$.

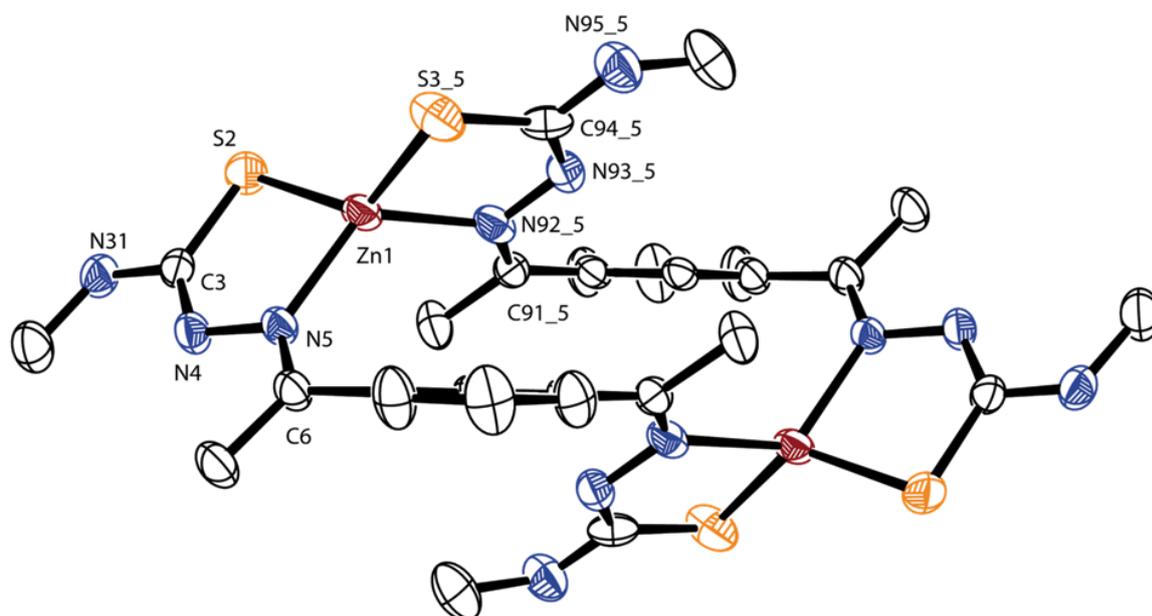


Figura 5-18. Estructura cristalina del mesocato $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$.

La estructura tipo mesocato ha sido encontrada en diversas ocasiones para complejos de cinc con ligandos $[\text{N}_2\text{O}_2]^{16}$ y $[\text{N}_4]^{17}$ dadores derivados de piridina, pirazol-fenoles o iminas quirales, en los cuales los centros metálicos están tetracoordinados. Sin embargo, existen pocos ejemplos de *mesocatos* de cinc derivados de ligandos tiosemicarbazona.^{4,18} Uno de ellos es el complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$, obtenido previamente por nuestro grupo de investigación, que muestra una estructura muy similar a

16 a) A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, S. Parsons, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2317; b) T. K. Ronson, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 26.

17 S. D. Reid, C. Wilson, C. I. de Matteis, J. B. Love, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5286.

18 X.-Q. Che, Y.-X. Gao, J.-W. Wang, *Acta Cryst.*, **2006**, C62, m440.

los complejos aquí presentados.⁴ Este hecho apunta a que la introducción de distintos sustituyentes en la posición 4-N terminal del ligando tiosemicarbazona no influye en la naturaleza de las estructuras supramoleculares obtenidas.

La estructura del complejo [Zn₂(DABMe)₂] presenta un eje de orden dos que actúa como bisectriz del sistema. Cada una de las unidades de ligando se comporta en los complejos como una hebra con dos dominios enlazantes [NS], de forma que cada átomo metálico se coordina al átomo de nitrógeno imínico y al azufre tioamídico de dos unidades de ligando diferentes. Por lo tanto, el entorno de coordinación de los metales puede ser descrito como [N₂S₂] tetraédrico distorsionado. Este tipo de coordinación da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros con cada molécula de ligando [Zn1-N5-N4-C3-S2] y [Zn1-N92_5-N93_5-C94_5-S3_5], con ángulos entre ellos de 81.94°. La distorsión de la geometría tetraédrica en el complejo se pone de manifiesto en los valores de los ángulos de enlace: los ángulos N5-Zn1-S2 [86.57°] y N92_5-Zn1-S3_5 [85.52°] son menores que el valor teórico de 109.5° correspondiente a una geometría tetraédrica ideal, mientras que N5-Zn1-S3_5 [122.85°] y N92_5-Zn1-S2 [114.98°] son superiores.

Las distancias de enlace del ión metálico con el átomo de azufre tioamídico [Zn1-S2 (2.280Å) y Zn1-S3_5 (2.287Å)] y con el átomo de nitrógeno imínico [Zn1-N5 (2.048Å), Zn1-N92_5 (2.114Å)] son del orden de los valores encontrados en complejos de Zn(II) con ligandos tiosemicarbazona.^{2,18-20} Estos valores de distancias y ángulos de enlace son similares a las de los demás complejos de cinc derivados de los ligandos H₂DABR (R= Ph, PhOMe y PhN), como se puede observar en las Tablas 5-25 y 5-26.

19 M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.

20 M. Christlieb, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, B. M. Paterson, H. S. R. Struthers, J. M. White, *Dalton Trans.*, **2007**, 327.

[Zn₂(DABMe)₂]			
Distancias de enlace (Å)			
Zn1-N5	2.048(4)	N4-N5	1.388(6)
Zn1-N92_5	2.114(6)	N5-C6	1.301(7)
Zn1-S2	2.280(2)	N92_5-N93_5	1.356(7)
Zn1-S3_5	2.287(2)	N93_5-C94_5	1.317(8)
S2-C3	1.748(6)	C94_5-N95_5	1.349(9)
C3-N4	1.303(8)	C94_5-S3_5	1.764(7)
C3-N31	1.347(8)	C91_5-N92_5	1.338(8)
Ángulos de enlace (°)			
N5-Zn1-N92_5	123.43(19)	S2-Zn1-S3_5	127.79(8)
N5-Zn1-S2	86.57(13)	C7-C6-C61	119.5(5)
N92_5-Zn1-S2	114.98(14)	C9-C91-C911	116.6(5)
N5-Zn1-S3_5	122.85(14)	N4-C3-N31	116.7(5)
N92_5-Zn1-S3_5	85.52(15)	N93-C94-N95	116.0(6)

Tabla 5-24. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de [Zn₂(DABMe)₂].

Por otro lado, la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos y la coordinación al ión metálico a través de los átomos de nitrógeno imínico y azufre tioamídico dan lugar a una deslocalización de carga en el ligando. Así, las distancias C=N, C=S, C-N y N-N presentan valores mayores en el complejo [Zn₂(DABMe)₂] que en el ligando libre H₂DABMe, mientras que las distancias de enlace C-N hidrazídico disminuyen en el complejo lo que indicaría un cierto carácter de doble enlace.

Las distancias Zn-Zn para los complejos con sustituyentes metilo, fenilo, metoxifenilo y nitrofenilo son 7.159, 6.961, 6.893 y 6.894/6.803 Å, respectivamente. Parece, por tanto, que la introducción de grupos voluminosos en la posición 4-N terminal de las ramas de los ligandos tiosemicarbazona da lugar a una ligera disminución de las distancias intermetálicas.

[Zn₂(DABPh)₂]·2CHCl₃		[Zn₂(DABPhOMe)₂]	
Distancias de enlace (Å)			
Zn1-N3	2.074(3)	N3-Zn1	2.061(2)
Zn1-N4_2	2.052(3)	S1-Zn1	2.2792(8)
Zn1-S1	2.2516(11)	Zn1-N4_2	2.073(2)
Zn1-S2_2	2.2907(10)	Zn1-S2_2	2.2880(8)
Ángulos de enlace (°)			
N4_2-Zn1-N3	125.87(11)	N3-Zn1-N4_2	128.57(10)
N4_2-Zn1-S1	120.84(8)	N3-Zn1-S1	86.98(7)
N3-Zn1-S1	87.22(8)	N4_2-Zn1-S1	114.34(7)
N4_2-Zn1-S2_2	86.31(8)	N3-Zn1-S2_2	117.79(7)
N3-Zn1-S2_2	115.53(8)	N4_2-Zn1-S2_2	86.62(7)
S1-Zn1-S2_2	125.46(4)	S1-Zn1-S2_2	127.46(3)

Tabla 5-25. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los mesocatos [Zn₂(DABPh)₂]·2CHCl₃, y [Zn₂(DABPhOMe)₂].

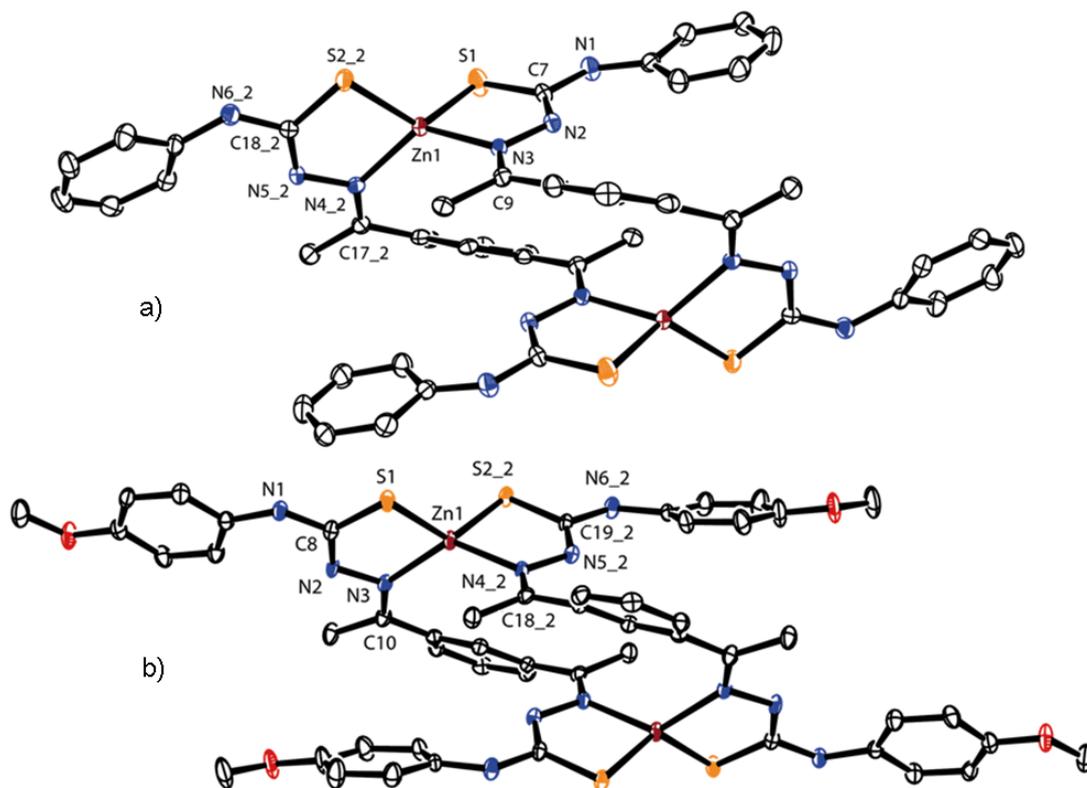


Figura 5-19. Estructuras cristalinas de: a) [Zn₂(DABPh)₂]·2CHCl₃ y b) [Zn₂(DABPhOMe)₂].

[Zn ₂ (DABPhN) ₂] ₂ ·5(CH ₃) ₂ CO (1)		[Zn ₂ (DABPhN) ₂] ₂ ·5(CH ₃) ₂ CO (2)	
Distancias de enlace (Å)			
Zn1-N4	2.072(5)	Zn2-N12	2.061(5)
Zn1-N5_2	2.054(5)	Zn2-N13_2	2.076(5)
Zn1-S1	2.257(2)	Zn2-S3	2.276(2)
Zn1-S2_2	2.276(2)	Zn2-S4_2	2.258(2)
Ángulos de enlace (°)			
N5_2-Zn1-N4	122.6(2)	N12-Zn2-N13_2	122.3(2)
N5_2-Zn1-S1	123.62(17)	N12-Zn2-S4_2	123.70(16)
N4-Zn1-S1	87.62(17)	N13_2-Zn2-S4_2	87.55(16)
N5_2-Zn1-S2_2	86.44(17)	N12-Zn2-S3	85.71(17)
N4-Zn1-S2_2	117.96(16)	N13_2-Zn2-S3	116.86(16)
S1-Zn1-S2_2	122.61(8)	S4_2-Zn2-S3	124.76(8)

Tabla 5-26. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los isómeros del mesocato [Zn₂(DABPhN)₂]₂·5(CH₃)₂CO.

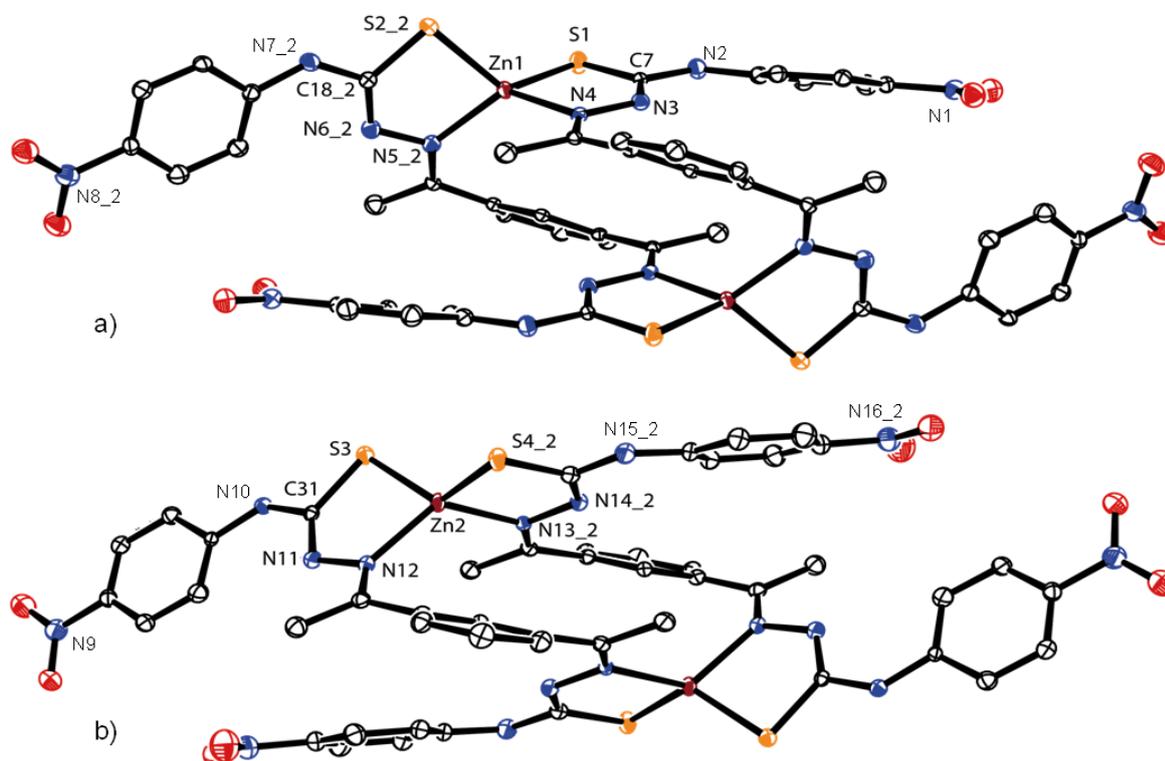


Figura 5-20. Estructuras cristalinas de los isómeros conformacionales : a) (1) y b) (2) del mesocato [Zn₂(DABPhN)₂]₂·5(CH₃)₂CO.

Cabe destacar que en la estructura cristalina del complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2]_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ están presentes dos isómeros conformacionales, que hemos denominado (1) y (2) (Figuras 5-20 y 5-21). La diferente conformación de estos complejos se muestra claramente por los valores de los ángulos de enlace S-Zn-S (Tabla 5-26), así como por los valores de los ángulos que forman los anillos quelato entre si (84.60° en el isómero 1, 77.20° en el isómero 2).

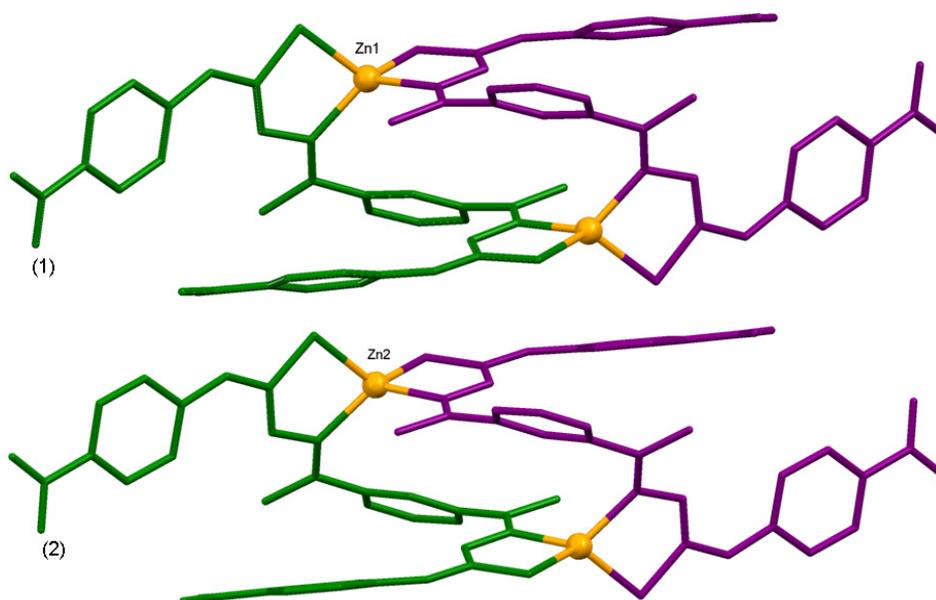


Figura 5-21. Isómeros conformacionales (1) y (2) del complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2]_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

En la Figura 5-22 se muestra la superposición de los entornos coordinativos de cada conformero, siendo en los grupos nitrofenilo terminales donde se aprecia con mayor claridad las diferencias entre los conformeros.

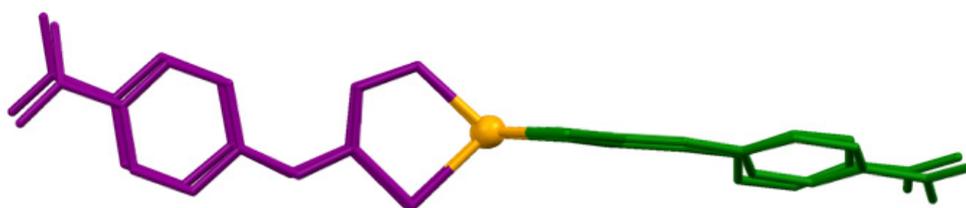


Figura 5-22. Superposición de los entornos de coordinación de los isómeros conformacionales (1) y (2) del complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2]_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha obtenido un mesocato de Co(II) con el ligando H₂DABEt, el cual presenta una red cristalina que contiene dos isómeros de coordinación. Cada uno de ellos posee además un isómero conformacional según la disposición adoptada por las cadenas de etilo terminales (Figura 5-23).²¹

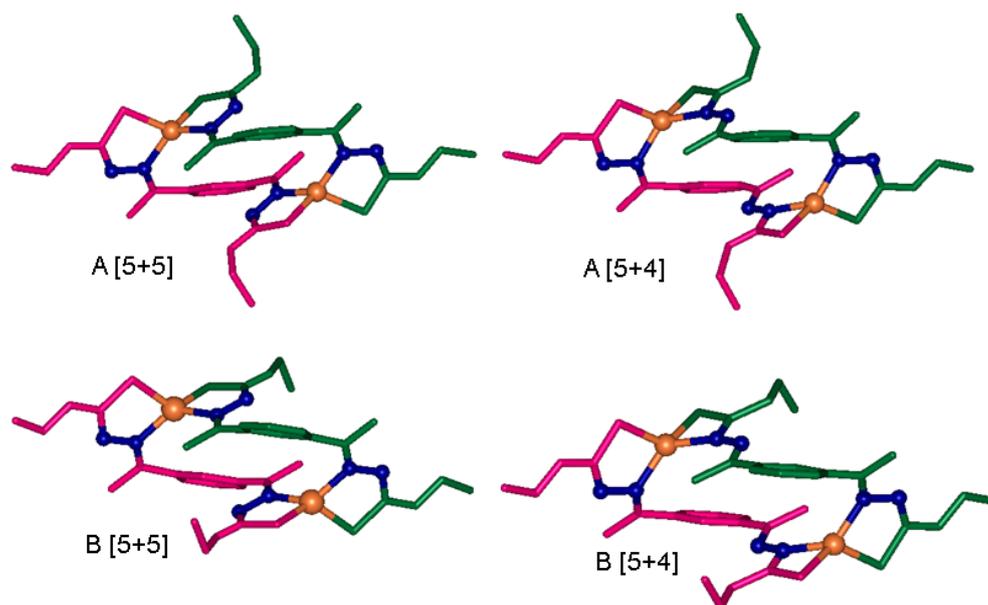


Figura 5-23. Isómeros de coordinación y conformacionales del mesocato $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{a}})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.²¹

La formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, en los complejos de cinc aquí presentados, es debida en gran medida a la no coordinación de los nitrógenos tioamídicos a los centros metálicos (Tabla 5-27). El establecimiento de estas interacciones secundarias da lugar a unas redes cristalinas altamente ordenadas, en las que se observan huecos generados por el sistema tipo *caja* que adoptan los mesocatos de cinc.

En el complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$ se establecen enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno imínicos y los átomos de hidrógeno de los grupos NH tioamídicos de moléculas de complejo vecinas. En la Figura 5-24 se muestra la red cristalina de este complejo.

²¹ R. Pedrido, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10862.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

Complejo	D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
[Zn ₂ (DABMe) ₂]	N31-H31...N93	3.095 (7)	143.94	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
	N95-H95...N4	3.425 (9)	158.76	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$
[Zn ₂ (DABPh) ₂] \cdot 2CHCl ₃	N6-H6...S2	3.381(3)	141.73	$-x, -y, -z$
[Zn ₂ (DABPhOMe) ₂]	N1-H1...S2	3.639 (3)	155.16	$-1+x, 1+y, z$
[Zn ₂ (DABPhN) ₂] ₂ \cdot 5(CH ₃) ₂ CO	N2-H2...O10	2.928 (8)	168.27	x, y, z
	N7-H7...S3	3.405 (7)	132.87	x, y, z
	N7-H7...O11	2.988 (14)	137.94	x, y, z
	N10-H10...S2	3.493 (7)	161.67	x, y, z
	N15-H15...O9	2.873 (8)	160.38	$-x+1, -y, -z+1$

Tabla 5-27. Enlaces de hidrógeno intermoleculares de los mesocatos de cinc [Zn₂(DABR)₂].

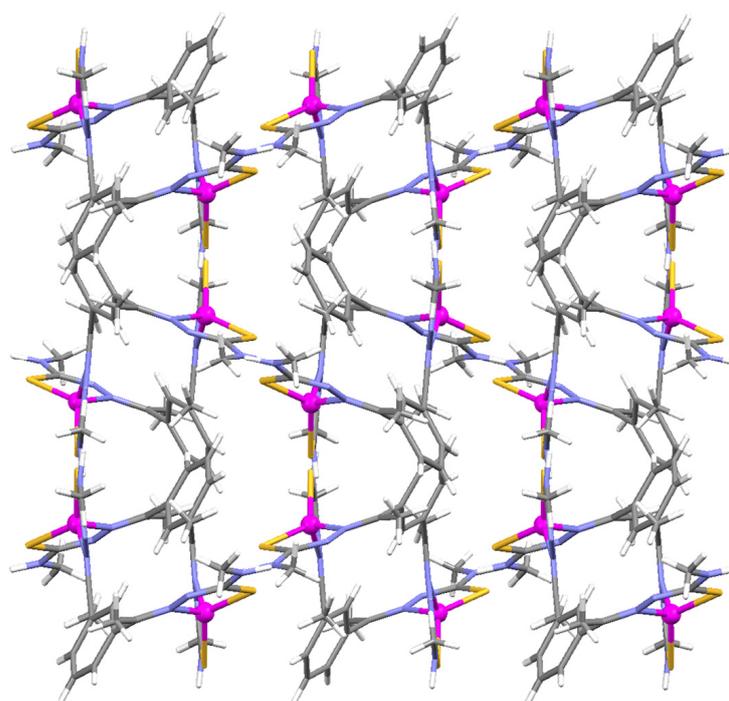


Figura 5-24. Red cristalina del complejo [Zn₂(DABMe)₂].

En la red cristalina de los complejos [Zn₂(DABPh)₂] \cdot 2CHCl₃ y [Zn₂(DABPhOMe)₂] se observa la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de azufre tioamídicos y los hidrógenos NH tioamídicos de una molécula de complejo vecina, dando lugar a un crecimiento de la red cristalina en forma de cadenas. Además, en el

complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ se observa el establecimiento de interacciones π -stacking (distancia centroide-centroide 3.779 Å) entre los anillos aromáticos del espaciador del ligando (Figura 5-25).

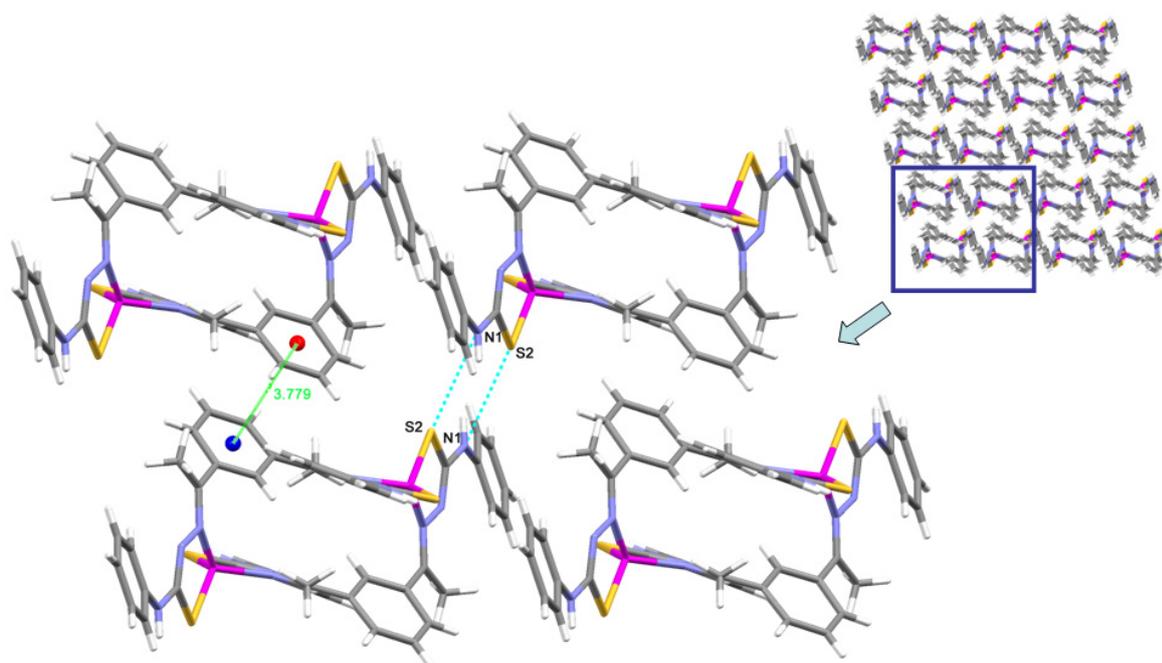


Figura 5-25. Interacciones intermoleculares del complejo y red cristalina de $[\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$.

Los isómeros conformacionales del complejo $[\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2] \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ establecen enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno de los grupos NH tioamídicos con los átomos de azufre tioamídicos del conformero vecino, así como también con los átomos de oxígeno de las moléculas de disolvente. Además, se observan interacciones π -stacking entre la nube π de los grupos NO_2 con los anillos aromáticos del grupo espaciador del conformero vecino, siendo las distancias N-centroide 3.581 y 3.624 Å (Figura 5-26). Estas interacciones dan lugar a un ordenamiento de la red cristalina del complejo en la que las moléculas de acetona quedan retenidas entre moléculas de complejo mediante enlaces de hidrógeno (Figura 5-27).

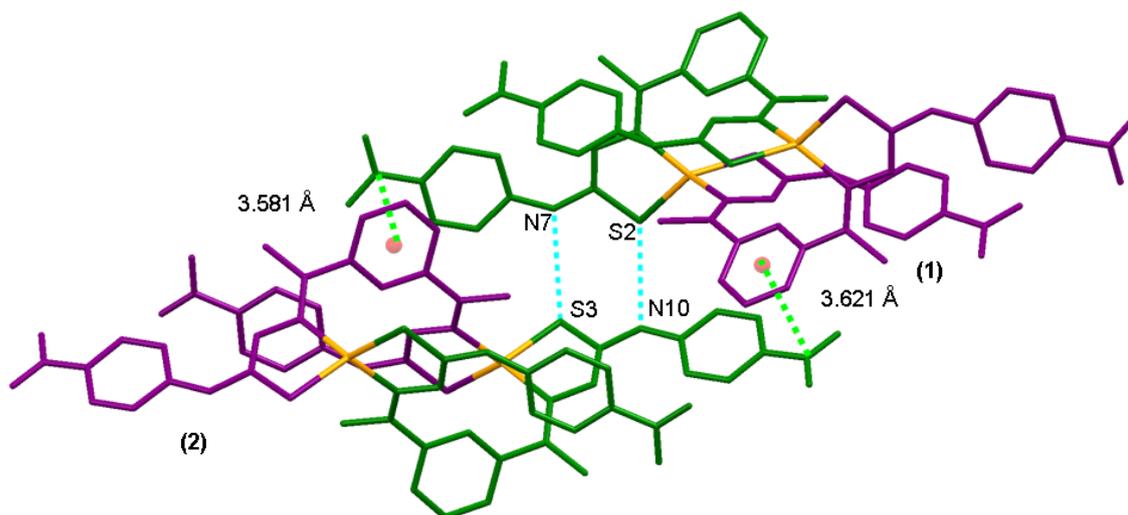


Figura 5-26. Interacciones intermoleculares entre los isómeros conformacionales (1) y (2) del complejo $[Zn_2(DABPhN)_2]_2 \cdot 5(CH_3)_2CO$.

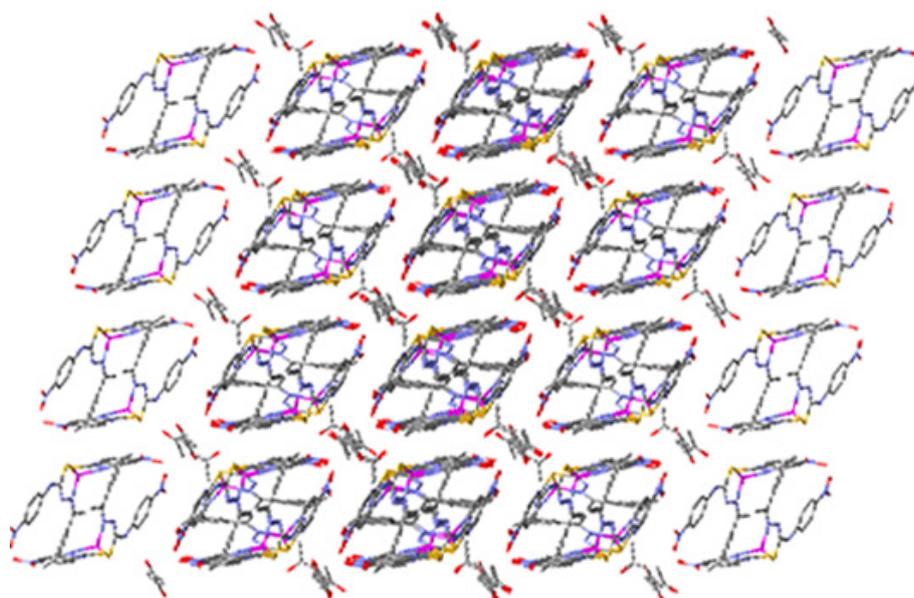


Figura 5-27. Red cristalina del complejo $[Zn_2(DABPhN)_2]_2 \cdot 5(CH_3)_2CO$.

Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo un estudio detallado acerca del comportamiento coordinativo de ligandos *bistiosemicarbazona* pentadentados frente a iones Zn(II). En todos los casos se han obtenido complejos de cinc dinucleares de naturaleza helicoidal, aunque con diferentes entornos coordinativos para los centros metálicos como [6+4] o [5+5].² Con la serie de ligandos H₂DABR aquí estudiados, en los

que se ha eliminado el átomo dador del espaciador, se han obtenido complejos que presentan una estructura supramolecular de tipo mesocato. Por lo tanto, la ausencia del átomo de nitrógeno en el espaciador parece ser un factor determinante para la formación de la estructura tipo mesocato frente a la bishelicoidal que presentan derivados análogos de 2,6-diacetilpiridina (Figura 5-28).^{2,22} Para poner de manifiesto este diferente comportamiento, haremos una comparación (Tabla 5-28, Figura 5-29) entre el mesocato $[\text{Zn}(\text{DABMe})_2]$ aquí discutido y el dihelicato $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})_2]$.^{2b}

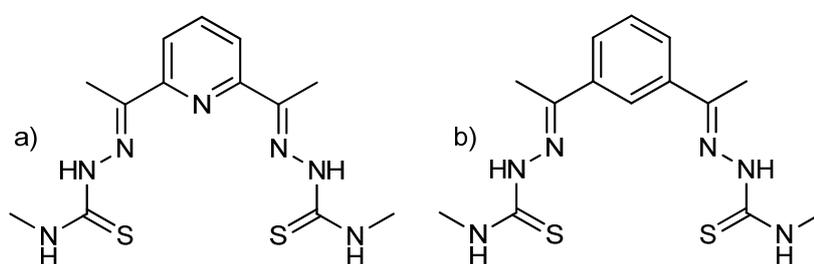


Figura 5-28. Ligandos: a) $\text{H}_2\text{DAPTsz-Me}$ y b) H_2DABMe .

En la estructura del dihelicato las hebras de ambos ligandos $\text{H}_2\text{DAPTsz-Me}$ se cruzan, a diferencia de lo que sucede en el mesocato. En ambas estructuras, helicato y mesocato, los átomos metálicos están coordinados a los átomos de nitrógeno imínicos y azufre tioamídicos de dos unidades de ligando. Sólo en el caso del helicato, uno de los átomos metálicos completa su esfera de coordinación con los átomos de nitrógeno piridínicos del espaciador de ambos ligandos. Por lo tanto, la diferencia entre ambas estructuras radica en la participación del átomo de nitrógeno presente en el espaciador en la coordinación a los centros metálicos.

Realizando un análisis comparativo de las distancias de enlace Zn-N_{im} y Zn-S podemos observar que, en general, estas son mayores en el caso del dihelicato $[6+4]$, lo que es debido al giro que experimenta una de las ramas de los ligandos para que cada uno de sus átomos de nitrógeno piridínicos coordine al mismo átomo metálico. Los valores de los ángulos $\text{N}_{\text{im}}\text{-Zn-S}$ en el mesocato $[\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2]$ son mayores que los del dihelicato,

22 a) A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 210, 11; b) E. Labisbal, A. Castiñeiras, C. A. Brown, D. X. West, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2001**, 53, 229.

lo que da cuenta de la existencia de una estructura más abierta. Este hecho se ve también confirmado por la distancia metal-metal, mucho más grande en el complejo tipo mesocato lo que puede atribuirse a la ausencia de un átomo donador en el espaciador.

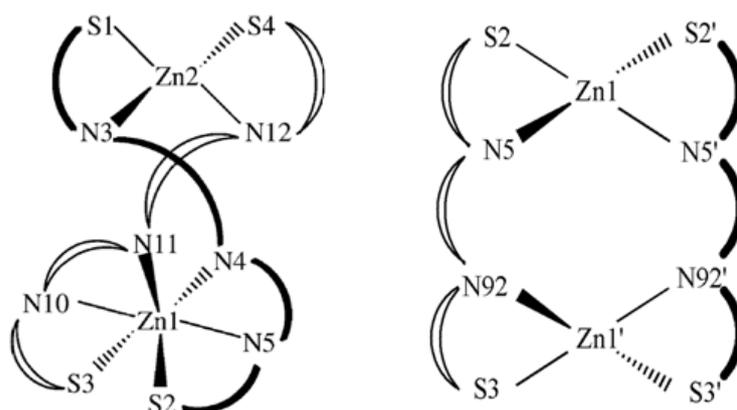


Figura 5-29. Esquema comparativo de las estructuras de [Zn₂(H₂DAPTsz-Me)₂] (dihelicato [6+4], izquierda) y [Zn₂(DABMe)₂] (mesocato [4+4], derecha).

Distancia de enlace (Å)	Helicato [6+4] ^{2b}	Mesocato [4+4] ^(*)
Zn-N _{im}	2.067 (9)	2.048 (4)
	2.071 (9)	
	2.061 (9)	2.114 (6)
	2.072 (9)	
Zn-S	2.385 (3)	2.280 (2)
	2.398 (3)	
	2.310 (3)	2.287 (2)
	2.344 (3)	
Zn-Zn	3.991	7.158
Ángulos de enlace (°)		
N _{im} -Zn-S	83.2 (3)	86.57 (13)
	82.4 (3)	
	85.3 (2)	85.52 (15)
	84.4 (3)	

Tabla 5-28. Comparación de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del helicato [6+4] y del mesocato [4+4]. (*) Este trabajo.

5.2.2.4.2. Estructuras cristalinas de [Co₂(DABMe)₂] y [Co₂(DABPhOMe)₂]

Por evaporación lenta de las aguas madres procedentes de las síntesis de los complejos Co₂(DABMe)₂·H₂O y Co₂(DABPhOMe)₂·4H₂O se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos más significativos se recogen en la Tabla 5-29, mientras que en la Figura 5-30 se muestran sus estructuras cristalinas. Las principales distancias y ángulos de enlace se resumen en la Tabla 5-30.

	[Co ₂ (DABMe) ₂]	[Co ₂ (DABPhOMe) ₂]
Fórmula	Co ₂ C ₂₈ H ₃₆ N ₁₂ S ₄	C ₅₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₄ S ₄ Co ₂
Peso molecular	786.83	1155.18
Grupo espacial	Pbca	P-1
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico
Medidas cristal /mm	0.13 x 0.08 x 0.05	0.52 x 0.16 x 0.04
Volumen /Å³	3582.93 (6)	1275.13
Z	4	2
a/Å	14.47900 (10)	9.1069(5)
b/Å	15.53500 (10)	10.9220(5)
c/Å	15.9290 (2)	14.6964(5)
α/°	90	73.752(2)
β/°	90	79.577(3)
γ/°	90	65.667(2)
D/g cm⁻³	1.459	1.504
μ/mm⁻¹	1.198	0.874
F(000)	1624	598
Intervalo θ /°	2.31- 21.36	1.45- 26.02
Reflexiones medidas	19797	42121
Reflexiones independientes [R_{int}]	2210 [0.0938]	4251 [0.042]
Residuos/e.Å⁻³	1.005 y -0.705	0.717 y -0.365
Índices Rw finales [I>2σ(I)]	0.0768 [0.1796]	0.0320 [0.0775]
Índices Rw [todos los datos]	0.1308 [0.2012]	0.0418 [0.0834]

Tabla 5-29. Datos cristalográficos de [Co₂(DABMe)₂] y [Co₂(DABPhOMe)₂].

Dada la gran similitud estructural que presentan estos complejos con los mesocatos de cinc discutidos en el apartado anterior, aquí sólo se comentarán aquellos aspectos más relevantes.

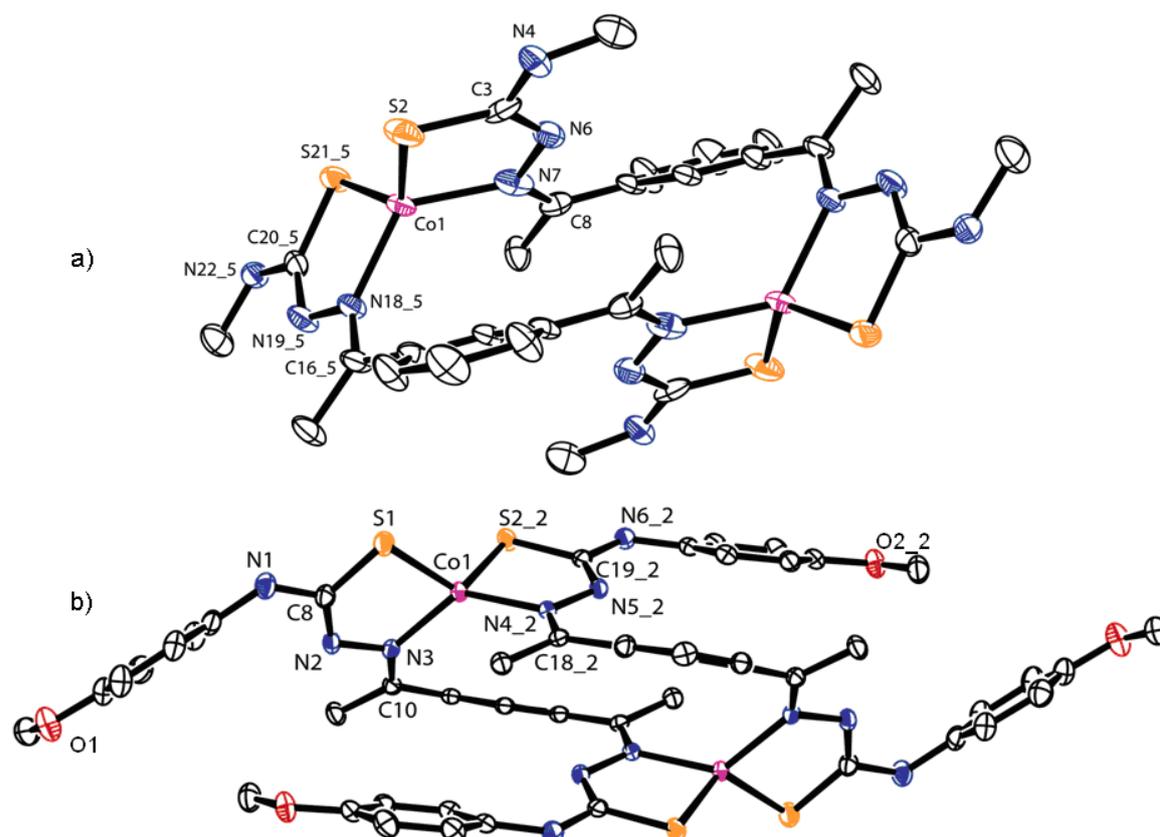


Figura 5-30. Estructuras cristalinas de: a) $[\text{Co}_2(\text{DABMe})_2]$ y b) $[\text{Co}_2(\text{DABPhOMe})_2]$.

Estos compuestos cristalizan como moléculas discretas $[\text{Co}_2\text{L}_2]$. Se trata de complejos dinucleares de Co(II), en los que dos unidades de ligando dianiónico $[\text{L}]^{2-}$ se coordinan a dos átomos de cobalto a través de un sistema dador $[\text{N}_2\text{S}_2]$, formado por un átomo de nitrógeno imínico y un átomo de azufre tioamídico de cada una de las hebras. Al no producirse un cruzamiento de las moléculas de ligando se obtiene una estructura tipo *mesocato* (apartado 5.2.2.4.1).

Los complejos aquí estudiados presentan un interés adicional por tratarse de dos de los escasos ejemplos de mesocatos de cobalto descritos en la bibliografía.²³ Además, los mesocatos de cobalto descritos previamente presentan un índice de coordinación seis y una coordinación octaédrica.²³ Los complejos de Co(II) dinucleares con índices de coordinación cuatro y cinco encontrados en la bibliografía, hasta el momento, presentan estructuras de tipo helicoidal.^{24,25} Por tanto, los complejos que aquí presentamos con un índice de coordinación cuatro y una geometría de coordinación tetraédrica son un caso atípico dentro de los mesocatos de cobalto.

El único ejemplo encontrado hasta el momento de un mesocato de Co(II) con ligandos *bistiosemicarbazona* fue obtenido por nosotros con el ligando H₂DABEt. La estructura de los mesocatos aquí discutidos es muy similar a la de los isómeros conformacionales [5+5] del mesocato [Co₂(DABEt)₂]·CH₃CN (Figura 5-23).²¹

En los mesocatos [Co₂(DABMe)₂] y [Co₂(DABPhOMe)₂] la geometría de coordinación es tetraédrica distorsionada, como ponen de manifiesto los valores de los ángulos de enlace entre los átomos metálicos y el sistema dador de los ligandos. Así, los ángulos N18_5-Co1-N7 [126.8°] y S21_5-Co1-S2 [125.37°] para [Co₂(DABMe)₂] y N3-Co1-N4_2 [128.76°] y S2_2-Co1-S1 [117.33°] para [Co₂(DABPhOMe)₂] son mayores que el valor teórico (109.5°) para una geometría tetraédrica ideal, mientras que los ángulos N18_5-Co1-S21_5 [86.17°] y N7-Co1-S2 [85.63°] para [Co₂(DABMe)₂] y N3-Co1-S1 [86.44°] y N4_2-Co1-S2_2 [85.60°] para [Co₂(DABPhOMe)₂] son menores. Este modo de coordinación da lugar a dos anillos quelato de cinco miembros con cada molécula de ligando, con ángulos de 89.23 y 82.15° para [Co₂(DABMe)₂] y [Co₂(DABPhOMe)₂], respectivamente.

23 a) H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4543; b) B. Wu, D. Yuan, B. Lou, L. Han, C. Liu, C. Zhang, M. Hong, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9175; c) D. Cangussu, E. Pardo, M. C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3394; d) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3432; e) E. Pardo, D. Cangussu, M. C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, P. Amorós, M. Julve, F. Lloret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4211.

24 E. C. Constable, M. Neuburger, L. A. Whall, M. Zehnder, *New J. Chem.*, **1998**, 219.

25 a) R. L. Paul, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 845; b) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

[Co ₂ (DABMe) ₂]		[Co ₂ (DABPhOMe) ₂]	
Distancias de enlace (Å)			
Co1-N18_5	2.032(5)	Co1-N4_2	2.045(2)
Co1-N7	2.078(6)	Co1-N3	2.034(2)
Co1-S21_5	2.270(2)	Co1-S1	2.2683(6)
Co1-S2	2.272(2)	Co1-S2_2	2.2414(6)
Ángulos de enlace (°)			
N18_5-Co1-N7	126.8(2)	N3-Co1-N4_2	128.76(7)
N18_5-Co1-S21_5	86.17(15)	N3-Co1-S2_2	119.62(5)
N7-Co1-S21_5	115.13(15)	N4_2-Co1-S2_2	85.60(5)
N18_5-Co1-S2	122.30(16)	N3-Co1-S1	86.44(5)
N7-Co1-S2	85.63(17)	N4_2-Co1-S1	122.86(5)
S21_5-Co1-S2	125.37(8)	S2_2-Co1-S1	117.33(3)

Tabla 5-30. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los complejos [Co₂(DABMe)₂] y [Co₂(DABPhOMe)₂].

Las distancias de enlace Co-N en los complejos tienen valores entre 2.032 y 2.078 Å, mientras que las distancias Co-S entre 2.24 y 2.27 Å. Todas ellas son del orden de las encontradas en la bibliografía para complejos de Co(II) con ligandos tiosemicarbazona.^{4,26}

En la red cristalina del complejo [Co₂(DABMe)₂] se establecen enlaces de hidrógeno (Tabla 5-31) entre los grupos tioamídicos, y los átomos de nitrógeno imínicos de una molécula de complejo vecina (Figura 5-31), tal como sucedía en el mesocato [Zn₂(DABMe)₂] (Figura 5-24).

En el complejo de [Co₂(DABPhOMe)₂] se forman enlaces de hidrógeno (Tabla 5-31) entre los grupos tioamídicos de moléculas de complejo vecinas [N6-H6...S2] y a través de los átomos de hidrógeno tioamídicos, no implicados en los enlaces anteriormente mencionados, con los átomos de oxígeno del grupo metoxifenilo de otra molécula de complejo próxima [N1-H1...O2] (Figura 5-32). El establecimiento de estas interacciones da lugar a un autoensamblaje de las moléculas de [Co₂(DABPhOMe)₂] en forma de rejilla.

26 a) M. Belicchi Ferrari, C. Pelizzi, G. Pelosi, M. C. Rodríguez-Argüelles, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2593; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, M. Maneiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 807; c) A. Panja, C. Campana, C. Leavitt, M. J. Van Stipdonk, D. M. Eichhorn, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *348*, 3621.

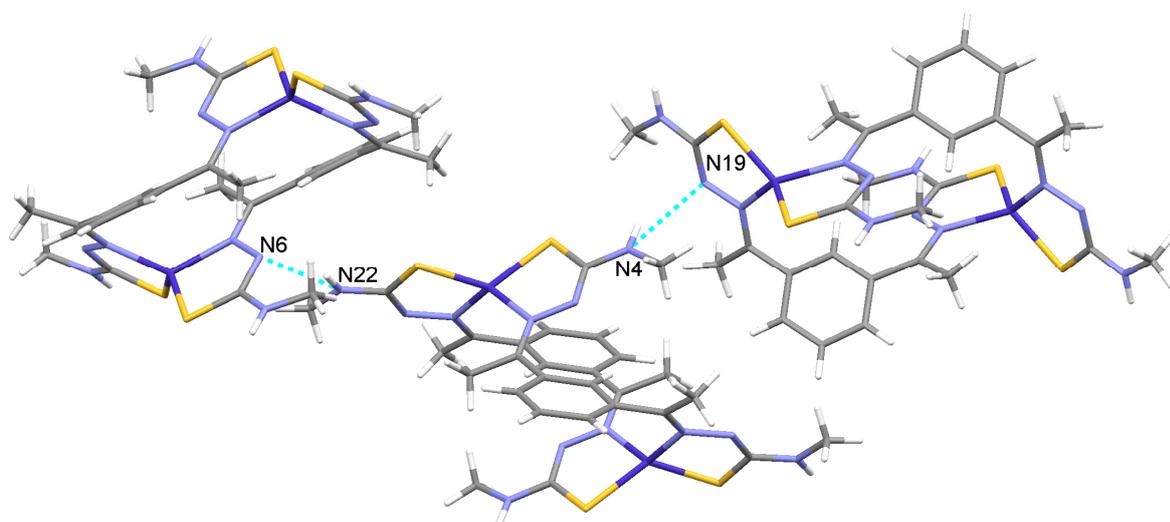


Figura 5-31. Enlaces de hidrógeno del complejo [Co₂(DABMe)₂].

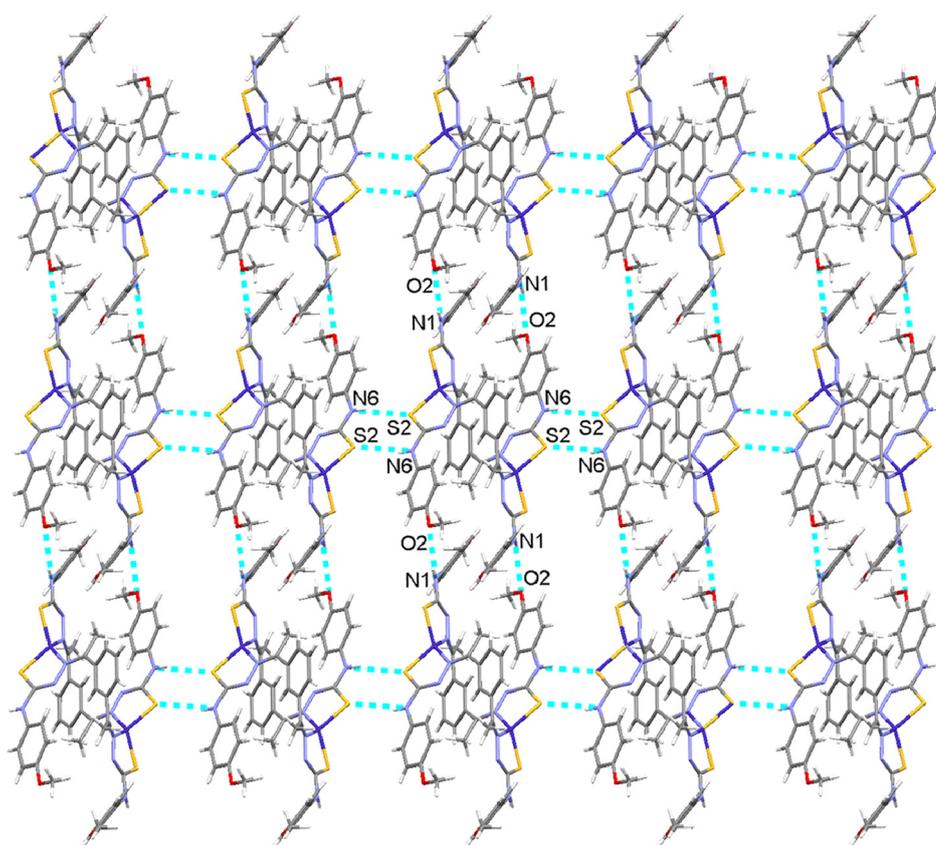


Figura 5-32. Enlaces de hidrógeno establecidos en la red cristalina de [Co₂(DABPhOMe)₂].

Complejo	D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
[Co ₂ (DABMe) ₂]	N4-H4...N19	3.346 (8)	147.62	-1/2+x, 1/2-y, 1-z
	N22-H22...N6	3.050 (7)	145.90	x, 1/2-y, 1/2+z
[Co ₂ (DABPhOMe) ₂]	N1-H1...O2	3.223 (3)	145.92	-x+1, -y, -z+2
	N6-H6...S2	3.414 (2)	150.65	2-x, -1-y, 1-z

Tabla 5-31. Enlaces de hidrógeno en los complejos [Co₂(DABMe)₂] y [Co₂(DABPhOMe)₂].

5.2.2.4.3. Estructuras cristalinas de [Cd₂(DABMe)₂] \cdot 2DMSO y

[Cd₂(DABPh)₂] \cdot 0.5CH₃CN

La recristalización del complejo Cd₂(DABMe)₂ en DMSO y la evaporación lenta de las aguas madres procedentes de la síntesis electroquímica del complejo Cd₂(DABPh)₂ \cdot 2H₂O permitieron la obtención de cristales de aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5-32 se muestran los principales datos cristalográficos recogidos para ambos compuestos. En las Figuras 5-33 y 5-34 se presentan las estructuras cristalinas de los complejos [Cd₂(DABMe)₂] \cdot 2DMSO y [Cd₂(DABPh)₂] \cdot 0.5CH₃CN, respectivamente. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 5-33.

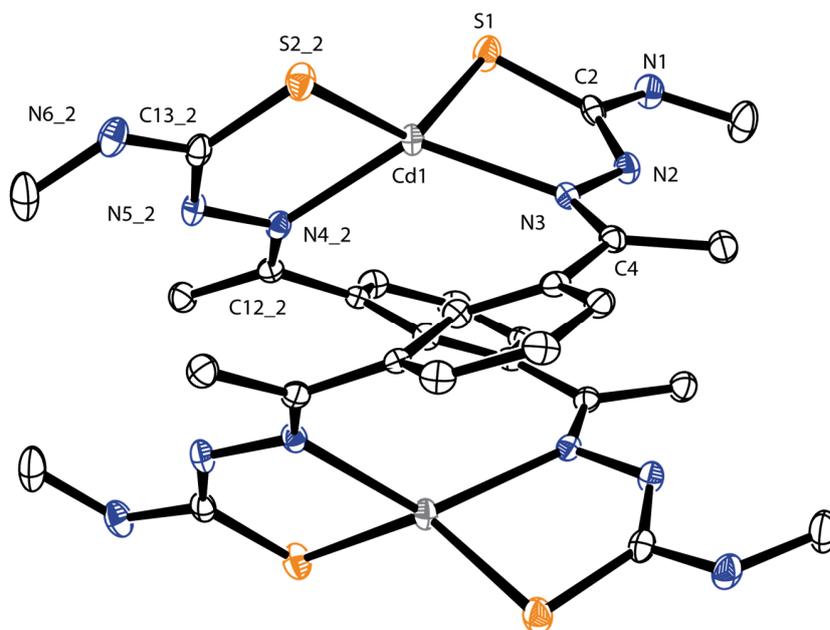


Figura 5-33. Estructura cristalina del complejo [Cd₂(DABMe)₂] \cdot 2DMSO.

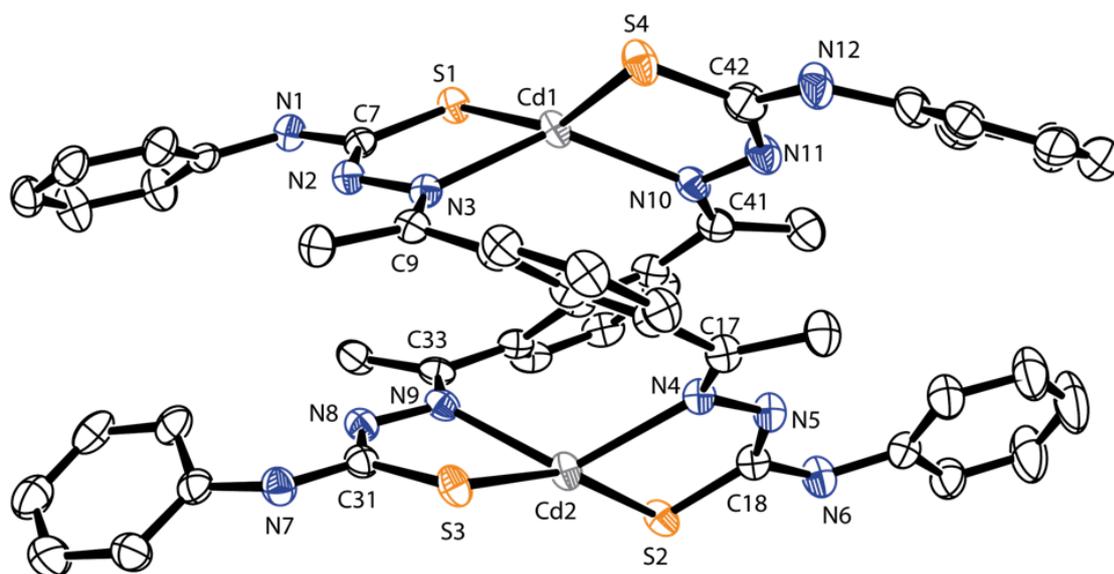


Figura 5-34. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Los estudios de las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ revelan que se trata de moléculas discretas de $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]$ y $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]$ que, inesperadamente, resultaron ser dos dihelicatos de Cd(II) (Figura 5-35).

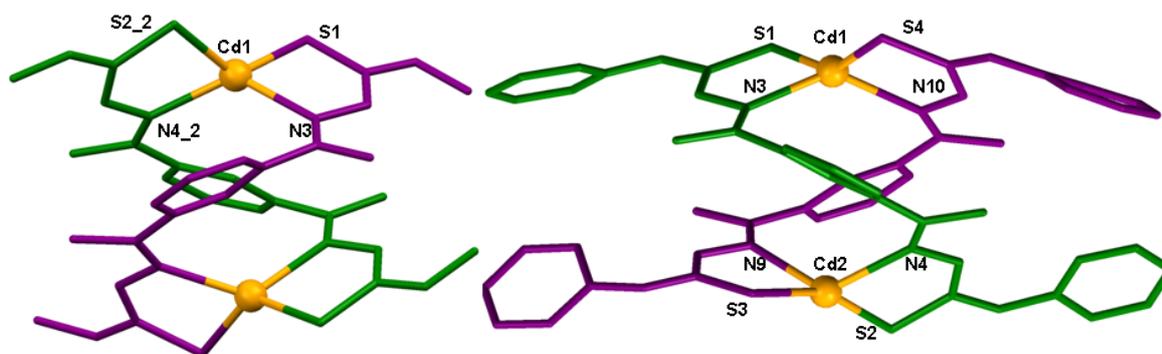


Figura 5-35. Representación en *sticks* de los dihelicatos $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ (izquierda) y $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (derecha).

En estos compuestos dos unidades de ligando bidesprotonado, $[\text{DABMe}]^{2-}$ y $[\text{DABPh}]^{2-}$ respectivamente, coordinan a dos átomos de cadmio a través del átomo de azufre tioamídico y el átomo de nitrógeno imínico de cada una de sus hebras, lo que genera un sistema dador $[\text{N}_2\text{S}_2]$. Las moléculas de ligando se cruzan al coordinarse a los

átomos de cadmio, obteniéndose estructuras tipo dihelicato dinuclear de Cd(II). Este tipo de coordinación da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros con cada molécula de ligando: [Cd1-N4_2-N5_2-C13_2-S2_2] y [Cd1-N3-N2-C2-S1], con ángulos entre ellos de 75.70 (7)° para [Cd₂(DABMe)₂] \cdot 2DMSO y [Cd1-N3-N2-C7-S1], [Cd1-N10-N11-C42-S4], [Cd2-N4-N5-C18-S2] y [Cd2-N9-N8-C31-S3] con valores de 61.49 (6) y 62.85(2)° para el complejo [Cd₂(DABPh)₂] \cdot 0.5CH₃CN.

	[Cd ₂ (DABMe) ₂] \cdot 2DMSO	[Cd ₂ (DAPh) ₂] \cdot 0.5CH ₃ CN
Fórmula	C ₃₂ H ₄₈ Cd ₂ N ₁₂ O ₂ S ₆	C ₄₉ H _{45.5} Cd ₂ N _{12.5} S ₄
Peso molecular	1050.06	1162.8
Grupo espacial	I 2/a	P-1
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Tamaño cristal /mm	0.16 x 0.12 x 0.11	0.27 x 0.23 x 0.22
a/Å	15.0427(10)	12.9413(5)
b/Å	19.2867(8)	13.3757(4)
c/Å	15.3115(7)	14.5468(5)
α/°	90	85.181(2)
β/°	106.4330(10)	76.730(2)
γ/°	90	86.916(2)
Volumen/Å³	4260.8(4)	2440.59(15)
Z	8	2
D/g cm⁻³	1.637	1.582
Intervalo θ /°	1.74- 27.88	2.5- 30.6
Reflexiones medidas	23652	60729
Reflexiones únicas [R_{int}]	5087 [0.0549]	11154 [0.028]
μ /mm⁻¹	1.338	1.09
F(000)	2128	1174
Residuos/e Å⁻³	0.606 y -0.419	0.937 y -0.573
Índices R finales [I>2sigma(I)]	0.0296 [0.0559]	0.0287 [0.0648]
Índices R [todos los datos]	0.0487 [0.0618]	0.0378 [0.0682]

Tabla 5-32. Principales datos cristalográficos de los complejos [Cd₂(DABMe)₂] \cdot DMSO y [Cd₂(DABPh)₂] \cdot 0.5CH₃CN.

La coordinación de los ligandos a los centros metálicos mediante el sistema dador [N₂S₂] da lugar a geometrías de coordinación tetraédricas distorsionadas, tal como ponen

de manifiesto los valores de los ángulos de enlace. Así, en el complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ los valores de los ángulos $\text{N4}_2\text{-Cd1-N3}$ [127.85°] y S1-Cd1-S2_2 [129.89°] son mayores que los 109.5° para la geometría tetraédrica ideal, mientras que los ángulos N3-Cd1-S1 [81.24°] y $\text{N4}_2\text{-Cd1-S2}_2$ [79.46°] son menores. Lo mismo sucede en el complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ donde los valores de los ángulos de enlace S4-Cd1-S1 [146.70°], N3-Cd1-N10 [133.82°], S2-Cd2-S3 [157.38°] y N9-Cd2-N4 [124.43°] son mayores que los 109.5° del valor teórico para una geometría tetraédrica ideal, mientras que N10-Cd1-S4 [82.35°], N3-Cd1-S1 [78.98°], N4-Cd2-S2 [78.65°] y N9-Cd2-S3 [78.05°] son menores.

$[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]\cdot 2\text{DMSO}$		$[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$			
Distancias de enlace					
Cd1-N3	2.320(2)	Cd1-N3	2.3338(18)	Cd2-N4	2.3618(18)
Cd1-S1	2.4430(7)	Cd1-N10	2.346(2)	Cd2-N9	2.342(2)
Cd1-N4 ₂	2.298(2)	Cd1-S1	2.4461(6)	Cd2-S2	2.4678(6)
Cd1-S2 ₂	2.4694(7)	Cd1-S4	2.443(3)	Cd2-S3	2.4809(6)
N4-N5	1.387(3)				
Ángulos de enlace					
N4 ₂ -Cd1-N3	127.85(7)	N3-Cd1-N10	133.82(7)	N9-Cd2-N4	124.43(7)
N4 ₂ -Cd1-S1	119.33(5)	N3-Cd1-S4	106.87(7)	N9-Cd2-S2	109.94(5)
N3-Cd1-S1	81.24(5)	N10-Cd1-S4	82.35(10)	N4-Cd2-S2	78.65(5)
N4 ₂ -Cd1-S2 ₂	79.46(5)	N3-Cd1-S1	78.98(5)	N9-Cd2-S3	78.08(5)
N3-Cd1-S2 ₂	125.78(5)	N10-Cd1-S1	117.83(5)	N4-Cd2-S3	115.04(5)
S1-Cd1-S2 ₂	129.89(3)	S4-Cd1-S1	146.70(9)	S2-Cd2-S3	157.38(2)

Tabla 5-33. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) de los complejos $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Los dihelicatos de cadmio hasta el momento publicados se han obtenido con ligandos derivados de piridina que poseen, en la mayor parte de los casos, sistemas dadores $[\text{N}_6]$.²⁷⁻³⁰ Además, se han encontrado complejos de cadmio que presentan otro tipo

27 E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1259.

28 G. Bokolinis, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, C. R. Rice, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 115.

29 C. R. Rice, C. J. Baylies, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 755.

de estructuras supramoleculares: un helicato triple circular con ligandos que contienen anillos piridil-pirazol y que poseen un anillo bencénico como espaciador;³¹ dímeros obtenidos con ligandos derivados de azobispiridina en los que dos aniones cloruro completan la esfera de coordinación del átomo de cadmio,³² y mesocatos con ligandos derivados de fenilen-*bis*piridina^{16a} o terpiridina.³³

La formación de poliedros de coordinación tetraédricos en dihelicatos de Cd(II) es un hecho muy poco frecuente. Este metal suele mostrar índices de coordinación mayores, principalmente seis,^{2d,27,28,31,32b,33} pero también se han encontrado ejemplos con índices de coordinación cinco,^{32a,34} siete,^{28,32,35} e incluso ocho.^{30,35} En la bibliografía existen dos ejemplos en los que los centros metálicos presentan un índice de coordinación cuatro con geometría de coordinación plano cuadrada.³⁶ Hasta el momento no se han encontrado dihelicatos de Cd(II) con un entorno tetraédrico. Por lo tanto, podemos afirmar que los complejos [Cd₂(DABMe)₂] \cdot 2DMSO y [Cd₂(DABPh)₂] \cdot 0.5CH₃CN son los primeros dihelicatos de Cd(II) en los que el centro metálico presenta una geometría tetraédrica.

En el caso de los ligandos *bistiosemicarbazona* hasta el momento se han obtenido tanto complejos de Cd(II) mononucleares³⁵ como dímeros dinucleares.^{2d,32,34} Consecuentemente, los dihelicatos aquí presentados son los primeros con ligandos *tiosemicarbazona*.

Los resultados obtenidos hasta ahora para Zn(II) y Co(II) han demostrado que la ausencia de un átomo dador en el espaciador de estos ligandos determinaba el ensamblaje de los *building blocks* en una arquitectura tipo mesocato para iones metálicos divalentes. Sin embargo, con la obtención de estos dos dihelicatos de Cd(II) se pone de manifiesto

30 B.-H. Ye, A.-P. Sun, T.-F. Wu, Y.-Q. Weng, X.-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1230.

31 N. K. Al-Rasbi, I. S. Tidmarsh, S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11641.

32 a) M.-X. Li, Y. Bai, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J. Xu, Q.-J. Meng, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5459; b) T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, R. W. Harrington, W. Clegg, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2777.

33 M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 307.

34 E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5222.

35 D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2277.

36 a) H. Y. Li, E. L. Amma, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *177*, 5; b) M. G. B. Drew, S. De, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 2967.

que el tamaño del ion metálico es también un factor fundamental en la disposición que adoptan los ligandos al coordinarse a los centros metálicos.

Constable y colaboradores propusieron en la década de los noventa que un disolvente dador era capaz de romper dihelicatos dinucleares para dar lugar a sus correspondientes monómeros.^{37,38} Posteriormente, nuestro grupo de investigación rebatió esta teoría con los estudios realizados sobre un dihelicato de Ni(II), que seguía manteniendo la estructura de dihelicato al ser recristalizado en diferentes disolventes fuertemente dadores (piridina, metanol, etc.).³⁹ La cristalización de $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]$ en DMSO da lugar a un dihelicato que está saturado, puesto que no se ha producido la entrada de moléculas de DMSO en la esfera de coordinación del centro metálico.

Las distancias de enlace de los centros metálicos con los átomos de azufre tioamídicos Cd1-S1 [2.4430 Å] y Cd1-S2_2 [2.4694 Å] del complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ y Cd1-S1 [2.4461 Å], Cd1-S4 [2.443 Å], Cd2-S2 [2.4678 Å] y Cd2-S3 [2.4809 Å] del complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ son del orden de las encontradas en la bibliografía con ligandos tiosemicarbazona,^{1b,2d,34} al igual que lo que sucede con las distancias Cd-N_{im} Cd1-N3 [2.320 Å], Cd1-N4_2 [2.298 Å], Cd1-N3 [2.3338 Å] y Cd1-N10 [2.346 Å] en el complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ y Cd2-N4 [2.3618 Å] y Cd2-N9 [2.342 Å] en el complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.^{27,28,31-33} La distancia entre los átomos de cadmio en el complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ es de 5.291 Å, ligeramente mayor que la observada para el complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (5.249 Å).

El complejo $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ presenta además un especial interés por su empaquetamiento cristalino. En su celda cristalina se encuentran los dos enantiómeros del complejo. En él, dos dihelicatos enantiómeros están conectados a través de interacciones secundarias Cd-S $[\text{Cd}_2\cdots\text{S}3^i$ 3.1484(6) Å, -x, 2-y, 1-z], por enlaces de hidrógeno

37 E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Eds.: J. P. Sauvage e M. W. Hosseini), Pergamon, **1996**, vol. 9, cap. 6.

38 a) S.W. Gaines, G. J. Palenik, R.C. Palenik, *Crys. Struct. Commun.*, **1981**, *10*, 673; b) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 67.

39 a) M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. Auliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2211; b) M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 506.

intermoleculares establecidos entre los grupos tioamídicos de cada enantiómero (Tabla 5-34), así como por interacciones CH \cdots π entre los grupos fenilo terminales [(C19-C24)_{centroide} \cdots H29 3.890 Å]. Como resultado de estos contactos múltiples ambos enantiómeros se autoensamblan formando una unidad tetranuclear (Figura 5-36).

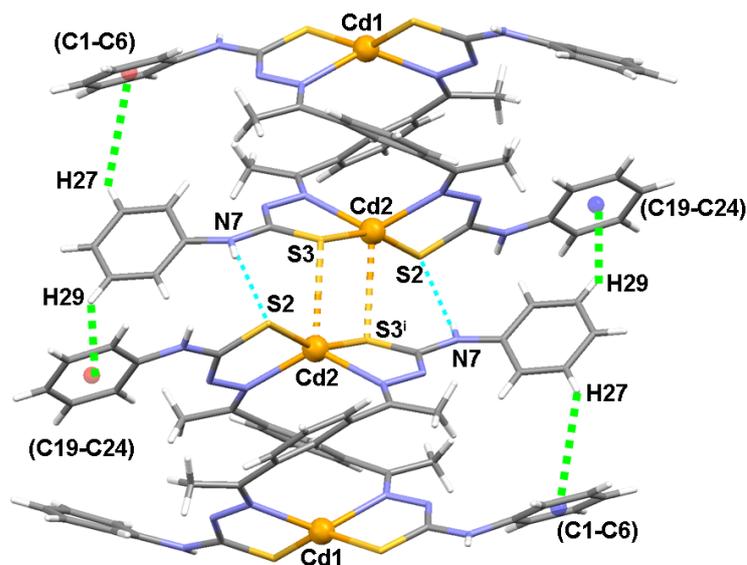


Figura 5-36. Representación del ensamblaje de los enantiómeros del complejo $\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Complejo	D-H \cdots A	D \cdots A (Å)	D-H \cdots A (°)	Operación de simetría
$[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2] \cdot 2\text{DMSO}$	N1-H1 \cdots O1	3.047 (4)	151.67	x, y, z
	N6-H6 \cdots O1	2.867 (3)	137.20	x+1/2, y+1/2, z+1/2
$[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$	N1-H1 \cdots S1	3.412 (2)	146.87	1-x, 2-y, -z
	N7-H7 \cdots S2	3.586 (2)	160.76	-x, 2-y, 1-z

Tabla 5-34. Enlaces de hidrógeno de los complejos $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$.

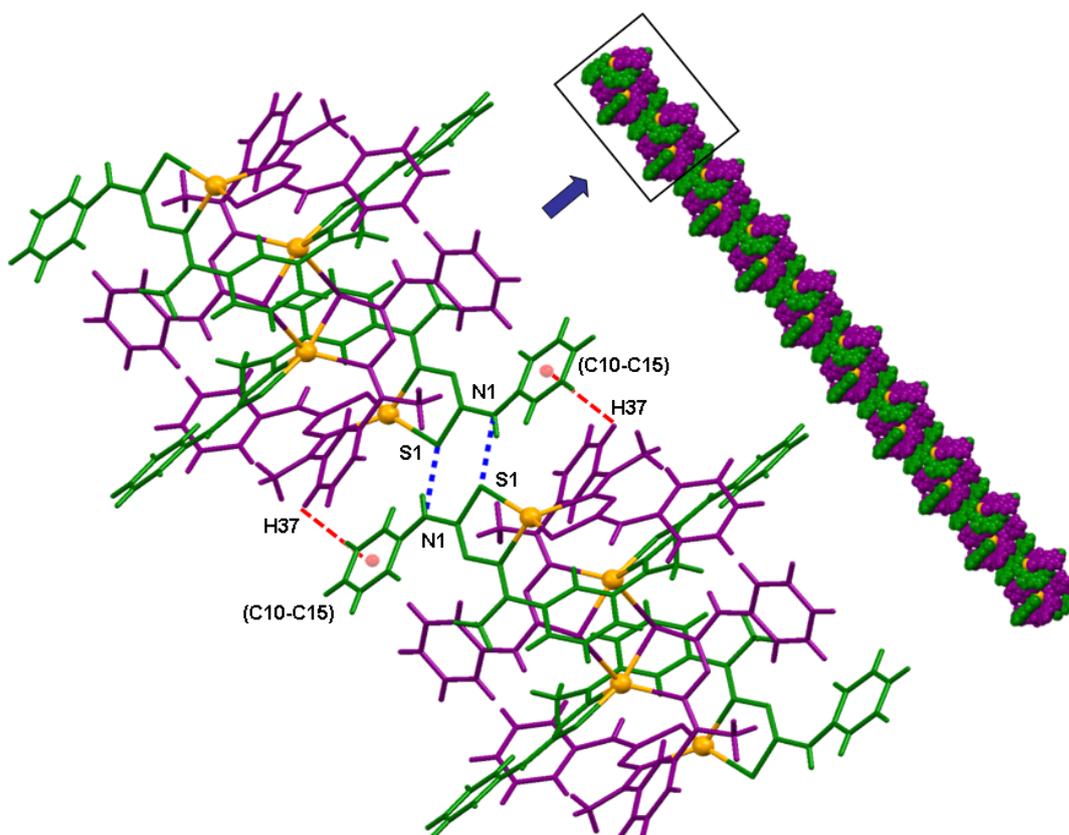


Figura 5-37. Autoensamblaje de pares de enantiómeros $[\text{Cd}_4(\text{DABPh})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (los enantiómeros P y M están representados en colores verde y morado).

Además, estos pares de enantiómeros están ensamblados con otro par cercano a través de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno de los grupos NH tioamídicos (N1) y los átomos de azufre tioamídicos (S1) (Figura 5-37, Tabla 5-34), así como por interacciones $\text{CH} \cdots \pi$ entre el grupo fenilo del espaciador de una unidad tetranuclear y un grupo fenilo terminal de una pareja de enantiómeros vecina $[(\text{C10-C15})_{\text{centroide}} \cdots \text{H37} \text{ 3.278 \AA}]$. Estas interacciones permiten el ensamblaje de los pares de dihelicatos enantiómeros en cadenas infinitas en las que los enantiómeros P y M ocupan posiciones alternadas (Figura 5-37). Todas estas interacciones juegan un papel importante en la estabilización del sistema.

En cuanto a las interacciones secundarias que se establecen en la red cristalina del dihelicato $[\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2] \cdot \text{DMSO}$, una molécula de DMSO se encuentra puenteando

moléculas de complejo vecinas mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos NH tioamídicos y los átomos de oxígeno del DMSO (Tabla 5-34), lo que da lugar al autoensamblaje de las moléculas de [Cd₂(DABMe)₂] en forma de rejilla (Figura 5-38).

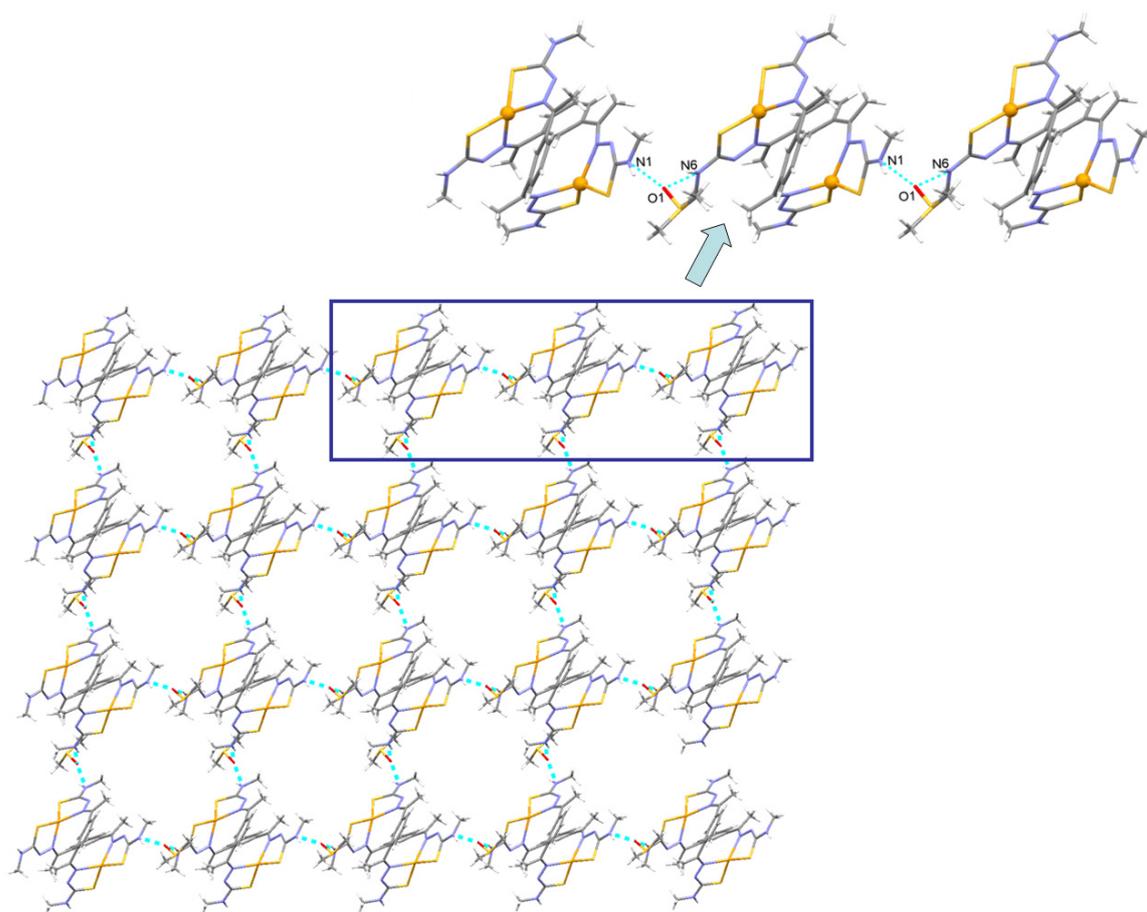


Figura 5-38. Rejilla de [Cd₂(DABMe)₂]·DMSO autoensamblada mediante enlaces de hidrógeno.

5.2.2.4.4. Estructura cristalina del dihelicato [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O

La recristalización en cloroformo del complejo Ag₄(DABMe)₂ dio lugar a la obtención de cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5-35 se recogen los datos cristalográficos del complejo [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O, mientras que en la Tabla 5-36 se muestran las principales distancias y ángulos de enlace. En la Figura 5-39 se muestra su estructura cristalina.

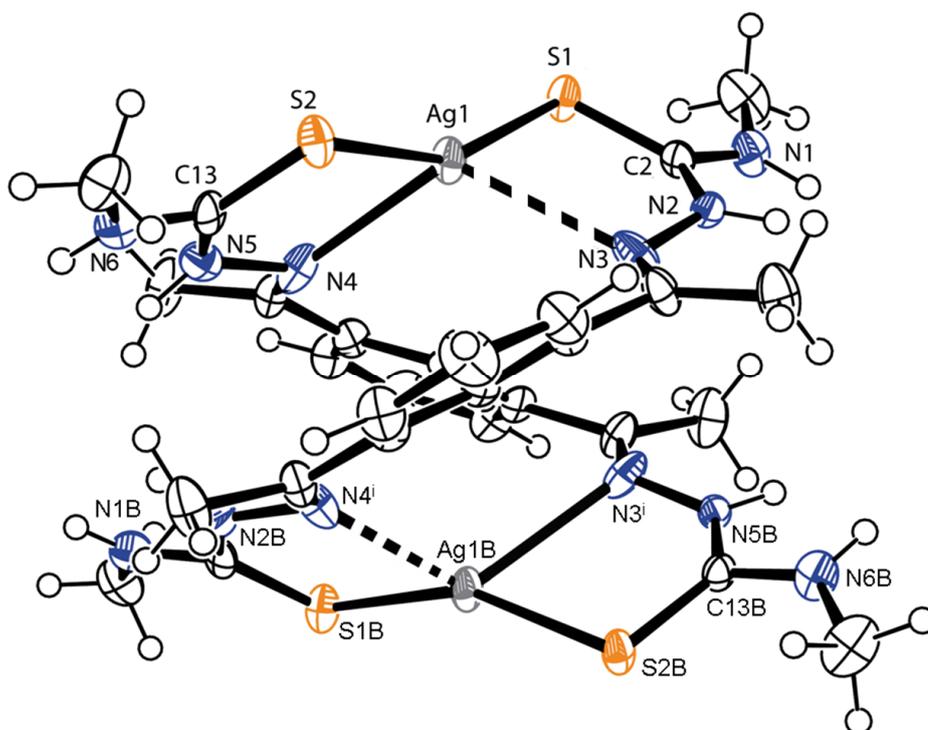


Figura 5-39. Estructura cristalina del complejo $[Ag_2(H_2DABMe)_2](SO_4) \cdot H_2O$.

Fórmula	$C_{28}H_{42}Ag_2N_{12}O_5S_5$	Volumen/Å³	3743.5(5)
Peso molecular	1002.78	Z	4
Grupo espacial	I2/a	D/g cm⁻³	1779
Sistema cristalino	Monoclínico	Intervalo θ /°	1.94 a 25.35
Tamaño del cristal /mm	0.08 x 0.06 x 0.06	Reflexiones medidas	17775
a/Å	16.3978(16)	Reflexiones únicas [R_{int}]	3413 [0.1005]
b/Å	13.1041(7)	μ /mm⁻¹	1.381
c/Å	17.5038(10)	F(000)	2032
α/°	90.00	Residuos/e Å⁻³	1.467 y -0.600
β/°	95.561(2)	Índices R finales [I>2sigma(I)]	0.0562 [0.1189]
γ/°	90.00	Índices R [todos los datos]	0.1242 [0.1480]

Tabla 5-35. Datos cristalográficos del complejo $[Ag_2(H_2DABMe)_2](SO_4) \cdot H_2O$.

Este compuesto cristaliza como moléculas discretas de $[Ag_2(H_2DABMe)_2](SO_4)$ solvatadas por una molécula de agua. Tanto los átomos de plata como los átomos de ambas ramas tiosemicarbazona se encuentran desordenados, siendo todos ellos refinados con un factor de ocupación de 0.5. Cada molécula de ligando se encuentra coordinando a dos

iones Ag(I), a través del sistema dador [N₂S₂] formado por los átomos de nitrógeno imínicos y los átomos de azufre tioamídicos. En la coordinación a los iones de plata se produce el cruzamiento de las hebras del ligando, obteniéndose por lo tanto una estructura de tipo helicoidal (Figura 5-40).

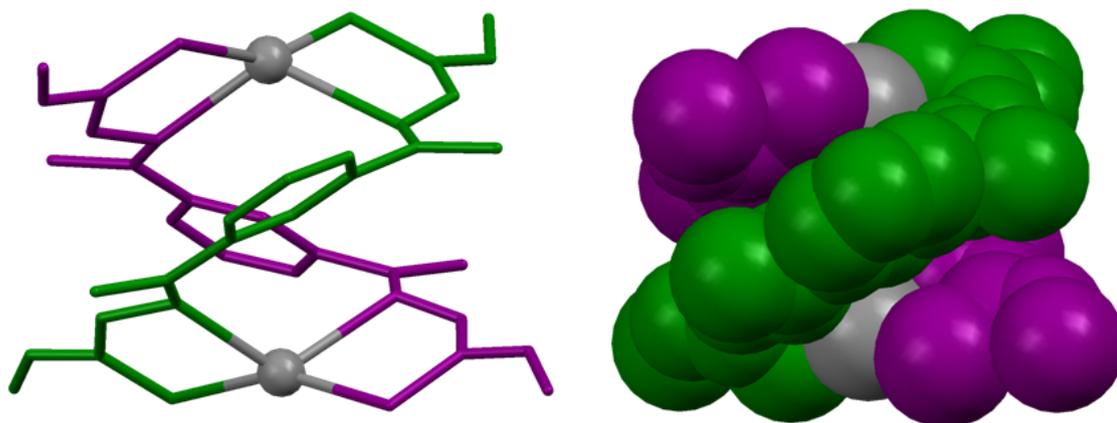


Figura 5-40. Representación en *sticks* (izquierda) y *spacefill* (derecha) del dihelicato [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O.

Los primeros casos de dihelicatos publicados corresponden a derivados polipiridínicos de Cu(I) y Ag(I).⁴⁰ En particular, los dihelicatos de Ag(I) se han obtenido en la mayoría de los casos con ligandos derivados de piridina⁴⁰⁻⁴⁵ o bases de Schiff.^{40c,44,45} En el año 2005 nuestro grupo de investigación obtuvo un nuevo tipo de helicatos con los iones Ag(I) y Cu(I), los *helicatos clúster*, utilizando para ello ligandos *bistiosemicarbazona* tetra- o pentadentados. La obtención de estos compuestos parece estar relacionada con la bidesprotonación del ligando, así como con la presencia en éste de átomos dadores blandos como azufre.^{2a,19} Se han obtenido helicatos clúster de Ag(I) y

40 a) E. C. Constable, S. M. Elser, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2423; b) N. K. Solanki, A. E. H. Wheatley, S. Radojevic, M. McPartlin, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 521; c) H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2641; d) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 945.

41 a) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4510; b) A. M. Stadler, N. Kyritsakas, G. Vaughan, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 59.

42 F. Tuna, J. Hamblin, A. Jackson, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2003**, 2141.

43 N. C. Habermehl, P. M. Angus, N. L. Kilah, L. Norn, A. D. Rae, A. C. Willis, S. Bruce Wild, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1445.

44 L. J. Childs, M. Pascu, A. J. Clarke, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4291.

45 B. Quinodoz, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7994.

Cu(I) con el ligando H₂DABEt, que es idéntico a H₂DABMe salvo en el grupo de la posición 4-N terminal.^{2a,19} Sin embargo, el hecho de que en el complejo [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O el ligando se encuentre protonado al coordinarse a los iones Ag(I) parece ser un factor clave en la obtención del dihelicato dinuclear y no el helicato clúster tetranuclear esperado.

La presencia de una molécula de sulfato como contraión del catión complejo [Ag₂(H₂DABMe)₂]²⁺ es indicativo de que ha tenido lugar un proceso de desulfuración oxidativa, pasando el grupo tiona del ligando a sulfato, ya que en los reactivos de partida utilizados en la síntesis electroquímica del complejo no se ha empleado ningún compuesto derivado de este anión.

El proceso de desulfuración en las tiosemicarbazonas consiste en la eliminación del átomo de azufre del grupo tioamídico a través de un proceso oxidativo. Como resultado de este proceso se pueden formar diferentes compuestos de azufre (octazufre, sulfato, hidrógenosulfato, sulfuro, etc.) en función del agente oxidante empleado y de las condiciones en las que se realice este proceso.

En la bibliografía existen ejemplos de desulfuración de tioureas y tioamidas en presencia de agentes básicos (HgO, PCl₅, As₂O₃, CuCl₂, etc.) que conducen a la formación de carbonitrilos⁴⁶ o carbodiimidas⁴⁷ en el esqueleto del ligando. En el caso particular de los ligandos tiosemicarbazona existen ejemplos en los que la desulfuración y la oxidación del azufre tioamídico se llevaron a cabo empleando oxidantes fuertes (KBrO₃, KIO₃, etc.)⁴⁸ o en medio básico^{49,50} en presencia de iones metálicos, generándose iones sulfato o hidrógenosulfato⁵¹ en el medio de reacción.

46 D. S. Bose, P. R. Goud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 747.

47 a) H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, *5*, 704; b) F. J. Kurzer, K. Dourahi-Zadeh, *Chem. Rev.*, **1967**, *67*, 107; c) Y. M. Zhang, L. Xian, T. B. Wei, K. B. Yu, *J. Chem. Res. (S)*, **2003**, 798; d) E. V. Kudrik, A. Theodoris, R. Van Eldik, S. V. Makarov, *Dalton Trans.*, **2005**, 1117.

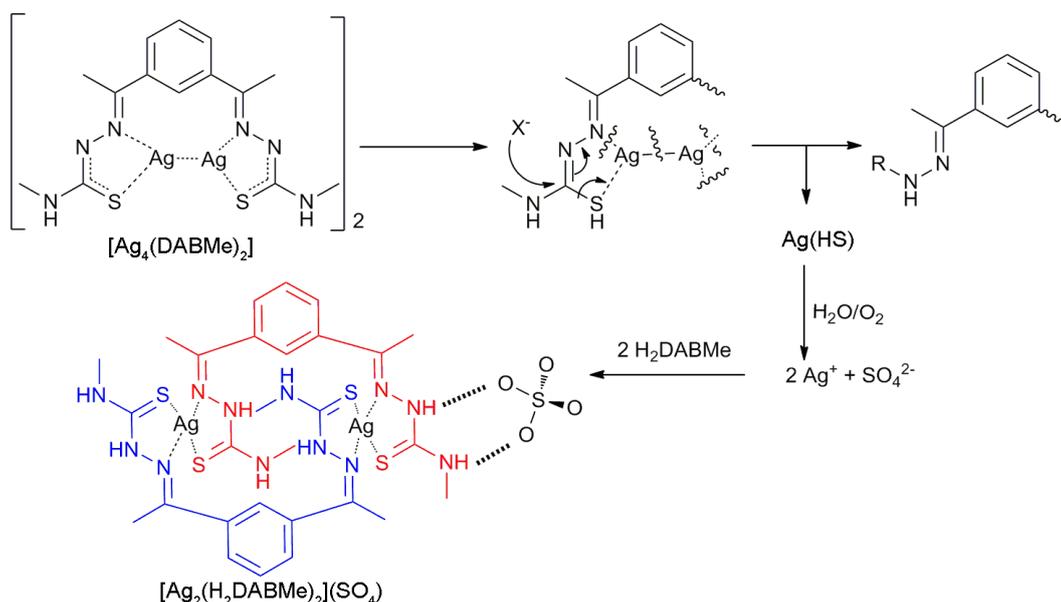
48 a) P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1345; b) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2639.

49 P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, V. Díez-Gómez, R. Gil-García, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 259.

50 M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *83*, 169.

51 A. I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 780.

Hasta el momento no se ha encontrado ningún antecedente en el que una reacción de desulfurización tenga lugar en presencia de iones Ag(I). En la mayor parte de los casos mencionados están implicados iones Cu(II).^{48,49} Recientemente, se han publicado reacciones de desulfurización en las que están implicados iones Mn(II).⁵² Por lo tanto, este sería el primer ejemplo de un proceso de desulfurización catalizado por iones Ag(I) (Esquema 5-2).



Esquema 5-2. Propuesta de mecanismo de desulfuración de $[Ag_4(DABMe)_2]$ y formación de $[Ag_2(H_2DABMe)_2](SO_4) \cdot H_2O$.

Para la formación del anión sulfato y del sulfato complejo de plata proponemos un mecanismo en varias etapas. En un primer término, durante la síntesis electroquímica se formaría el helicato clúster tetranuclear $[Ag_4(DABMe)_2]$. A continuación, durante el proceso de recristalización, tendría lugar un ataque nucleófilo sobre los átomos de carbono tioamídicos. Como resultado de esta reacción se obtendría $Ag(HS)$, que en presencia de O_2 se oxidaría a SO_4^{2-} . El ligando H_2DABMe presente en disolución coordinaría a los iones $Ag(I)$ presentes en disolución. El nuevo complejo formado cristalizaría incorporando una molécula de SO_4^{2-} como contraión.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace(°)	
Ag1-N4	2.494(6)	S2-Ag1-S1	155.1(2)
Ag1-S1	2.428(5)	S2-Ag1-N4	76.90(18)
Ag1-S2	2.401(6)	S1-Ag1-N3	75.54(18)
Ag1-N3	2.648(6)	N3-Ag1-N4	119.68(19)
Ag1B-N3 ⁱ	2.370(6)	N4 ⁱ -Ag1B-S1B	75.82(18)
Ag1B-S2B	2.420(6)	N3 ⁱ -Ag1B-S2B	78.67(19)
Ag1B-S1B	2.416(6)	S1B-Ag1B-S2B	153.5(2)
Ag1B-N4 ⁱ	2.719(6)	N3 ⁱ -Ag1B-N4 ⁱ	121.64(19)

Tabla 5-36. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{DABMe})_2](\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Cada centro metálico está coordinado por el sistema dador $[\text{N}_2\text{S}_2]$ del ligando en el complejo $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{DABMe})_2](\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, lo que da lugar a una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada. En la bibliografía se recogen numerosos casos en los que el ion $\text{Ag}(\text{I})$ presenta geometría tetraédrica,^{41-45,53} Sin embargo, dado el desorden que presenta la estructura cristalina del complejo, no podemos descartar un índice de coordinación tres con un entorno trigonal distorsionado en torno a cada centro metálico. Esta geometría de coordinación también es habitual en complejos de plata^{40d,42,44,54-57} siendo por ejemplo, la que se encontró en los *helicatos clúster* de $\text{Ag}(\text{I})$.^{2a,19}

La desviación del poliedro de coordinación respecto de la idealidad se pone de manifiesto por el valor de los ángulos de enlace en torno a los iones de $\text{Ag}(\text{I})$. Los ángulos S2-Ag1-S1 [155.1°], N3-Ag1-N4 [119.68°], S1B-Ag1B-S2B [153.5°] y N3ⁱ-Ag1B-N4ⁱ [121.64°] son mucho mayores que el valor teórico de 109.5° para una geometría tetraédrica ideal, mientras que los ángulos S2-Ag1-N4, S1-Ag1-N3, N4ⁱ-Ag1B-S1B y N3ⁱ-Ag1B-S2B [76.90, 75.54, 75.82 y 78.67°, respectivamente], son menores.

Las distancias de enlace Ag1-S1 [2.401 Å], Ag1-S2 [2.428 Å], Ag1B-S2B [2.420 Å] y Ag1B-S1B [2.416 Å] así como las Ag1-N4 [2.494 Å], Ag1B-N3ⁱ [2.370 Å], están dentro

53 G. Zi, L. Xiang, Y. Zhang, Q. Wang, X. Li, Y. Yang, Z. Zhang, *J. Organ. Chem.*, **2007**, 692, 3949.

54 J. Hamblin, A. Jackson, N. W. Alcock M. J. Hannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1635.

55 Y.-P. Cai, C.-Y. Su, C.-L. Chen, Y.-M. Li, B.-S. Kang, A. S. C. Chang, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 163.

56 Z. Ma, Y. Xing, M. Yang, M. Hu, B. Liu, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 2921.

57 C.-W. Yeh, T.-R. Chen, J.-D. Chen, J.-C. Wang, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2595.

del intervalo habitual para las distancias de enlace Ag-S^{2a,19} y Ag-N_{im}^{41,43,44,58}. Sin embargo, las distancias Ag1-N3 [2.648 Å] y Ag1B-N4ⁱ [2.719 Å] presentan valores superiores a los habituales para estos enlaces. La distancia entre los centros metálicos es de 5.497 Å, demasiado grande para la existencia de interacciones argentofílicas.

El establecimiento de enlaces de hidrógeno (Tabla 5-37) entre los grupos NH hidrazídicos y tioamídicos de moléculas de complejo con los átomos de oxígeno del ión sulfato y de la molécula de agua (Figura 5-41) da lugar a la formación de cadenas lineales de dihelicatos [Ag₂(H₂DABMe)₂]. Se establecen, además, enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos tioamídicos de helicatos alternos.

D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
N6-H6...O4	2.838(17)	161(11)	
N5-O2...O2	2.846(19)	167(14)	
O5-H5...O1	2.789(16)	150(6)	
N1-H1...O3	2.761(17)	165(28)	x, y-1, z
N2-H2...O1	2.80(2)	154(21)	-x+1/2, y-1, -z+1
N6B-H6B...O4	2.97(2)	122(4)	-x+1/2, y-1, -z+1
N2B-H2B...O2	2.765(19)	162(10)	-x+1/2, y, -z+1
NB1-H1B...O5	2.834(18)	149(6)	-x+1/2, y, -z+1

Tabla 5-37. Enlaces de hidrógeno del complejo [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O.

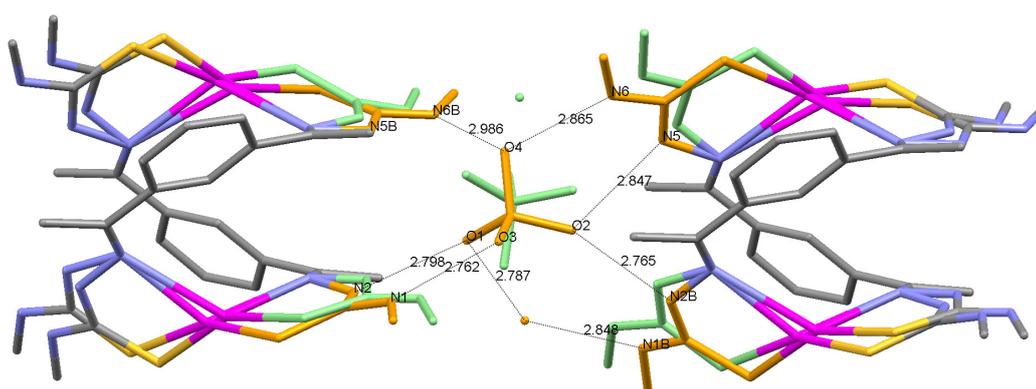


Figura 5-41. Enlaces de hidrógeno de la red cristalina del complejo [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄)·H₂O en los que están involucrados los átomos desordenados.

5.2.2.4.5. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$

Por evaporación lenta de las aguas madres procedentes de la síntesis electroquímica del complejo de cobre con el ligando H_2DABMe , se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5-38 se recogen los principales datos cristalográficos para este complejo. En la Figura 5-42 se muestra su unidad asimétrica.

Fórmula	$\text{Cu}_2\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_2$	Z	4
Peso molecular	493.54	D/g cm⁻³	1.879
Grupo espacial	P21/c	Intervalo θ /°	1.56- 26.54
Sistema cristalino	Monoclínico	Reflexiones medidas	18515
Tamaño cristal /mm	0.10 x 0.07 x 0.04	Reflexiones únicas [R_{int}]	4010 [0.0559]
a/Å	13.7440(5)	μ /mm⁻¹	2.700
b/Å	6.4570(3)	F(000)	1000
c/Å	20.7280(7)	Residuos/e Å⁻³	0.597 y -0.465
β/°	108.449(2)	Índices R finales [I>2σ(I)]	0.0350 [0.0723]
V/Å³	1744.97(13)	Índices R [todos los datos]	0.0568 [0.0775]

Tabla 5-38. Principales datos cristalográficos de $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$.

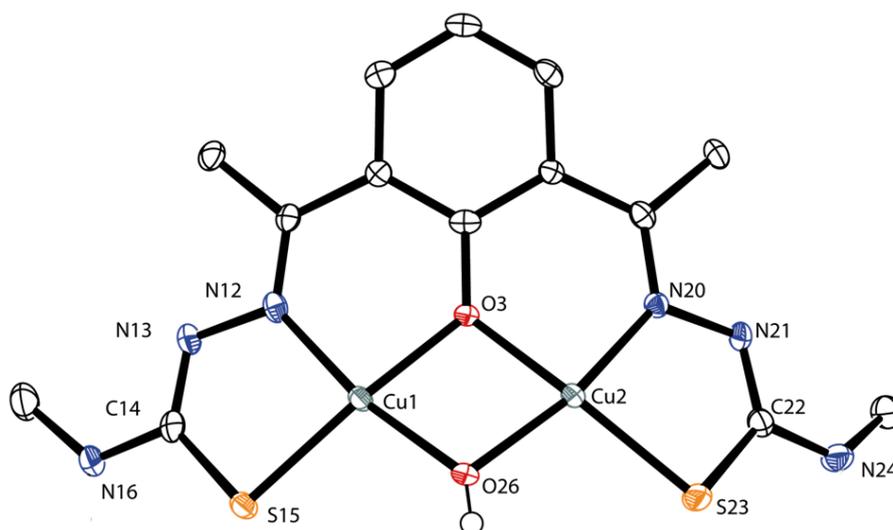


Figura 5-42. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$.

El complejo cristaliza en forma de moléculas discretas $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$, en las que cada molécula del nuevo ligando formado $[\text{DABMe}']^{3-}$ coordina a dos iones $\text{Cu}(\text{II})$

a través de un sistema dador [N₂S₂O], formado por los átomos de nitrógeno imínicos, los átomos de azufre tioamídicos y un oxígeno fenólico formado en un proceso de oxidación intramolecular (ver Figura 5-42).

Cada uno de los iones Cu(II) del complejo está coordinado a un átomo de nitrógeno imínico y a un átomo de azufre tioamídico del ligando [DABMe']³⁻ (Figura 5-43). Además, los átomos de oxígeno fenólicos e hidroxílicos procedentes del proceso de hidroxilación actúan como puentes entre dos centros metálicos. De este modo, la geometría de coordinación para cada ión Cu(II) puede ser descrita como plano cuadrada distorsionada. La distorsión de esta geometría se refleja en los valores de los ángulos de enlace (Tabla 5-39): los ángulos O26-Cu1-O3 [91.01°], O26-Cu1-S15 [100.70°] y O26-Cu2-S23 [103.29°] son mayores que el valor teórico de 90° correspondiente a una geometría plano cuadrada ideal, mientras que N12-Cu1-O3 [78.89°], N12-Cu1-S15 [89.69°], O26-Cu2-O3 [78.47°], N20-Cu2-O3 [88.95°] y N20-Cu2-S23 [87.92°] presentan valores inferiores.

Distancias de enlace (Å)			
Cu1-O26	1.926(2)	Cu2-O26	1.926(2)
Cu1-O26b	2.487(2)	Cu2-N20	1.931(2)
Cu1-N12	1.930(3)	Cu2-O3	1.967(2)
Cu1-O3	1.950(2)	Cu2-S23	2.2434(9)
Cu1-S15	2.2290(9)	Cu2-S15b	2.9731(9)
Cu1-Cu2	3.0008(5)		
Ángulos de enlace (°)			
O26-Cu1-N12	169.58(10)	O26-Cu2-N20	166.58(10)
O26-Cu1-O3	91.01(10)	O26-Cu2-O3	78.47(9)
N12-Cu1-O3	78.89(9)	N20-Cu2-O3	88.95(9)
O26-Cu1-S15	100.70(7)	O26-Cu2-S23	103.29(8)
N12-Cu1-S15	89.69(8)	N20-Cu2-S23	87.92(8)
O3-Cu1-S15	170.36(7)	O3-Cu2-S23	166.97(7)
N12-Cu1-Cu2	131.20(8)	N20-Cu2-Cu1	128.19(8)
S15-Cu1-Cu2	137.95(3)	S23-Cu2-Cu1	139.63(3)

Tabla 5-39. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)].

Los valores de las distancias de enlace (Tabla 5-39) entre los centros metálicos y los átomos de nitrógeno imínicos, Cu1-N12 y Cu2-N20 [1.930 y 1.931 Å, respectivamente] así como las distancias entre los átomos de cobre y los átomos de azufre tioamídicos Cu1-S15 y Cu2-S23 [2.2290 y 2.2434 Å] son del orden de las encontradas en otros complejos con ligandos tiosemicarbazona.^{19,59,60} Las distancias de enlace de los átomos de cobre con los átomos de oxígeno μ_2 -oxo del espaciador [Cu1-O3 y Cu2-O3 1.950 y 1.967 Å, respectivamente] y las que se establecen con los átomos de oxígeno del puente μ_2 -OH [Cu1-O26 y Cu2-O26 de 1.926 Å] son similares a las encontradas en la bibliografía para entornos de coordinación similares.^{61,62} La distancia entre los centros metálicos Cu1...Cu2 [3.0008(5) Å] es del mismo orden a las encontradas en complejos con *cores* Cu₂^{II} μ - η^2 : η^2 hidroxofenoxo,⁶¹⁻⁶³ y ligeramente superior a la suma de sus radios de van der Waals,⁶⁴ lo que estaría de acuerdo con el establecimiento de algún tipo de interacción secundaria entre los centros metálicos.⁶⁵ Los centros metálicos se desplazan 0.074 Å respecto al plano formado por los átomos N12-O3-O26-S15 en el caso de Cu1, mientras que cada Cu2 está desplazado 0.168 Å del plano N20-O3-O26-S23.

Para la formación de este complejo, de acuerdo con los precedentes encontrados en la bibliografía,^{66,67} proponemos un mecanismo de reacción en seis etapas (Esquema 5-3).

En primer lugar, se lleva a cabo la síntesis electroquímica del complejo de Cu(I), que al interactuar con el O₂ presente en el medio de reacción conduce a la formación de un aducto Cu(I)-O₂-Cu(I). A continuación, tendría lugar la reacción de oxidación del complejo

59 P. J. Blower, T. C. Castle, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labisbal, F. E. Sowrey, S. J. Teat, M. J. Went, *Dalton Trans.*, **2003**, 4416.

60 M. C. Aguirre, J. Borrás, A. Castiñeiras, J. M. García-Monteaudo, I. García-Santos, J. Niclós, D. X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1231.

61 G. Battaini, E. Monzani, A. Perotti, C. Para, L. Casella, L. Santagostini, M. Gullotti, R. Dillinger, C. Näther, F. Tuczek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4185.

62 O. Sander, A. Henß, C. Nather, C. Würtele, M. C. Holthausen, S. Schindler, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9714.

63 E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, G. Nardin, L. Randaccio, S. Geremia, P. Zanella, G. Opromolla, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5359.

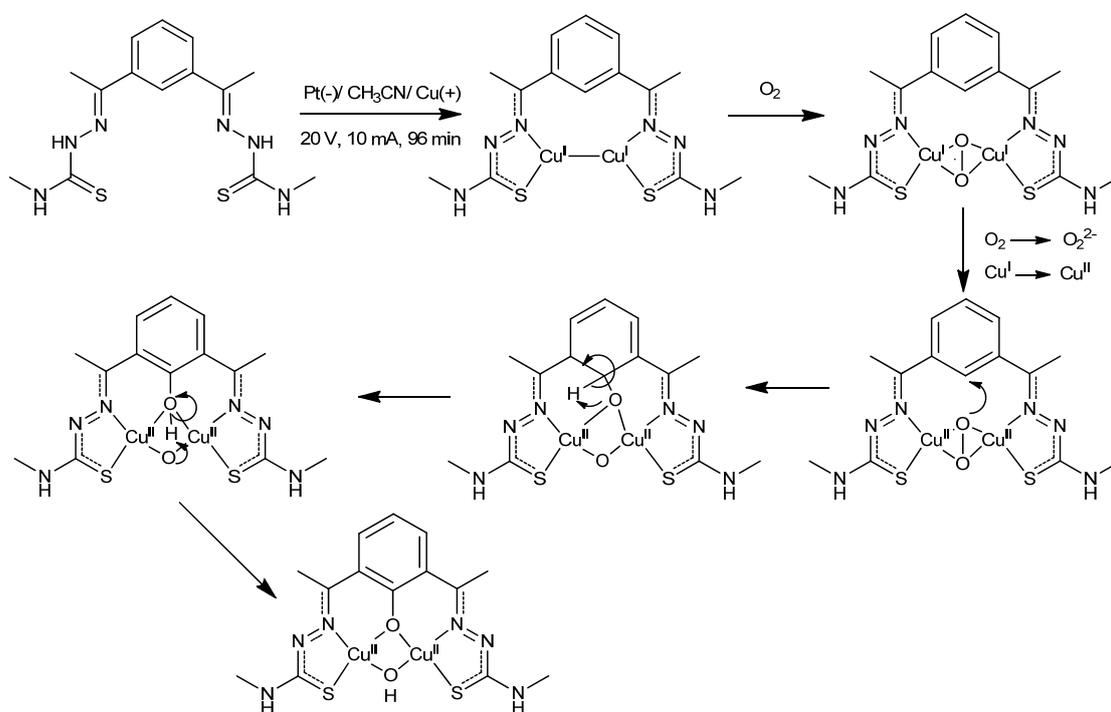
64 *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed. (Eds.: J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter), Harper Collins College Publishers, New York, **1993**.

65 a) Y. Cheng, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7339; b) M. Faulhaber, M. Driess, K. Merz, *Chem. Commun.*, **1998**, 1887.

66 S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 18031.

67 A. Poater, X. Ribas, A. Llobet, L. Cavallo, M. Solà, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17710.

de Cu(I) por parte del O₂ molecular (E°= 0.463 V).⁶⁸ En este paso se produciría la ruptura del doble enlace O=O, con lo que se favorece el ataque intramolecular del átomo de oxígeno sobre el carbono aromático del espaciador. El grupo saliente, el átomo de hidrógeno aromático, se transfiere inicialmente al oxígeno unido al anillo aromático, para volver a ser transferido al otro átomo de oxígeno μ₂ procedente de la molécula de O₂, lo que da lugar al co-ligando hidroxilo. El resultado es la formación del complejo [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)],⁶⁷ que contiene el nuevo ligando pentadentado [DABMe']³⁻ (Figura 5-43).



Esquema 5-3. Propuesta de mecanismo de formación de [Cu₂^{II}(DABMe)(OH)].

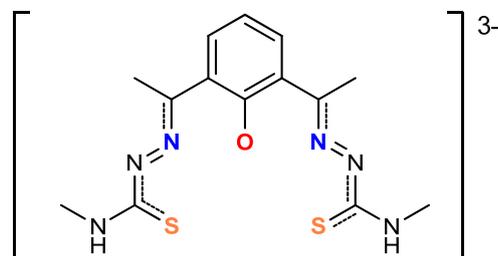


Figura 5-43. Ligando [DABMe']³⁻.

Cada molécula de complejo establece contactos débiles con átomos de una molécula de complejo vecina: uno de los centros de Cu(II) está enlazado a un átomo de oxígeno μ_2 -OH [Cu1-O26b 2.487 (4) Å], mientras que el otro centro metálico se coordina a un átomo de azufre tioamídico [Cu2-S15b 2.9731(9) Å] (Figura 5-44). Si tenemos en cuenta estos contactos débiles, la geometría de coordinación podría considerarse pirámide de base cuadrada ($\tau_1= 0.013$; $\tau_2= 0.0065$).⁶⁹ La base de la pirámide estaría formada por los dos átomos de oxígeno, los nitrógenos imínicos y los azufres tioamídicos, mientras que las posiciones apicales de los entornos de Cu1 y Cu2 estarían ocupadas por los átomos de oxígeno (O26b) y azufre (S15b), respectivamente, de una molécula de complejo vecina. Los iones Cu(II) se situarían sobre la base de la pirámide.

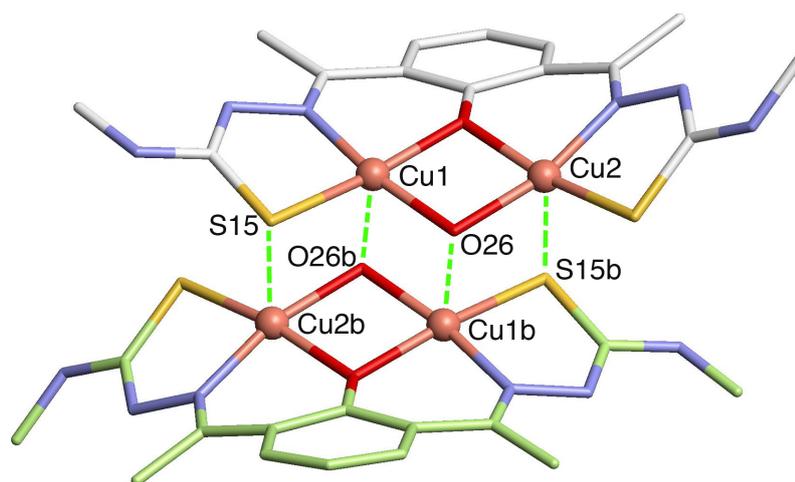


Figura 5-44. Estructura del complejo pseudo-tetranuclear $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]_2$.

En la estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe})]$ (Figura 5-44) se observa como las moléculas de ligando se disponen de forma antiparalela, lo que conlleva la formación de un clúster de iones Cu(II) pseudocúbico (Figura 5-45), tal como ha sido encontrado previamente en la bibliografía en diversos trabajos en los que este tipo de puentes hidroxio:fenoxy conectan dos iones de Cu(II).^{62,70}

69 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

70 G. Battaini, L. Casella, M. Gullotti, E. Monzani, G. Nardin, A. Perotti, L. Randaccio, L. Santagostini, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1197.

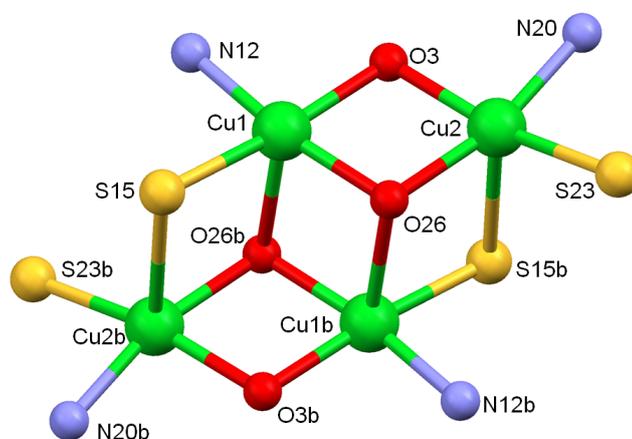


Figura 5-45. Core del clúster pseudocúbico en el complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]_2$.

En la red cristalina del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$ se establecen enlaces de hidrógeno entre los grupos tioamídicos $[\text{N16-H16}\cdots\text{S23}]$ y los co-ligandos hidroxilo $[\text{O26-H26}\cdots\text{S15}]$ con los átomos de azufre de dos moléculas de complejo vecinas (Tabla 5-40, Figura 5-46). Estas interacciones dan lugar al empaquetamiento 2D de cadenas en zig-zag (Figura 5-47).

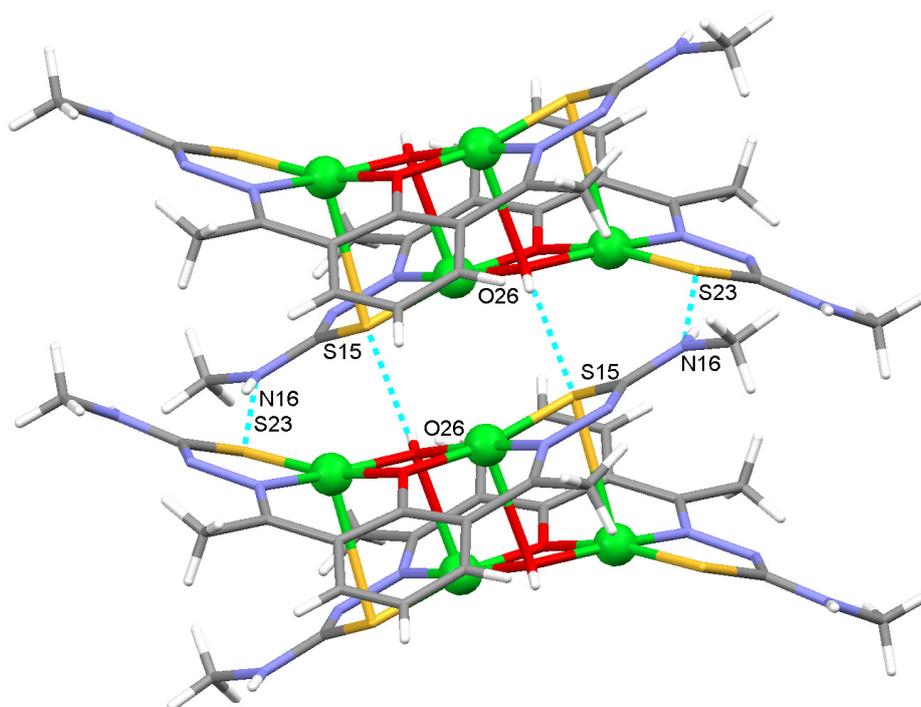


Figura 5-46. Enlaces de hidrógeno de la red cristalina de $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$.

D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
N16-H16...S23	3.619 (3)	165.44	-x+2, -y+1, -z
O26-H26...S15	3.552 (2)	161.16	-x+2, -y+1, -z

Tabla 5-40. Enlaces de hidrógeno del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$.

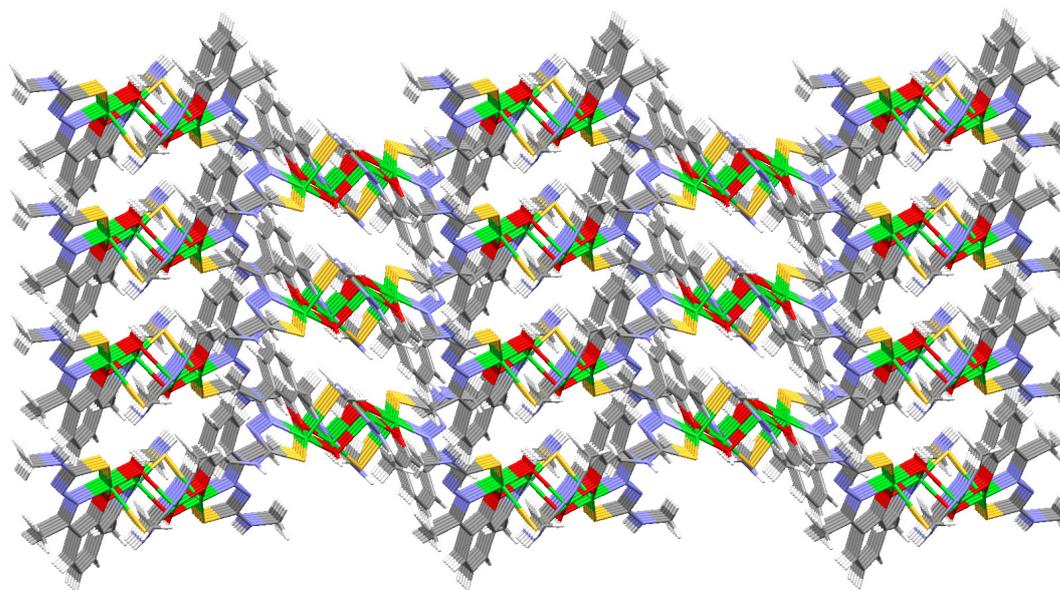


Figura 5-47. Red cristalina de $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe}')(\text{OH})]$.

5.2.2.4.6. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

En un intento de aislar el complejo de Cu(I) que se propone como especie intermedia en la formación del derivado de Cu(II) que se acaba de discutir, se repitió la síntesis del complejo en atmósfera de argón. La disolución amarilla obtenida tras la síntesis electroquímica del complejo de cobre derivado de H_2DABMe se dejó cristalizar a bajas temperaturas (-32 °C). Al cabo de dos días se obtuvieron cristales de $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5-41 se recogen los principales datos cristalográficos del complejo. En la Figura 5-48 se muestra la estructura cristalina del mismo. En la Tabla 5-43 se resumen las principales distancias, mientras que en la Tabla 5-42 se recogen los principales ángulos de enlace.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR

Fórmula	Cu ₆ C ₄₆ H ₆₀ N ₂₀ S ₆	Volumen/Å³	1744.97(13)
Peso molecular	1466.86	Z	8
Grupo espacial	P-1	D/g cm⁻³	1691
Sistema cristalino	Triclínico	Intervalo θ /°	0.96- 26.48
Tamaño cristal /mm	0.15 x 0.08 x 0.03	Reflexiones medidas	42252
a/Å	11.2032(12)	Reflexiones únicas [R_{int}]	11748 [0.0957]
b/Å	12.6954(13)	μ /mm⁻¹	2.446
c/Å	21.885(2)	F(000)	1492
α/°	92.663(6)	Residuos/e Å⁻³	0.916597 y -0.564
β/°	108.449(2)	Índices R finales [I>2σ(I)]	0.0516 [0.0959]
γ/°	110.058(6)	Índices R [todos los datos]	0.1076 [0.1085]

Tabla 5-41. Principales datos cristalográficos del complejo [Cu₆^I(DABMe)₃]₂·2CH₃CN.

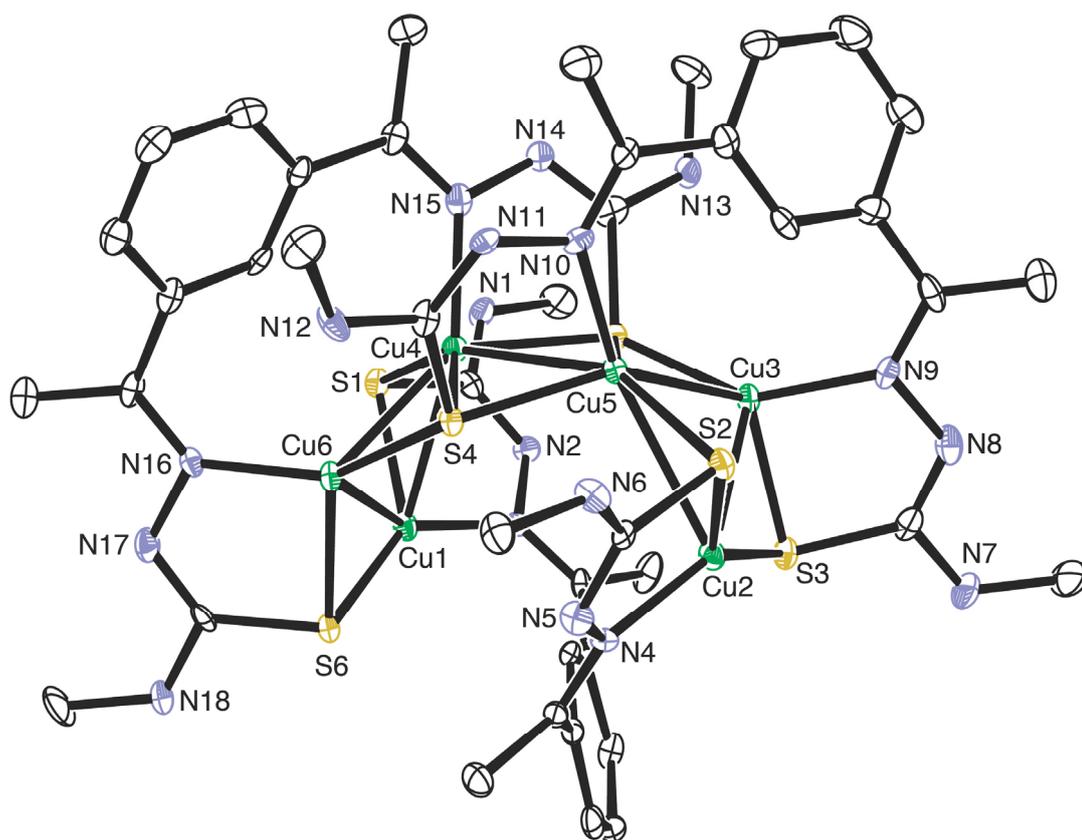


Figura 5-48. Estructura cristalina del helicato clúster [Cu₆^I(DABMe)₃]₂·2CH₃CN.

Los cristales están formados por moléculas discretas $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3]$, solvatadas por dos moléculas de acetonitrilo. Se trata de un complejo hexanuclear de Cu(I) en el que tres unidades de ligando bidesprotonado $[\text{DABMe}]^{2-}$ están dispuestas alrededor de seis iones metálicos. Dos de las unidades de ligando $[\text{DABMe}]^{2-}$ están enlazadas al *core* central Cu_6 sin cruzarse, mientras que la tercera molécula de ligando bidesprotonado se cruza en un plano perpendicular a ellos, lo que da lugar a una disposición helicoidal. La estructura puede describirse como un *helicato clúster* hexanuclear de Cu(I) (Figura 5-49). En la celda unidad del helicato $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ se observa una mezcla racémica de los dos enantiómeros.

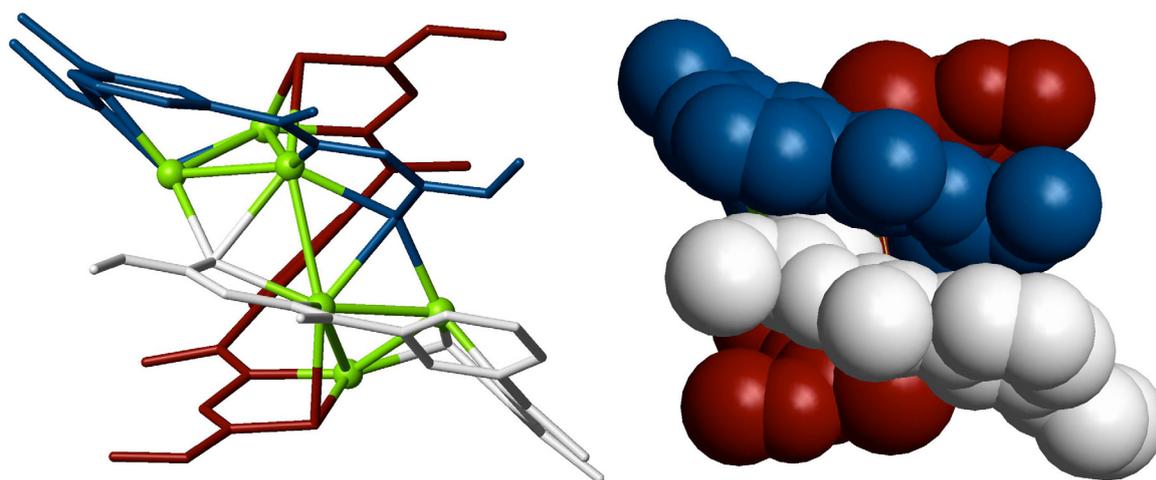


Figura 5-49. Representación en *sticks* (izquierda) y *spacefill* (derecha) del *helicato clúster* hexanuclear, donde cada molécula de ligando ha sido individualmente coloreada en rojo, blanco y azul.

El término *helicato clúster* fue introducido por nuestro grupo de investigación en el año 2005 y definido como “*helicato polinuclear en el que los centros metálicos se encuentran organizados formando un poliedro alrededor del eje helicoidal*”.^{2a} Nuestra experiencia nos ha permitido establecer que los ligandos *bistiosemicarbazona* conducen a la formación de *helicatos clúster* tetranucleares con los iones metálicos Ag(I) y Cu(I) (Figura 5-50).¹⁹ Desde entonces otros grupos han publicado nuevos trabajos en los que se

presentan ejemplos de *helicatos clúster*.⁷¹ Estos helicatos clúster presentan *cores* de tres iones Ni(II),^{71b} cuatro^{71a} y cinco^{71c} iones Cu(I). Hasta el momento, no se ha encontrado ningún helicato clúster hexanuclear, por lo que podemos afirmar que el complejo [Cu₆^I(DABMe)₃]·2CH₃CN que aquí se presenta, es el único ejemplo de helicato clúster hexanuclear.

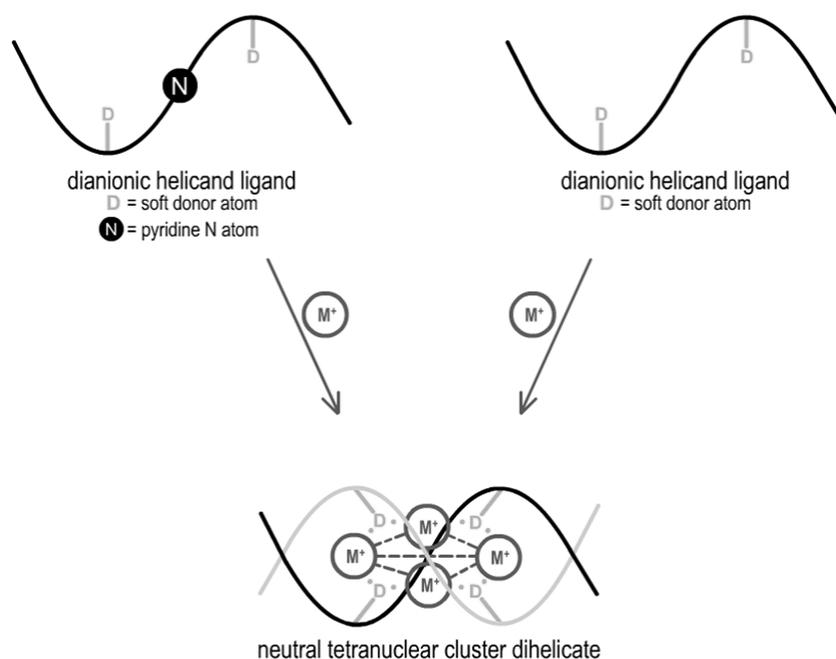


Figura 5-50. Vía de obtención de helicatos clúster tetranucleares.¹⁹

Cuatro de los iones Cu^I del *core* metálico [Cu1, Cu2, Cu3 y Cu6] se encuentran en un entorno trigonal distorsionado, coordinados a dos átomos de azufre μ_2 -tiolato de dos moléculas de ligando y a un átomo de nitrógeno imínico. Los otros dos centros metálicos [Cu4 y Cu5] están tetracoordinados por dos átomos de azufre μ_2 -tiolato y un átomo de azufre μ_3 -tiolato de diferentes moléculas de ligando, completándose la coordinación con un átomo de nitrógeno imínico (Figura 5-51). De este modo, los tres ligandos actúan como [N₂S₂] *bis*bidentados. La distorsión respecto a una geometría trigonal en torno a los centros Cu1, Cu2, Cu3 y Cu6 se refleja en los valores de los ángulos de enlace en los que están

71 a) M. Bera, G. Aromí, W. T. Wong, D. Ray, *Chem. Commun.*, **2006**, 671; b) J.-Z. Hou, M. Li, Z. Li, S.-Z. Zhan, X.-C. Huang, D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1711; c) S.-Z. Zhan, M. Li, J.-Z. Hou, J. Ni, D. Li, X.-C. Huang, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8916.

implicados los átomos de azufre, cobre y nitrógeno, cuyo intervalo está entre 86.57 y 144.57°. Además, la distorsión respecto de la geometría tetraédrica ideal alrededor de los iones Cu4 y Cu5 se muestra por el valor de los ángulos en los que están implicados los mismos átomos pero, en este caso, sus valores están dentro del intervalo 84.98-110.82°.

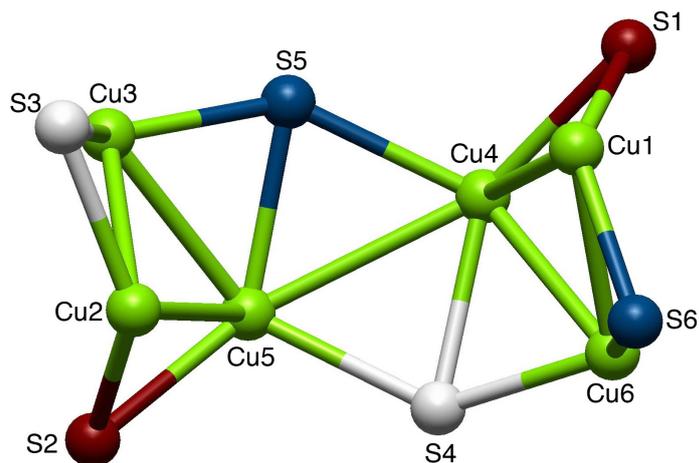


Figura 5-51. Core del clúster hexanuclear del complejo $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

El *core* central Cu_6 (Figura 5-51) puede ser descrito como dos triángulos [Cu1-Cu4-Cu6 y Cu2-Cu3-Cu5] conectados por sus vértices más próximos [Cu4-Cu5]. Las distancias entre los centros metálicos $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ están en el intervalo 2.58-2.94 Å. Estas distancias son más cortas entre centros metálicos puenteados (2.58-2.64 Å) que aquellos que no lo están (2.84-2.93 Å), como también se encontró para otros complejos clústeres de $\text{Cu}(\text{I})$.^{2a,71c,72,73} Estas distancias son próximas a la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de Cu (2.80 Å),⁶⁴ lo que estaría de acuerdo con la propuesta de la existencia de interacciones $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$.⁷⁴ Considerando las interacciones intermetálicas el índice de coordinación pasaría a ser distinto en función del centro metálico que consideremos (Figura 5-51). Así, para los átomos de cobre tricoordinados, Cu1, Cu2, Cu3 y Cu6 el índice de coordinación sería cinco, con geometría pirámide de base cuadrada

72 M. Gennari, M. Lanfranchi, R. Cammi, M. A. Pellinghelli, L. Marchi, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10143.

73 B. K. Maiti, K. Pal, S Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5548; b) S. Zeevi, E. Y. Tshuva, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5369; c) M. Du, R.-Q. Zou, R.-Q. Zhong, Q. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 1437.

74 a) Y. Cheng, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7339; b) M. Faulhaber, M. Driess, K. Merz, *Chem. Commun.*, **1998**, 1887.

distorsionada, mientras que Cu₄ y Cu₅ pasarían a tener un índice de coordinación siete y geometría bipiramidal pentagonal.

Ángulos de enlace (°)					
N3-Cu1-S6	138.18(13)	S5-Cu3-Cu2	108.04(4)	N10-Cu5-S5	109.64(13)
N3-Cu1-S1	87.60(13)	S3-Cu3-Cu2	53.42(4)	S4-Cu5-S5	104.14(5)
S6-Cu1-S1	134.13(6)	Cu5-Cu3-Cu2	66.47(3)	S2-Cu5-S5	136.46(5)
N3-Cu1-Cu6	146.18(12)	N15-Cu4-S5	84.98(12)	N10-Cu5-Cu3	130.07(11)
S6-Cu1-Cu6	56.99(4)	N15-Cu4-S4	110.82(13)	S4-Cu5-Cu3	139.39(4)
S1-Cu1-Cu6	87.48(4)	S5-Cu4-S4	105.13(5)	S2-Cu5-Cu3	85.87(4)
N3-Cu1-Cu4	94.35(12)	N15-Cu4-S1	105.99(13)	S5-Cu5-Cu3	51.18(4)
S6-Cu1-Cu4	112.18(4)	S5-Cu4-S1	106.11(5)	N10-Cu5-Cu4	92.08(13)
S1-Cu1-Cu4	53.06(4)	S4-Cu4-S1	133.08(5)	S4-Cu5-Cu4	53.59(4)
Cu6-Cu1-Cu4	56.81(2)	N15-Cu4-Cu6	131.24(12)	S2-Cu5-Cu4	153.48(4)
N4-Cu2-S2	86.57(12)	S5-Cu4-Cu6	139.54(5)	S5-Cu5-Cu4	52.12(4)
N4-Cu2-S3	137.86(12)	S4-Cu4-Cu6	50.80(4)	Cu3-Cu5-Cu4	100.46(3)
S2-Cu2-S3	135.53(5)	S1-Cu4-Cu6	83.06(4)	N10-Cu5-Cu2	152.59(13)
N4-Cu2-Cu3	146.63(12)	N15-Cu4-Cu5	92.50(12)	S4-Cu5-Cu2	101.19(4)
S2-Cu2-Cu3	88.97(4)	S5-Cu4-Cu5	54.47(4)	S2-Cu5-Cu2	49.05(4)
S3-Cu2-Cu3	56.01(4)	S4-Cu4-Cu5	52.26(4)	S5-Cu5-Cu2	94.48(4)
N4-Cu2-Cu5	95.13(12)	S1-Cu4-Cu5	152.46(4)	Cu3-Cu5-Cu2	57.25(2)
S2-Cu2-Cu5	54.78(4)	Cu6-Cu4-Cu5	100.15(3)	Cu4-Cu5-Cu2	113.50(3)
S3-Cu2-Cu5	110.25(5)	N15-Cu4-Cu1	154.29(13)	N16-Cu6-S4	144.34(13)
Cu3-Cu2-Cu5	56.28(2)	S5-Cu4-Cu1	101.66(4)	N16-Cu6-S6	89.46(13)
N9-Cu3-S5	144.57(14)	S4-Cu4-Cu1	91.59(4)	S4-Cu6-S6	123.75(6)
N9-Cu3-S3	89.94(13)	S1-Cu4-Cu1	48.30(4)	N16-Cu6-Cu1	103.54(13)
S5-Cu3-S3	122.35(6)	Cu6-Cu4-Cu1	55.00(2)	S4-Cu6-Cu1	106.85(4)
N9-Cu3-Cu5	120.34(13)	Cu5-Cu4-Cu1	111.69(3)	S6-Cu6-Cu1	53.45(4)
S5-Cu3-Cu5	60.35(4)	N10-Cu5-S4	85.75(12)	N16-Cu6-Cu4	119.45(13)
S3-Cu3-Cu5	117.57(4)	N10-Cu5-S2	103.54(13)	S4-Cu6-Cu4	58.24(4)
N9-Cu3-Cu2	102.92(13)	S4-Cu5-S2	105.70(5)	S6-Cu6-Cu4	119.80(4)
				Cu1-Cu6-Cu4	68.19(3)

Tabla 5-42. Principales ángulos de enlace (°) del complejo [Cu₆^I(DABMe)₃]₂·2CH₃CN.

Las distancias de enlace entre los centros metálicos y los átomos de nitrógeno imínicos, con valores entre 1.987 y 2.092 Å, son similares a los encontrados en la

bibliografía,^{2a,71a,c} al igual que las distancias con los átomos de azufre tioamídicos, en el intervalo 2.1678- 2.4179 Å.^{2a,73}

Distancias de enlace (Å)					
Cu1-Cu6	2.5919(9)	N9-Cu3	1.995(4)	S3-Cu3	2.3009(16)
Cu1-Cu4	2.9376(9)	N10-Cu5	2.078(4)	S4-Cu6	2.1708(15)
Cu2-Cu3	2.6171(9)	N15-Cu4	2.092(4)	S4-Cu5	2.3405(14)
Cu2-Cu5	2.8528(10)	N16-Cu6	1.987(4)	S4-Cu4	2.3817(16)
Cu3-Cu5	2.5881(9)	S1-Cu1	2.2371(16)	S5-Cu3	2.1678(15)
Cu4-Cu6	2.6479(9)	S1-Cu4	2.3948(15)	S5-Cu4	2.3451(14)
Cu4-Cu5	2.8472(10)	S2-Cu2	2.2192(15)	S5-Cu5	2.4179(15)
N3-Cu1	2.046(4)	S2-Cu5	2.4002(16)	S6-Cu1	2.2221(15)
N4-Cu2	2.062(4)	S3-Cu2	2.2285(15)	S6-Cu6	2.3196(15)

Tabla 5-43. Principales distancias de enlace (Å) del complejo $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

En la red de este complejo de cobre hexanuclear se establecen enlaces de hidrógeno (Tabla 5-44) entre los grupos NH tioamídicos y los átomos de nitrógeno imínicos de una molécula de complejo vecina, lo que da lugar a la formación de cadenas lineales de $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Figura 5-52). Además los grupos NH tioamídicos también intervienen en la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de disolvente.

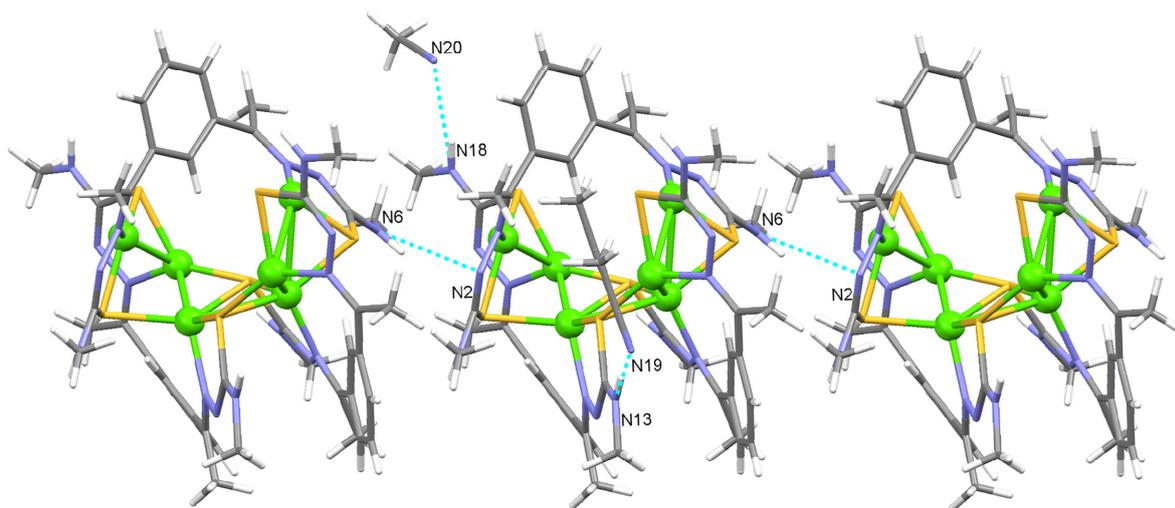


Figura 5-52. Formación de cadenas de $[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ mediante enlaces de hidrógeno.

D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
N6-H6...N2	2.987 (7)	140.42	x-1, +y, +z
N13-H13...N19	3.205 (7)	155.60	x, +y-1, +z
N18-H18...N20	3.059 (8)	129.05	x, +y+1, +z

Tabla 5-44. Enlaces de hidrógeno de [Cu₆^I(DABMe)₃] \cdot 2CH₃CN.

5.2.2.5. *Spectrometría de masas*

La formación de los complejos derivados de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) se ha confirmado mediante la técnica de electrospray de ión positivo (ESI+). Los picos más significativos de los espectros se recogen en las Tablas 5-45, 5-46, 5-47 y 5-48.

El patrón de fragmentación que se observa en los espectros de estos compuestos es diferente dependiendo del estado de oxidación del metal en el complejo. Así, en los complejos derivados de los iones divalentes Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) se observa la aparición de picos correspondientes a fragmentos [M₂L+H]⁺, [ML₂+H]⁺ y [M₂L₂+H]⁺. En la Figura 5-53 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de masas (ESI+) correspondiente al complejo Co₂(DABPh)₂ \cdot 2H₂O. Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente por nuestro grupo de investigación,^{4,21} lo que nos permite proponer una estequiometría [M₂L₂] para estos complejos.

En los espectros realizados a los complejos de Cu(II) se observa la aparición del pico correspondiente a la especie [Cu₂^{II}L'(OH)+H]⁺, donde [L'] corresponde al ligando hidroxilado (Figura 5-43). Por tanto, los espectros de ESI+ realizados a estos complejos parecen confirmar que se ha producido la reacción de hidroxilación y la obtención del complejo dinuclear. Además, en el complejo derivado de H₂DABMe también se observa el fragmento correspondiente a la unidad tetranuclear [Cu₄^{II}L'₂(OH)₂+H]⁺.

El espectro de MALDI realizado al complejo [Cu₆(DABMe)₃] \cdot 2CH₃CN confirmó su naturaleza polinuclear, por la aparición de señales correspondientes a los fragmentos [Cu₄L₂]⁺, [Cu₆L₃]⁺ y [Cu₇L₃]⁺ (Figura 5-54).

Complejo	m/z [Fragmento]
$\text{Co}_2(\text{DABMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	394.2 $[\text{ML}+\text{H}]^+$, 730.0 $[\text{ML}_2+\text{H}]^+$, 787.0 $[\text{M}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$
$\text{Ni}_2(\text{DABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	393.2 $[\text{ML}+\text{H}]^+$, 729.0 $[\text{ML}_2+\text{H}]^+$, 785.2 $[\text{M}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$
$\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DABMe})(\text{OH})$	492.8 $[\text{M}_2\text{L}'(\text{OH})+\text{H}]^+$, 986.7 $[\text{M}_4\text{L}'_2(\text{OH})_2+\text{H}]^+$
$[\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{DABMe})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^*$	922.8 $[\text{M}_4\text{L}_2+\text{H}]^+$, 1384.8 $[\text{M}_6\text{L}_3+\text{H}]^+$, 1446.6 $[\text{M}_7\text{L}_3+\text{H}]^+$
$\text{Ag}_4(\text{DABMe})_2$	443.0 $[\text{ML}+\text{H}]^+$, 552.0 $[\text{M}_2\text{L}+\text{H}]^+$, 992.9 $[\text{M}_3\text{L}_2+\text{H}]^+$, 1100.8 $[\text{M}_4\text{L}_2+\text{H}]^+$, 1206.8 $[\text{M}_5\text{L}_2+\text{H}]^+$, 1648.4 $[\text{M}_6\text{L}_3+\text{H}]^+$, 1758.4 $[\text{M}_7\text{L}_3+\text{H}]^+$
$[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{DABMe})_2](\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	443.9 $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}+\text{H})]^+$
$\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2$	399.2 $[\text{ML}+\text{H}]^+$, 735.0 $[\text{ML}_2+\text{H}]^+$, 799.0 $[\text{M}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$
$\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2$	445.2 $[\text{ML}+\text{H}]^+$, 785.1 $[\text{ML}_2+\text{H}]^+$, 898.8 $[\text{M}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$
$\text{Pb}_2(\text{DABMe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	543.2 $[\text{ML}+\text{H}]^+$, 751.1 $[\text{M}_2\text{L}+\text{H}]^+$

Tabla 5-45. Señales más importantes de los espectros de ESI+ (MALDI)* de los complejos derivados de H₂DABMe.

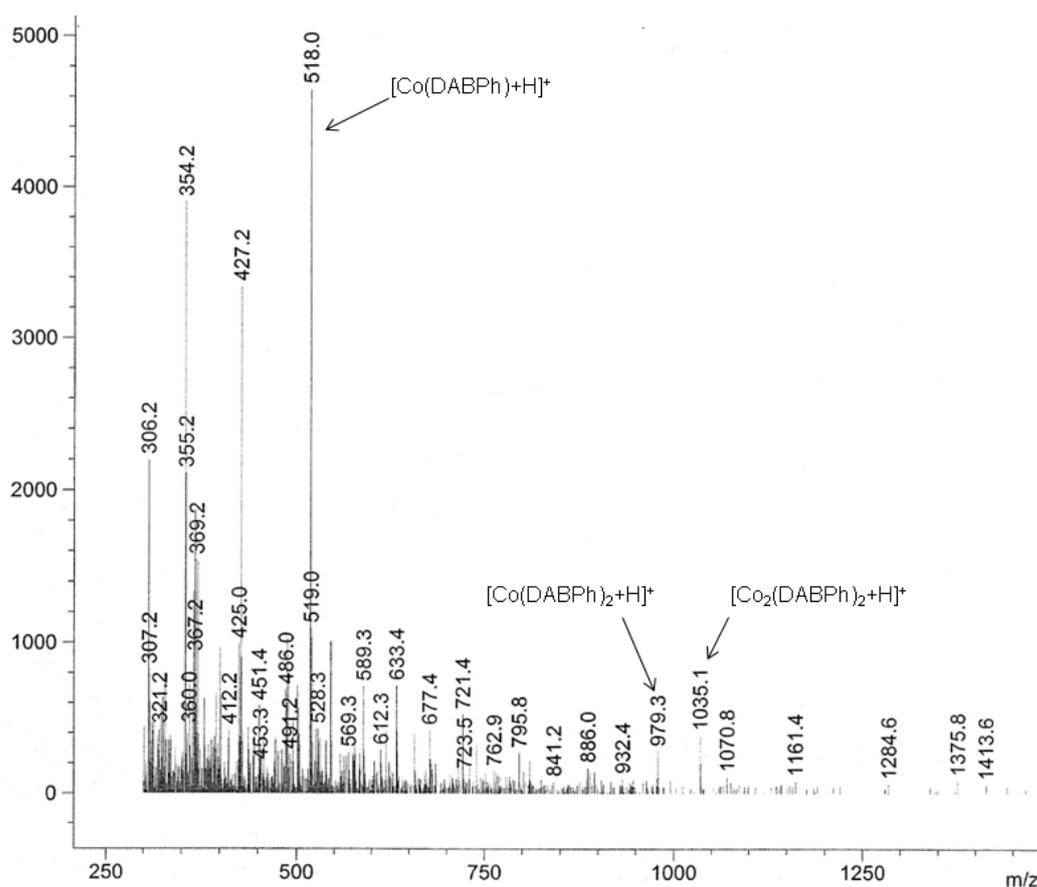


Figura 5-53. Espectro de masas (ESI+) del complejo $\text{Co}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

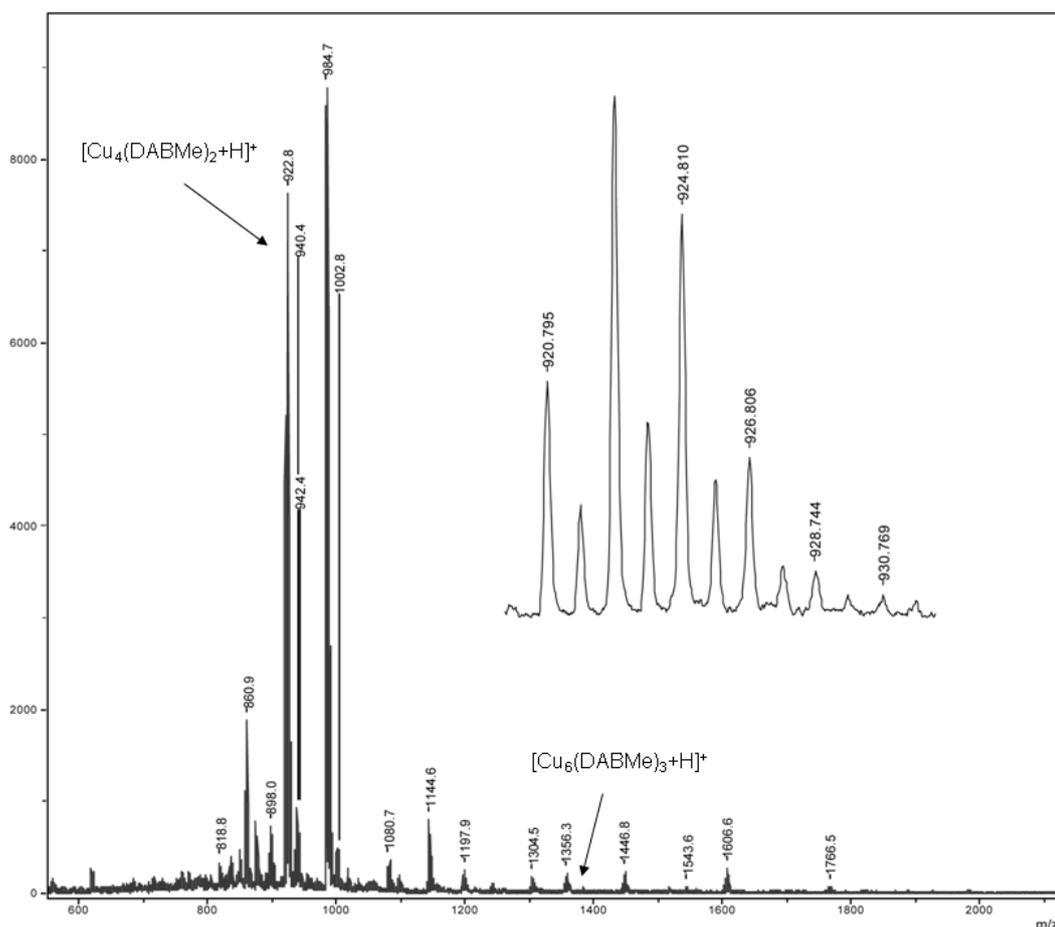


Figura 5-54. Espectro MALDI del complejo Cu₆(DABMe)₃·2CH₃CN.

En los espectros de los complejos derivados de plata se observa la aparición de picos correspondientes a fragmentos $[ML+H]^+$ y $[M_2L+H]^+$. En el caso del complejo derivado de H₂DABMe (Figura 5-55) se ha observado además un pico correspondiente a la especie $[M_4L_2+H]^+$. Teniendo en cuenta estos resultados, así como los obtenidos con anterioridad por nuestro grupo de investigación, podemos proponer una estequiometría $[Ag_4L_2]$ para estos complejos.^{2a,19} Debemos señalar que en el espectro de este complejo también se observan picos correspondientes a especies de mayor nuclearidad $[M_5L_2+H]^+$, $[M_6L_3+H]^+$ y $[M_7L_3+H]^+$, similares a los que se observaban en el espectro del complejo Cu₆(DABMe)₃·2CH₃CN, por lo que no se puede descartar que este complejo de plata presente una mayor nuclearidad.

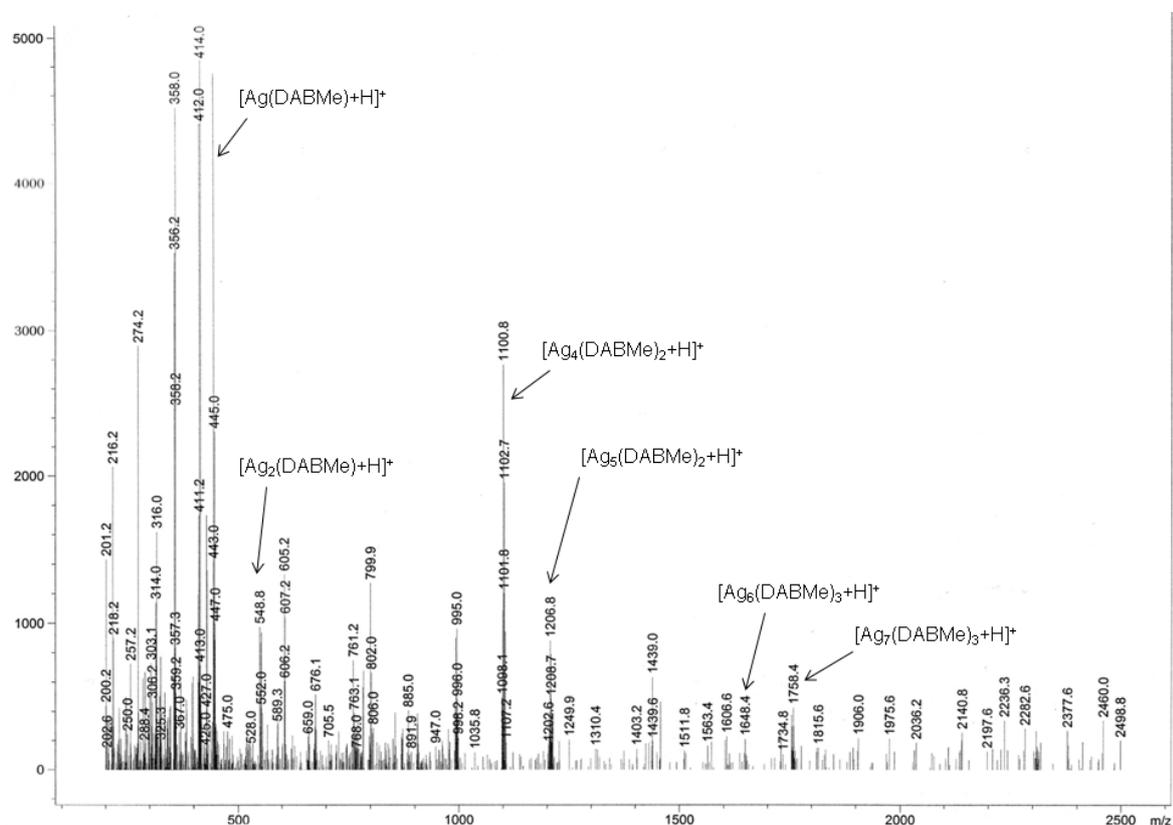


Figura 5-55. Espectro de ESI+ del complejo $[Ag_4(DABMe)_2]^+$.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Co_2(DABPh)_2 \cdot 2H_2O$	518.0 $[ML+H]^+$, 979.3 $[ML_2+H]^+$, 1035.1 $[M_2L_2+H]^+$
$Ni_2(DABPh)_2 \cdot H_2O$	518.0 $[ML+H]^+$, 575.5 $[M_2L+H]^+$, 1035.3 $[M_2L_2+H]^+$
$[Cu_2^{II}(DABPh')(OH)]$	601.2 $[M_2L'+H]^+$, 617.9 $[M_2L'(OH)+H]^+$
$Ag_4(DABPh)_2$	569.4 $[ML+H]^+$, 677.3 $[M_2L+H]^+$
$Zn_2(DABPh)_2 \cdot 2H_2O$	520.2 $[ML+H]^+$, 587.3 $[M_2L+H]^+$, 1041.3 $[M_2L_2+H]^+$
$Cd_2(DABPh)_2 \cdot 2H_2O$	573.1 $[ML+H]^+$, 685.8 $[M_2L+H]^+$, 1032.4 $[ML_2+H]^+$
$Pb_2(DABPh)_2 \cdot 4H_2O$	667.1 $[ML+H]^+$, 1132.4 $[ML_2+H]^+$

Tabla 5-46. Señales más importantes de los espectros de ESI+ de los complejos derivados de H_2DABPh .

Además, también se realizó el espectro de ESI+ a los cristales del complejo $[Ag_2(H_2DABMe)_2](SO_4) \cdot H_2O$, obtenidos en el proceso de recristalización del complejo $[Ag_4(DABMe)_2]$. En él se observa una única señal asignable a la especie $[Ag(H_2L+H)]^+$, lo

que apunta a que este compuesto mantiene en disolución la misma estructura que en estado sólido, diferente a la del compuesto sólido inicialmente aislado.

Complejo	m/z [Fragmento]
Co ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	578.1 [ML+H] ⁺ , 1098.2 [ML ₂ +H] ⁺
Ni ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4H ₂ O	577.1 [ML+H] ⁺ , 1097.2 [ML ₂ +H] ⁺
[Cu ₂ ^{II} (DABPhOMe')(OH)]	665.4 [M ₂ L'(OH)] ⁺ , 683.5 [M ₂ L'(OH)+H] ⁺
Ag ₄ (DABPhOMe) ₂	629.1 [ML+H] ⁺ , 735.0 [M ₂ L+H] ⁺ , 1149.3 [ML ₂ +H] ⁺ , 1255.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Zn ₂ (DABPhOMe) ₂ ·2H ₂ O	583.1 [ML+H] ⁺ , 650.3 [M ₂ L+H] ⁺ , 1103.3 [ML ₂ +H] ⁺
Cd ₂ (DABPhOMe) ₂	633.1 [ML+H] ⁺ , 745.5 [M ₂ L+H] ⁺ , 1153 [ML ₂ +H] ⁺
Pb ₂ (DABPhOMe) ₂ ·4.5H ₂ O	727.1 [ML+H] ⁺ , 1247 [ML ₂ +H] ⁺

Tabla 5-47. Señales más importantes de los espectros de ESI⁺ de los complejos derivados de H₂DABPhOMe.

Complejo	m/z [Fragmento]
Co ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	609.1 [ML+H] ⁺ , 666 [M ₂ L+H] ⁺
Ni ₂ (DABPhN) ₂ ·5H ₂ O	304.5 [ML+2H] ²⁺ , 607.1 [ML+H] ⁺
[Cu ₂ ^{II} (DABPhN')(OH)]·H ₂ O	694.5 [M ₂ L'+H] ⁺ , 708.6 [M ₂ L'(OH)+H] ⁺
Ag ₄ (DABPhN) ₂	653.2 [ML+H] ⁺ , 767.4 [M ₂ L+H] ⁺
Zn ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	636.9 [ML+Na] ⁺ , 680 [M ₂ L+H] ⁺
Cd ₂ (DABPhN) ₂ ·3H ₂ O	665.4 [ML+H] ⁺ , 773.5 [M ₂ L] ⁺
Pb ₂ (DABPhN) ₂ ·4H ₂ O	755.1 [ML+H] ⁺ , 1303.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Tabla 5-48. Principales picos de los espectros de ESI⁺ de los complejos derivados de H₂DABPhN.

5.2.2.6. Conductividad molar

Las medidas de conductividad molar de los complejos derivados de H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) se realizaron utilizando DMF como disolvente. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 5-49.

Ión metálico	Λ_M ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2$)			
	H ₂ DABMe	H ₂ DABPh	H ₂ DABPhOMe	H ₂ DABPhN
Co(II)	17.5	12.3	5.6	10.1
Ni(II)	5.6	7.3	9.4	6.9
Cu(II)	9.5	6.2	16.1	14.9
Ag(I)	15.0	8.5	9.1	10.0
Zn(II)	10.4	11.7	5.7	9.3
Cd(II)	3.1	9.0	4.1	8.3
Pb(II)	6.0	6.0	6.2	5.3

Tabla 5-49. Medidas de conductividad molar de los complejos derivados de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

Los valores de conductividad indican que estos complejos son compuestos no electrolitos.⁷⁵ Es por ello que las cargas de los iones metálicos deben ser compensadas con la coordinación al ligando bidesprotonado. De esta forma se confirma la formación de los complejos neutros de fórmula [M₂L₂] para Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II), [M₂L]_n para Ag(I) y [M₂L'(OH)] para los complejos de Cu(II).

5.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ¹H

Los complejos diamagnéticos derivados de los ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) fueron caracterizados por RMN de ¹H. Los experimentos fueron realizados utilizando DMSO-d₆ como disolvente. En las Figuras 5-56, 5-57, 5-58 y 5-59 se muestra la superposición de la zona aromática de los ligandos libres y de los complejos de Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Pb(II). La asignación de las señales se ha realizado en base a nuestra experiencia^{2,4} y a la bibliografía especializada.¹⁰

Los espectros de RMN de ¹H de todos estos compuestos revelan la coordinación del metal al ligando y muestran dos aspectos reseñables:

⁷⁵ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

1) La desaparición de la señal correspondiente a los grupos NH hidrazídicos (H₁) confirma que los ligandos H₂DABR actúan en su forma bidesprotonada [L]²⁻ en los complejos.

2) El gran desplazamiento a campo alto que experimenta la señal correspondiente al protón tioamídico (H₂) indica un fuerte apantallamiento, causado probablemente por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los nitrógenos y los protones tioamídicos de diferentes unidades de complejo.^{1a,2b,4} Dicho apantallamiento es sensiblemente menor en los complejos de plata.

A continuación se comentarán los desplazamientos mostrados por los protones aromáticos en los espectros de los diferentes complejos.

5.2.2.7.1. Complejos derivados de H₂DABMe

Las señales correspondientes a los protones aromáticos H₃ y H₄ experimentan los desplazamientos más significativos en estos complejos. Así, podemos comprobar que en los complejos de plata, cinc y cadmio el protón H₃ se ve desplazado a campo bajo mientras que el protón H₄ se desplaza, en menor medida, a campo alto. Sin embargo, en el complejo de plomo ocurre lo contrario, es decir, el protón H₃ se desplaza ligeramente a campo alto mientras que el protón H₄ lo hace a campo bajo (Figura 5-56). En el espectro del complejo de cadmio se observan acoplamientos con los núcleos ^{111/113}Cd lo que origina la aparición de señales satélite (H_{4s} y H_{2s}).

Además, en los espectros de los complejos de cinc y plomo, las señales correspondientes a los protones H₂ aparecen desdobladas. En el caso del derivado de cinc se observa además, el desdoblamiento de los protones H₄. Este hecho es indicativo de la no equivalencia de las dos ramas de la tiosemicarbazona cuando se produce la coordinación a los centros metálicos, lo que podría apuntar al mantenimiento en disolución de la estructura tipo mesocato que presenta en estado sólido.

Podemos intentar establecer algún tipo de correlación entre las estructuras que presentan estos complejos en estado sólido y en disolución. Así, en los espectros de los

derivados de Ag(I) y Cd(II) no se observa un desdoblamiento de las señales, lo que podría apuntar a que ambas ramas de las tiosemicarbazona son equivalentes. Cabe destacar que los complejos de Zn(II) y Cd(II) presentan un diferente comportamiento en disolución y también diferentes tipos de estructura en estado sólido (tipo mesocato en el primer caso y dihelicato en el segundo).

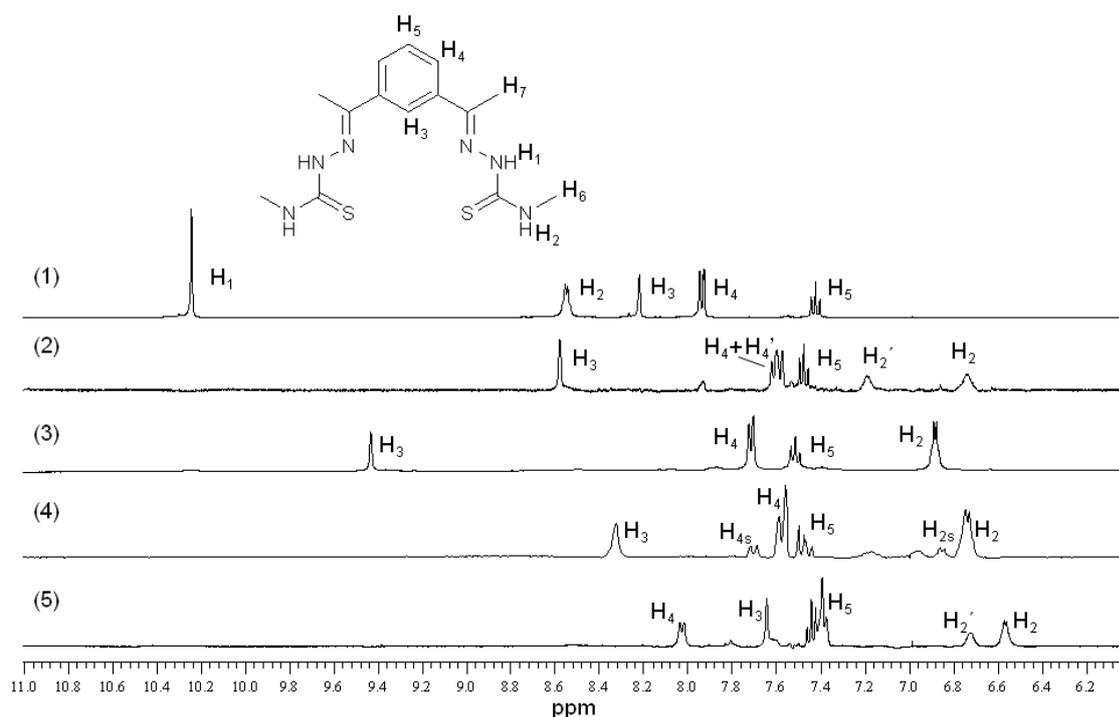


Figura 5-56. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ^1H (DMSO-d_6) del ligando H_2DABMe (1) y de los complejos $\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ag}_4(\text{DABMe})_2$ (3), $\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2$ (4) y $\text{Pb}_2(\text{DABMe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5).

$\text{Zn}_2(\text{DABMe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.58 (s, 1H, H_3), 7.60 (d+d, 2H, $\text{H}_4+\text{H}_4'$, $J = 7.9$ Hz), 7.47 (t, 1H, H_5 , $J = 7.9$ Hz), 7.17 (c, 1H, H_2' , $J = 4.4$ Hz), 6.73 (c, 1H, H_2 , $J = 4.4$ Hz), 2.85 (d, 6H, H_6 , $J = 4.4$ Hz), 2.61 (s, 6H, H_7).

$\text{Ag}_4(\text{DABMe})_2$ [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.43 (s, 2H, H_3), 7.72 (d, 2H, H_4 , $J = 7.9\text{Hz}$), 7.52 (t, 1H, H_5 , $J = 7.9\text{Hz}$), 6.88 (c, 2H, H_2 , $J = 4.4\text{Hz}$), 2.72 (d, 6H, H_6 , $J = 4.4\text{Hz}$), 2.45 (s, 6H, H_7).

Cd₂(DABMe)₂ [DMSO-d₆, δ (m, nH, H_x, J)]: 8.30 (s, 1H, H₃), 7.57 (d, 2H, H₄, J= 7.9 Hz), 7.47 (m, 1H, H₅, J= 7.9 Hz), 6.74 (c, 1H, H₂', J= 4.4 Hz), 2.74 (d, 6H, H₆, J= 4.4 Hz), 2.42 (s, 6H, H₇).

Pb₂(DABMe)₂·3H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, H_x, J)]: 8.02 (d, 1H, H₄, J= 7.9 Hz), 7.64 (s, 1H, H₃), 7.43 (m, 1H, H₅, J= 7.9 Hz), 6.76 (d, 1H, H₂', J= 4.4 Hz), 6.56 (d, 1H, H₂, J= 4.4 Hz), 2.82 (d, 6H₆, J= 4.4 Hz), 2.29 (s, 6H₇).

5.2.2.7.2. Complejos derivados de H₂DABPh

En los protones aromáticos del espaciador se observa un desplazamiento a campo bajo de la señal correspondiente al protón H₃, siendo en el complejo de plata en el que este desplazamiento es mayor. El protón H₄ aparece como doblete desplazado a campo alto. El otro protón aromático, H₆, experimenta pequeñas variaciones a campo alto, a excepción del complejo de plata, en el que se desplaza ligeramente a campo bajo. Los protones correspondientes al grupo fenilo terminal (H₅, H₇ y H₈) se desplazan a campo alto, excepto H₅ que aparece a campo bajo en el espectro de todos los complejos (Figura 5-57).

En el espectro del complejo de Zn(II) se observan los desdoblamientos de las señales H₂ y H₈. De un modo similar, en el espectro del complejo de Cd(II) se produce un desdoblamiento de las señales H₂ y H₅. Este hecho podría confirmar que ambos complejos mantienen en disolución la estructura que presentaban en estado sólido: mesocato el derivado de Zn(II) y dihelicato el derivado de Cd(II).

Debe resaltarse que los complejos Cd₂(DABMe)₂ y Cd₂(DABPh)₂ presentan diferente comportamiento en sus espectros de RMN de ¹H, lo que concuerda con la diferente simetría encontrada en sus estructuras en estado sólido.

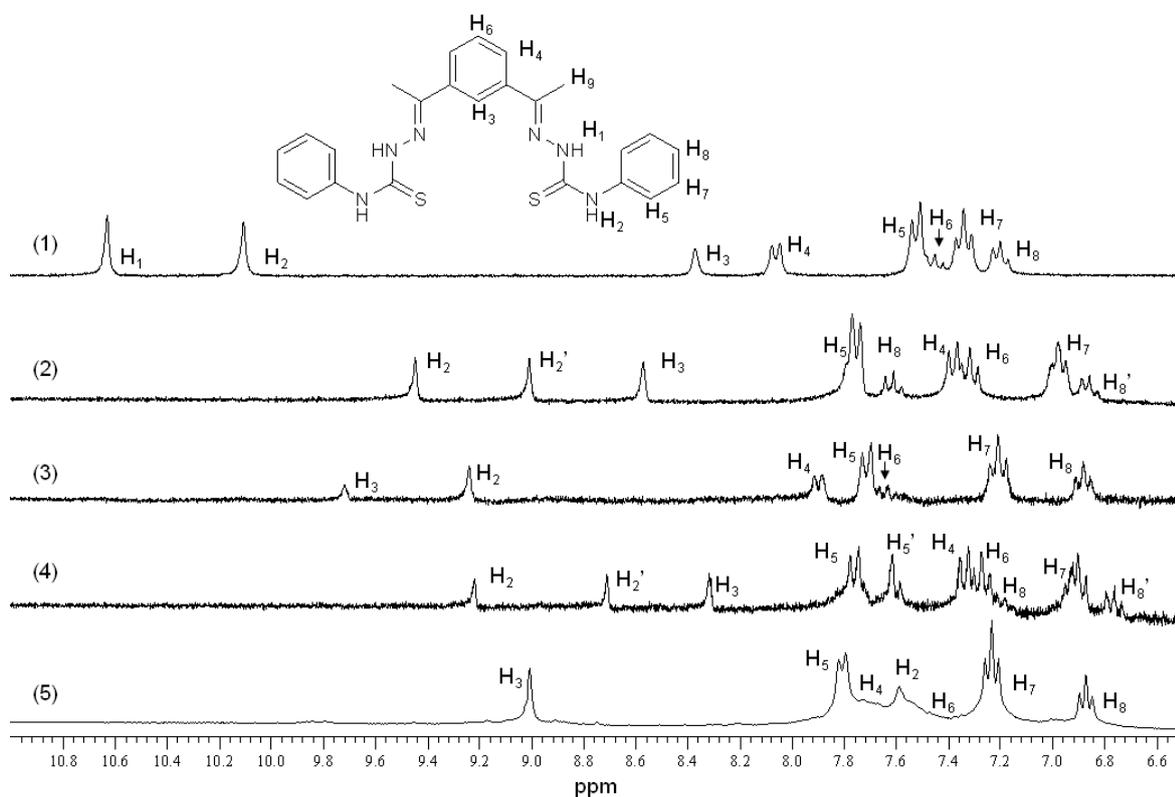


Figura 5-57. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ^1H de los complejos: $\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ag}_4(\text{DABPh})_2$ (3), $\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) y $\text{Pb}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) con el ligando H_2DABPh (1).

$\text{Zn}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.45 (s, 1H, H_2), 9.01 (s, 1H, H_2'), 8.57 (s, 1H, H_3), 7.75 (d, 4H, H_5 , $J = 7.7$ Hz), 7.61 (t, 1H, H_8 , $J = 6.6$ Hz), 7.38 (d, 2H, H_4 , $J = 8.4$ Hz), 7.31 (t, 1H, H_6 , $J = 8.4$ Hz), 6.98 (m, 4H, H_7 , $J = 7.7, 6.6$ Hz), 6.86 (t, 1H, H_8' , $J = 6.6$ Hz), 2.78 (s, 3H, H_9), 2.34 (s, 3H, H_9').

$\text{Ag}_4(\text{DABPh})_2$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.71 (s, 1H, H_3), 9.24 (s, 2H, H_2), 7.90 (d, 2H, H_4 , $J = 8.4$ Hz), 7.71 (d, 4H, H_5 , $J = 7.7$ Hz), 7.63 (m, 1H, H_6 , $J = 8.4$ Hz), 7.21 (ta, 4H, H_7 , $J = 7.7, 6.6$ Hz), 6.88 (t, 2H, H_8 , $J = 6.6$ Hz), 2.58 (s, 6H, H_9).

$\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.22 (s, 1H, H_2), 8.71 (s, 1H, H_2'), 8.32 (s, 1H, H_3), 7.76 (d, 2H, H_5 , $J = 7.7$ Hz), 7.60 (d, 2H, H_5' , $J = 7.7$ Hz), 7.38 (d, 2H, H_4 , $J = 8.4$ Hz), 7.27 (t, 1H, H_6 , $J = 8.4$ Hz), 7.16 (t, 1H, H_8 , $J = 6.6$ Hz), 6.91 (m, 4H, H_7 , $J = 7.7, 6.6$ Hz), 6.76 (t, 1H, H_8' , $J = 6.6$ Hz), 2.62 (s, 3H, H_9), 2.08 (s, 3H, H_9').

Pb₂(DABPh)₂·4H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 9.01 (s, 1H, H₃), 7.81 (d, 4H, H₅, 7.7 Hz), 7.73 – 7.43 (m, 5H, H₄ + H₂ + H₆), 7.24 (m, 4H, H₇, J=7.7, 6.6 Hz), 6.87 (t, 2H, H₈, J= 6.6 Hz), 2.53 (s, 6H, H₉).

5.2.2.7.3. Complejos derivados de H₂DABPhOMe

En los complejos derivados de H₂DABPhOMe las señales correspondientes a los protones aromáticos (H₃ y H₅) del espaciador experimentan un desplazamiento general a campo bajo. Este desplazamiento es mayor en la señal correspondiente al protón H₃, siendo en el complejo de plata en el que es más pronunciado. En el espectro del complejo de plomo estos desplazamientos son a campo alto. Los protones H₄ también experimentan pequeñas variaciones a campo alto (Figura 5-58).

Los protones correspondientes a los grupos fenilo terminales de la tiosemicarbazona (H₆ y H₇) se desplazan a campo bajo en todos los complejos en relación al ligando libre, debido a la reorganización de la densidad electrónica que tiene lugar tras producirse la coordinación del ligando a los centros metálicos, siendo el protón H₆ el que se desapantalla en mayor medida.

En los espectros de los complejos no se observan desdoblamientos de señales, lo que indica la equivalencia de las ramas del ligando al coordinarse a los centros metálicos. Cabe destacar que el espectro de RMN de ¹H que muestra el complejo Zn₂(DABPhOMe)₂ es diferente al de los derivados de cinc comentados anteriormente.

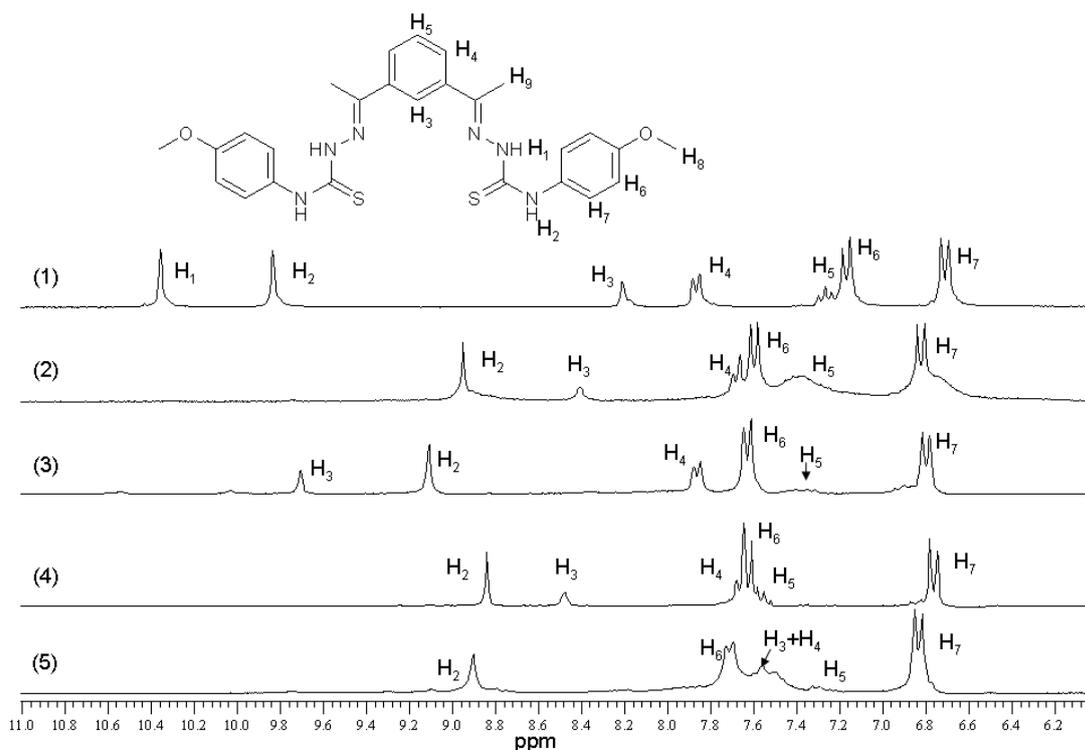


Figura 5-58. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ^1H de los complejos: $\text{Zn}_2(\text{DABPhOMe})_2$ (2), $\text{Ag}_4(\text{DABPhOMe})_2$ (3), $\text{Cd}_2(\text{DABPhOMe})_2$ (4) y $\text{Pb}_2(\text{DABPhOMe})_2$ (5), con el ligando $\text{H}_2\text{DABPhOMe}$ (1).

$\text{Zn}_2(\text{DABPhOMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.95 (s, 2H, H₂), 8.41 (s, 1H, H₃), 7.68 (d, 2H, H₄, J= 7.7 Hz), 7.59 (d, 4H, H₆, J= 8.8 Hz), 7.41 (m, 1H, H₅, J= 7.7 Hz), 6.82 (d, 4H, H₇, J= 8.8 Hz), 3.76 (s, 6H, H₈), 2.26 (s, 6H, H₉).

$\text{Ag}_4(\text{DABPhOMe})_2$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.70 (s, 1H, H₃), 9.11 (s, 2H, H₂), 7.88 (d, 2H, H₄, J= 7.7 Hz), 7.63 (d, 4H, H₆, J= 8.8 Hz), 7.55-7.35 (t, 1H, H₅, J= 7.7 Hz), 6.79 (d, 4H, H₇, J= 8.8 Hz), 3.68 (s, 6H, H₈), 2.55 (s, 6H, H₉).

$\text{Cd}_2(\text{DABPhOMe})_2$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.84 (s, 2H, H₂), 8.48 (s, 1H, H₃), 7.66 (d, 2H, H₄, J= 7.7 Hz), 7.62 (d, 4H, H₆, J= 8.8 Hz), 7.55 (t, 1H, H₅, J= 7.7 Hz), 6.75 (d, 4H, H₇, J= 8.8 Hz), 3.75 (s, 6H, H₈), 2.28 (s, 6H, H₉).

$\text{Pb}_2(\text{DABPhOMe})_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 8.90 (s, 2H, H₂), 7.70 (d, 4H, H₆, J= 8.8 Hz), 7.55-7.15 (m, 4H, H₃+H₄+H₅), 6.83 (d, 4H, H₇, J= 8.8 Hz), 3.70 (s, 6H, H₈), 2.50 (s, 6H, H₉).

5.2.2.7.4. Complejos derivados de H₂DABPhN

Los espectros de los complejos diamagnéticos derivados de H₂DABPhN no tienen la calidad suficiente como para realizar una asignación precisa de las señales. Como puede observarse en la Figura 5-59 las señales aparecen ensanchadas, probablemente debido a la escasa solubilidad de estos compuestos o bien a procesos de equilibrio en disolución.

En cuanto a los protones aromáticos del espaciador, se observa un desplazamiento a campo bajo de la señal correspondiente al protón H₃, siendo en el complejo de cinc en el que este desplazamiento es más pronunciado. La señal del protón H₅ parece desplazarse ligeramente a campo alto en los complejos. El protón H₇ apenas se ve afectado por la coordinación a los centros metálicos, ya que la señal sufre un desplazamiento muy pequeño y en todo caso a campo bajo.

Los protones correspondientes al grupo nitrofenilo de la posición 4-N de la tiosemicarbazona tienen un comportamiento diferente en función del ión metálico. De este modo, en los complejos de cinc y plomo el protón H₄ apenas varía su posición en el espectro, mientras que el protón H₆ se desplaza ligeramente a campo bajo. En el caso del complejo de cadmio se observa un comportamiento opuesto al de los complejos de cinc y plomo, desplazándose la señal del protón H₄ a campo alto y siendo la señal del protón H₆ la que apenas ve modificada su posición en el espectro en relación al ligando libre. En el complejo de plata se observa un ligero desplazamiento de las señales de los protones H₄ y H₆ a campo alto.

En el espectro del complejo de plata se observa además la aparición de señales correspondientes al ligando libre, lo que podría indicar que este complejo experimenta un proceso de desmetalación en disolución.

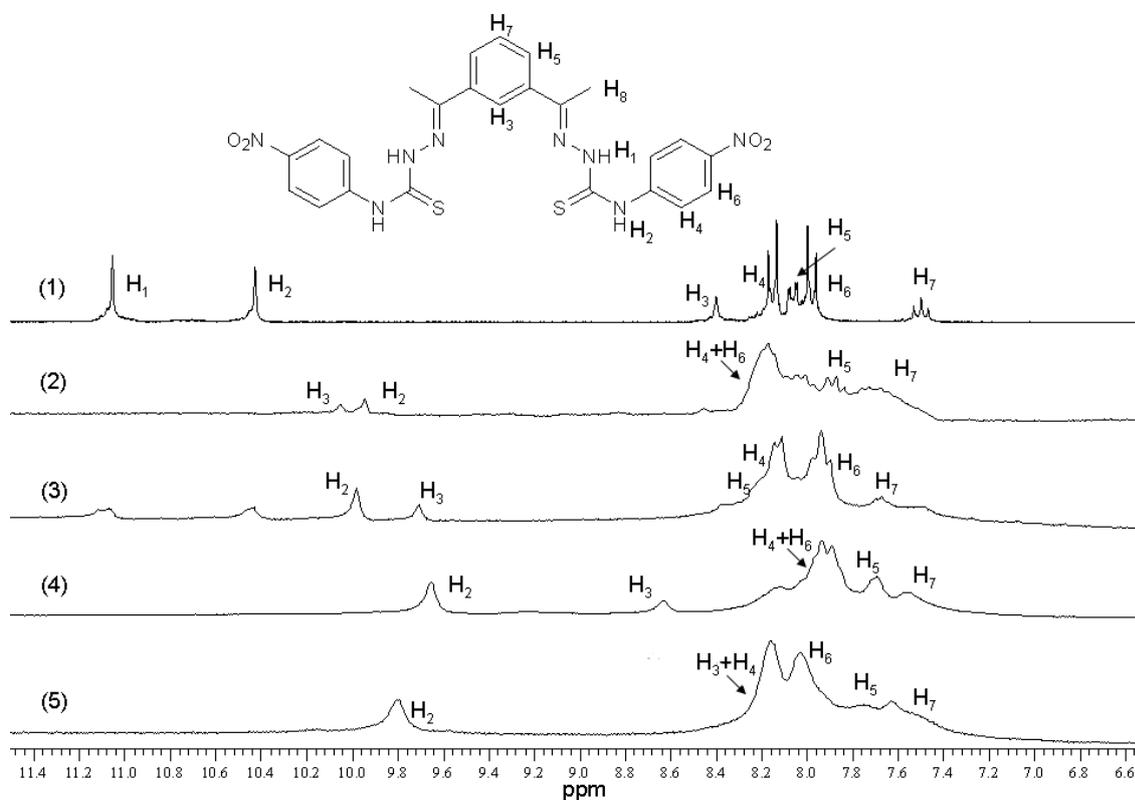


Figura 5-59. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ^1H de los complejos: $\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ag}_4(\text{DABPhN})_2$ (3), $\text{Cd}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) y $\text{Pb}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5), con el ligando H_2DABPhN (1).

$\text{Zn}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 10.06 (s, 1H, H₃), 9.95 (s, 2H, H₂), 8.18 (m, 4H, H₄ + 4H, H₆), 8.05 (m, 1H, H₅), 8.03 (m, 1H, H₅), 7.87 (m, 1H, H₇), 2.34 (s, 6H, H₈).

$\text{Ag}_4(\text{DABPhN})_2$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.98 (s, 2H, H₂), 9.71 (s, 1H, H₃), 8.14 (d, 4H, H₄), 8.03 (m, 2H, H₅), 7.94 (d, 4H, H₆), 7.68 (m, 1H, H₇), 2.60 (s, 6H, H₈).

$\text{Cd}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.66 (s, 2H, H₂), 8.64 (s, 1H, H₃), 7.94 (d, 4H, H₄ + 4H, H₆), 7.70 (m, 2H, H₅), 7.56 (m, 1H, H₇), 2.33 (s, 6H, H₈).

$\text{Pb}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [DMSO- d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 9.80 (s, 2H, H₂), 8.16 (s, 4H, H₄), 8.03 (m, 4H, H₆), 7.75 (m, 2H, H₅), 7.63 (m, 1H, H₇), 2.56 (m, 6H, H₈).

5.3. Enzymatic activity of copper(I)/(II) complexes⁷⁶

The biomimetic chemistry of copper proteins and enzymes that bind dioxygen and/or promote oxidative processes has produced a variety of synthetic systems that contributed to our understanding of how proteins function. The active site pattern shown by copper oxidases and oxygenases is very broad, as it includes sites with one, two, three, or four metal ions. But the majority of biomimetic studies have been inspired so far by the dicopper unit present in hemocyanin, tyrosinase, and catechol oxidase, where three histidines are bound to each metal center. Despite the structural similarity, the three types of proteins exhibit different reactivity: hemocyanin is a dioxygen carrier, tyrosinase a monooxygenase and catechol oxidase a simple oxidase.

While the oxidation of catechols is relatively easy to reproduce in copper model systems, only a few genuine tyrosinase models have been reported, in which a $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxodicopper(II)}$ complex hydroxylates an exogenous phenolate to yield the corresponding catechol or quinone derivative.

The first studies about the tyrosinase activity of dinuclear copper complexes and the mechanism of the reaction of a Cu(I) complex with dioxygen at high pressure were carried out by K. D. Karlin *et al.* In the first and slow step of this mechanism, the adduct with the dioxygen is formed, followed by the irreversible intramolecular hydroxylation reaction.⁷⁷ Casella *et al* reported the double hydroxylation of a benzene ring on the positions 2 and 5 (Figure 5-60).⁷⁸

Mechanisms for the intramolecular hydroxylation process were proposed by F. Tuczek *et al.*,⁷⁹ (shown in Scheme 5-4) and the group of X. Ribas and M. Solá.⁸⁰ In both cases the formation of the Cu(I)-O₂ adduct is proposed and almost simultaneously the

76 S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 18031.

77 M. Becker, S. Schindler, K. D. Karlin, T. A. Kaden, S. Kaderli, T. Palanché, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1989.

78 B. Battaini, E. Monzani, A. Perotti, C. Para, L. Casella, L. Santagostini, M. Gullotti, R. Dillinger, C. Näther, F. Tuczek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4185.

79 O. Sander, A. Henß, C. Näther, C. Würtele, M. C. Holthausen, S. Schindler, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9714.

80 A. Poater, X. Ribas, A. Llobet, L. Cavallo, M. Sola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17710.

formation of the C-O bond. This is followed by the O=O bond breakage and the oxidation of the Cu(I) ions to Cu(II).

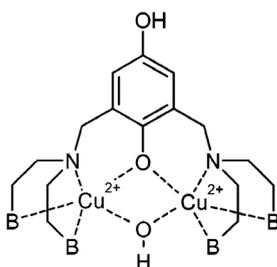
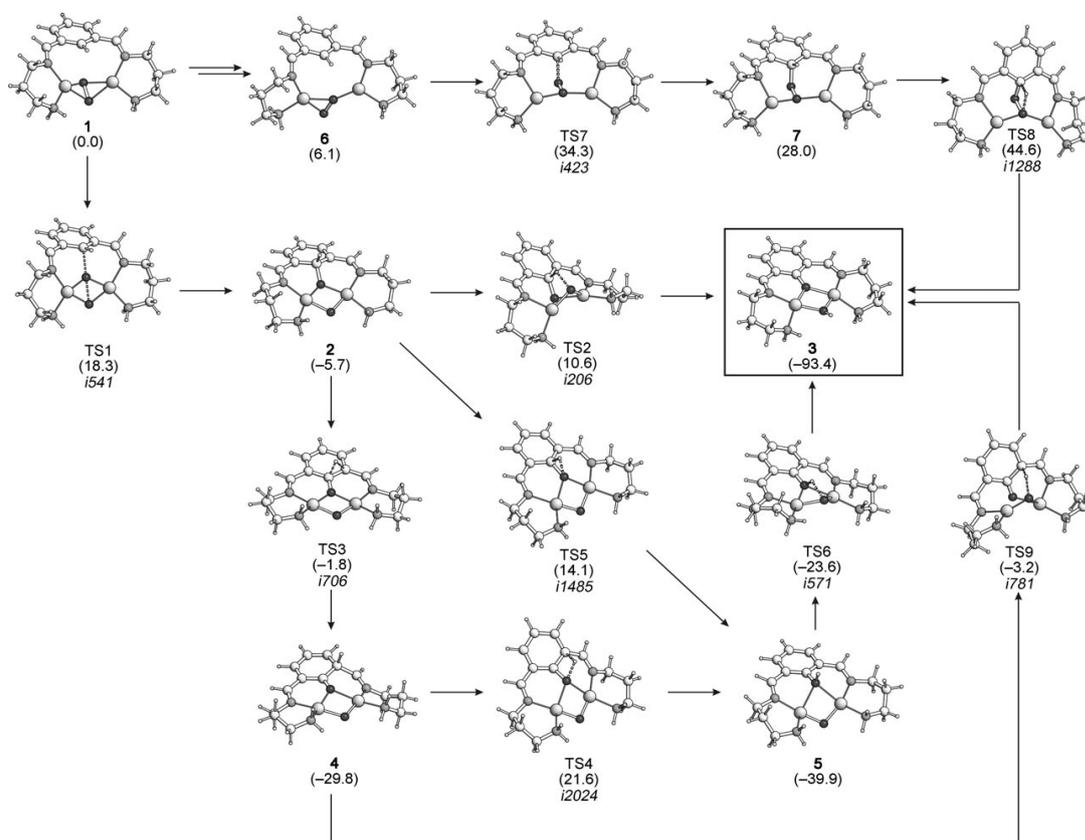


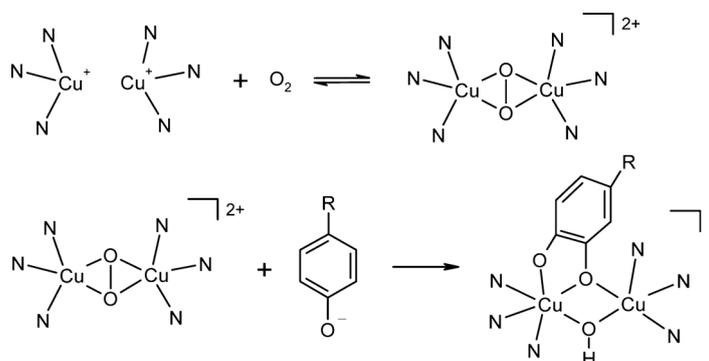
Figure 5-60. Representation of the dihydroxylated Cu(II) complex reported by Casella *et al.*⁷⁸



Scheme 5-4. Mechanism proposed for the intramolecular hydroxylation reaction.⁷⁹

In presence of an exogenous agent, the biomimetic tyrosinase activity of these complexes was proved. Initially the adduct Cu₂-O₂ is formed, as happened for the intramolecular hydroxylation reaction. However, in the presence of a phenol/phenolate an

exogenous hydroxylation reaction took place. This reaction was favored higher was the electronic richness of the aromatic ring.⁸¹



Scheme 5-5. Exogenous hydroxylation reacción.^{81b}

Note that such processes are not unique of dinuclear complexes of Cu (II), as has recently been published mononuclear copper complex capable of producing exogenous hydroxylation of aromatic rings.⁸²

5.3.1. Kinetics studies of the endogenous arene hydroxylation promoted by the copper(I) cluster helicate

Experimental

These studies were carried out in the *Dipartimento di Chimica Generale* de la *Università degli Studi di Pavia*, in collaboration with the research group of Prof. Luigi Casella.

Optical spectra were measured on HP 8452A and 8453 diode array spectrophotometers. The low-temperature spectra and kinetics were performed with a custom designed immersible fiber-optic quartz probe (HELLMA) fitted to a Schlenk vessel and connected to the diode array spectrophotometer. The temperatures were

81 a) L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 519; b) S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 18031.

82 D. Maiti, H. R. Lucas, A. A. Narducci Sarjeant, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6998.

controlled, to ± 0.1 °C, with a Haake cryostat with circulating fluid and directly checked inside the solution with a thermometer with a precision of ± 0.1 °C.

The kinetics of $[\text{Cu}_6(\text{DABMe})_3]$ hydroxylation were studied in the range from -80 to -55 °C, upon injecting a small volume of a chilled concentrated solution of the Cu^{I} complex into O_2 -saturated acetone (25 mL) thermostated at the appropriate temperature (final concentration of the complex 2×10^{-4} M). The growth of the absorption band, appearing as a shoulder above 330 nm, follows an exponential behaviour with a rate constant k_{obs} . The value of k_{obs} was obtained at each temperature from a fitting of the absorbance at 390 nm data (where a deviation from the Lambert–Beer law does not occur) vs. time.

Results and discussion

The hydroxylation of the arene residue of the copper(I) complex $[\text{Cu}_6(\text{DABMe})_3]$ in the presence of molecular oxygen, as observed in the electrochemical cell, indicates the formation of oxygen-derived active species. Two main types of Cu_2O_2 species are known to be capable of hydroxylating aromatic ligand residues in dinuclear complexes, namely μ - $\eta^2:\eta^2$ -peroxidodicopper(II) and bis(μ -oxido)dicopper(III) species.⁸³ These systems show different spectroscopic features but have similar stability since in some complexes the isomerisation between the two forms can be performed by changing the polarity of the solvent.^{83a,b} Usually, the dioxygen binding mode is determined by characterizing the Cu_2O_2 species at low temperature.

When an anaerobic solution of copper(I) complex $[\text{Cu}_6(\text{DABMe})_3]$ ($2 \cdot 10^{-4}$ M) in dry acetone at -80 °C was exposed to O_2 (1 atm), a band partly covered by the strong absorption of the solvent, but with an observable shoulder extending down to 400 nm, slowly developed. This band can be assigned to O(phenolate)-to-copper(II) charge

83 a) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.*, **2004**, *114*, 1013; b) E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.*, **2004**, *114*, 1047; c) L. Q. Hatcher, K. D. Karlin, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2004**, *9*, 669; d) G. Battaini, A. Granata, E. Monzani, M. Gullotti, L. Casella, *Adv. Inorg. Chem.*, **2006**, *58*, 185; e) S. Itoh, Y. Tachi, *Dalton Trans.*, **2006**, 4531; f) L. Que Jr., W. B. Tolman, *Nature*, **2008**, *455*, 333.

transfer, as the final spectrum has the same features as those of the copper(II) complex [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)]. The reaction occurs more rapidly on raising the temperature. In fact, at -70 °C almost an hour is required to reach completion but at -60 °C it takes about five minutes and only two minutes if the temperature is increased to -55 °C. At all temperatures the reaction occurs without accumulation of observable intermediates.

On monitoring the absorbance changes at 390 nm, where the absorbance variation with time allows reliable data to be obtained, the reaction profiles follow a clear first order behaviour at any temperature, thus confirming the lack of accumulation of intermediates and allowing the determination of the first order rate constant k_{obs} (Table 5-50). The value of this constant increases with the temperature, as expected. The family of UV-visible spectra recorded during the endogenous hydroxylation reaction is shown in Figure 5-61 along with the fit of the curves at 390 nm for the reaction carried out at -60 °C/213 K.

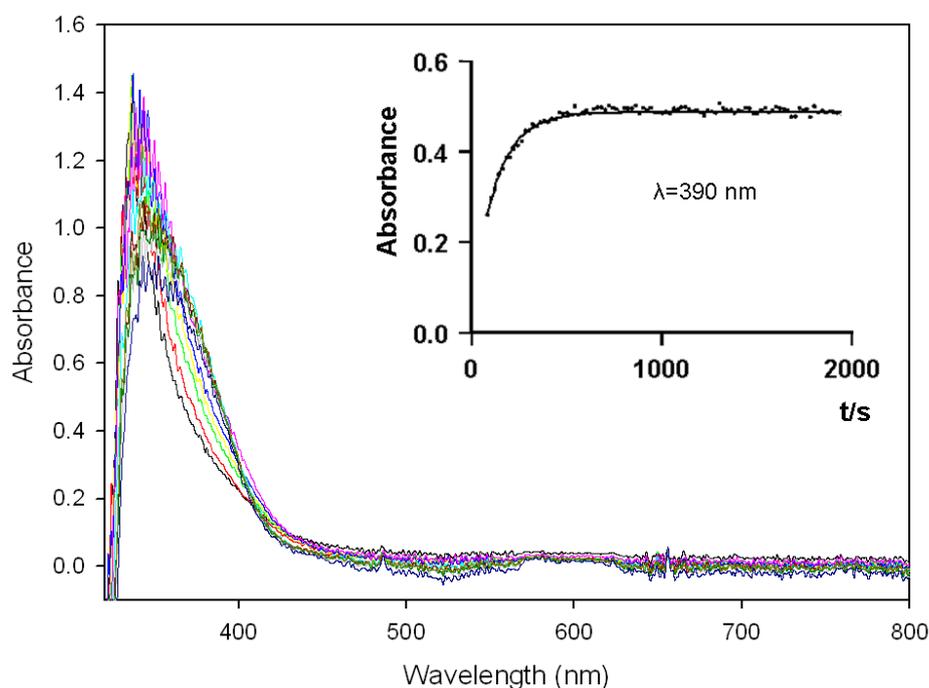


Figure 5-61. UV-Visible spectra recorded during the endogenous hydroxylation reaction at -60 °C/213 K and fit of absorbance data at 390 nm vs t.

T/K	1/T	k _{obs}	k _{obs} /[O ₂]	lnk _{obs} /T[O ₂]
218	0.00459	0.015088	2.95496	-4.30101
213	0.00469	0.0081	1.58637	-4.8998
208	0.00481	0.0035	0.68547	-5.71519
203	0.00493	0.00047	0.09205	-7.69397
198	0.00505	0.00035	0.06855	-7.95179
193	0.00518	0.00013	0.02546	-8.901531

Table 5-50. Values of the first order rate constants at different temperatures.

The lack of accumulation of Cu₂O₂ intermediates is consistent with two possible mechanisms, both assuming that in the dilute solution employed in the experiments the copper(I) complexes of H₂DABMe are in a high nuclearity cluster form, but containing dinuclear "functional units" of the type [Cu₂^IDABMe]. The first mechanism involves an initial, slow and irreversible oxygen binding to [Cu₂^IDABMe], followed by the faster ligand hydroxylation reaction:



At low temperature (-80 °C) the first reaction is very slow and only a slight development of the shoulder at 390 nm can be observed during several hours. On rising the temperature the first reaction becomes faster but the [Cu₂DABMeO₂] intermediate is always more rapidly converted into the final product by the fast reaction (2). According to this hypothesis, the rate determining step of the process is reaction (1), and the reaction rate is expressed by:

$$\text{rate} = k_{1\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times [\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{DABMe}]$$

where k_{1O₂} is the second order rate constant for reaction (1) and k_{obs} = k_{1O₂} × [O₂]. This would imply that k_{obs} is associated with the oxygen binding to [Cu₂^IDABMe] and k_{1O₂} can be obtained from the ratio:

$$k_{1\text{O}_2} = k_{\text{obs}} / [\text{O}_2]$$

A temperature dependence study of k_{1O_2} with the Eyring approach would give the activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger for the dioxygen binding process. This is expected to occur with a large and negative entropic contribution.⁸⁴

According to the second mechanism, the [Cu₂DABMeO₂] species is formed in a fast pre-equilibrium, but this is shifted towards the reagents for the low affinity binding of molecular oxygen to the copper(I) complex. The second step is the irreversible ligand hydroxylation, which represents the rate determining step of the process. The [Cu₂DABMeO₂] species does not accumulate because reaction (3) is shifted to the left:



Here, the reaction rate depends on the binding constant for reaction (3) K_B , the oxygen concentration, and the rate constant for the ligand hydroxylation k_{ox} . Since K_B has a small value, the reaction rate is given by:

$$\text{rate} = k_{\text{ox}} \times K_B \times [\text{O}_2] \times [\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{DABMe}]$$

According to the latter hypothesis, the observed first order rate constant is given by:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{ox}} \times K_B \times [\text{O}_2]$$

i.e., it contains both the binding constant of molecular oxygen to the copper(I) complex and the first order rate constant for the hydroxylation of the ligand. This implies that:

$$k_{\text{obs}}/[\text{O}_2] = k_{\text{ox}} \times K_B$$

Application of the Eyring equation to $k_{\text{obs}}/[\text{O}_2]$ would give the apparent activation parameters, as a combination of kinetic and thermodynamic parameters, given by the following equations:

84 K. D. Karlin, A. D. Zuberbühler in *Bioinorganic Catalysis, 2nd Ed. Revised and Expanded* (Eds.: J. Reedijk, E. Bowman), Marcel Dekker Inc., New York, 1999.

$$\Delta H_{\text{app}}^{\ddagger} = \Delta H^{\circ} + \Delta H^{\ddagger} \quad (5)$$

$$\Delta S_{\text{app}}^{\ddagger} = \Delta S^{\circ} + \Delta S^{\ddagger} \quad (6)$$

where ΔH° and ΔS° are the enthalpy and entropy changes, respectively, associated with the dioxygen binding to the Cu^{I} complex [reaction (3)], while ΔH^{\ddagger} and ΔS^{\ddagger} are the activation parameters for the hydroxylation step [reaction (4)]. ΔS° is expected to be large and negative.⁸³

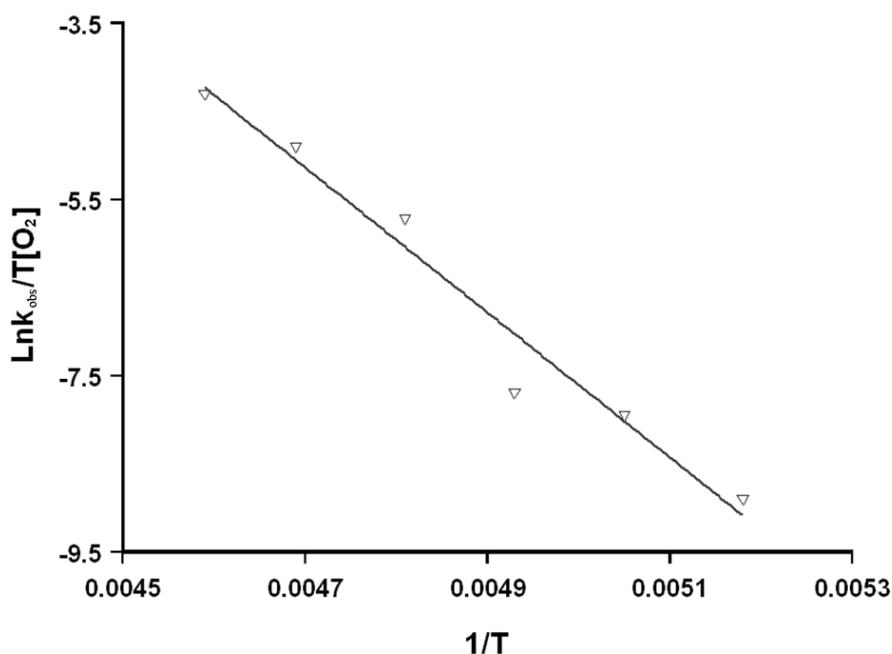


Figure 5-62. Fitting of the $k_{\text{obs}}/[\text{O}_2]$ data to the Eyring equation.

To obtain the activation parameters for the hydroxylation reaction of $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{DABMe}]$, the Eyring treatment was applied to the rate constants divided by the solubility of dioxygen in acetone at low temperature.⁸⁵ Fitting of the $k_{\text{obs}}/[\text{O}_2]$ data (Table S1) with the Eyring equation gives the graph shown in Figure 5-62, which yields $\Delta H_{\text{obs}}^{\ddagger} = (69 \pm 7) \text{ kJ/mol}$ and $\Delta S_{\text{obs}}^{\ddagger} = (80 \pm 30) \text{ J/K mol}$.

⁸⁵ S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.-M. Neuhold, T. Palanché, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., T. A. Kaden, L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6343.

The observation of a positive value for $\Delta S_{\text{obs}}^{\ddagger}$, albeit associated with a large error, rules out the possibility that the rate determining step is the dioxygen binding to the copper(I) complex [Cu₂^IDABMe] (first hypothesis). In fact, literature data on the oxygenation of dinuclear copper complexes show large and negative activation entropy values, ranging from -30 to -174 J/K mol.^{83,84,86} It follows that the second hypothesis accounts better for the mechanism of the hydroxylation reaction of [Cu₂^IDABMe].

Considering the entropic term $\Delta S_{\text{obs}}^{\ddagger}$ given by equation (6), the fact that the binding of O₂ to Cu^I complexes occurs with large and negative ΔS° values (in the range between -100 and -250 J/K mol) implies that the activation entropy for the hydroxylation process must be large and positive in order to overcome ΔS° . This leads to the conclusion that the [Cu₂DABMeO₂] intermediate has a rigid structure and undergoes significant strain release on passing to the transition state.

Enthalpy parameters for the binding of O₂ to Cu^I complexes are usually negative,^{83,84,86} but the lack of accumulation of the dioxygen adduct of [Cu₂^IDABMe] suggests that here ΔH° must be small. The value of $\Delta H_{\text{obs}}^{\ddagger}$ and equation (5) indicate that the enthalpic activation barrier for the intramolecular aromatic hydroxylation is large and positive, larger with respect to the values reported for a similar reaction with related dinuclear copper systems (which show values around 50 kJ/mol).^{83,84,87} The larger value found here could be associated with a lower reactivity of the Cu₂O₂ species, which may need to overcome a larger barrier to reach the transition state, or to a different intrinsic mechanism.

In order to verify if the active species generated by reacting [Cu₂^IDABMe] with O₂ are able to hydroxylate an exogenous substrate, 3,5-di-*tert*-butylphenol was added to a solution of complex [Cu₆(DABMe)₃] in acetone at low temperature (from -80 to -55 °C) before exposure to O₂ and allowed to react for several hours. This process was performed

86 a) K. D. Karlin, Y. Gultneh, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5240; b) S. Pallavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 18031.

87 K. D. Karlin, M. S. Nasir, B. I. Cohen, R. W. Cruse, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1324.

both in the presence and absence of a basic reagent. The workup of the reaction mixture did not show the formation of detectable amounts of 3,5-di-*tert*-butylcatechol or 3,5-di-*tert*-butylquinone in either case. This could mean that the endogenous reaction is strongly favoured stereochemically with respect to the hydroxylation of the electron-rich phenol or that the coordination of the phenolic substrate to copper is sterically hindered.

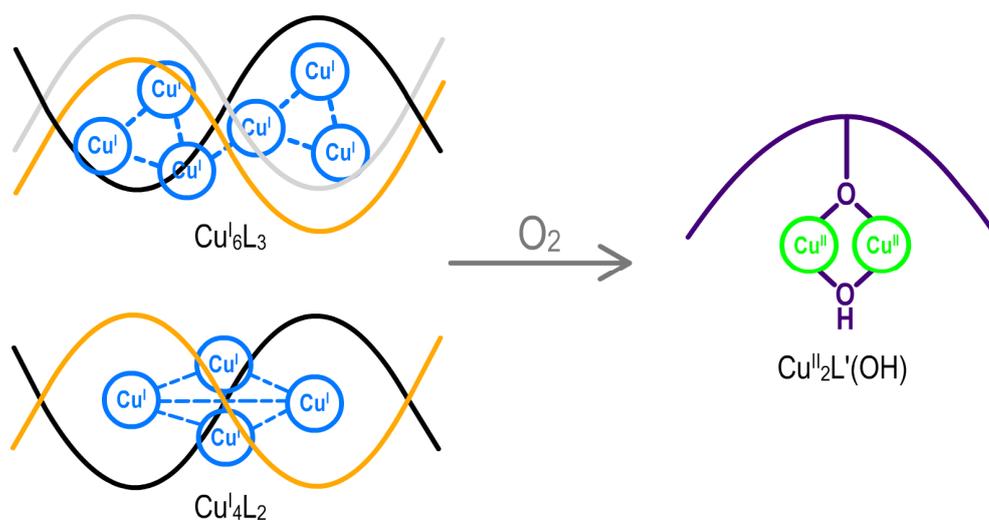


Figure 5-63. The Cu^I cluster helicites derived from the thiosemicarbazone-1,3-diacetylbenzene ligand H₂L promote, in the presence of O₂, an endogenous arene hydroxylation process that results in the formation of the corresponding hydroxylated dinuclear Cu^{II} complex.

In conclusion, we report the first example of a hexanuclear Cu^I cluster helicite. In solution, this complex has the practical application of promoting an endogenous arene hydroxylation process. As a result of this reaction the corresponding hydroxylated dinuclear copper(II) complex was obtained (Figure 5-63). The kinetic studies for the hydroxylation reaction showed a ΔH^\ddagger value of around 70 kJ/mol, which is similar to those found for the hydroxylations mediated by tyrosinase.⁸⁸ We believe that this approach could open new perspectives for the design of functional helicites with catalytic activity.

6. Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂pDABR

6.1. Los ligandos H₂pDABR

Hemos diseñado tres nuevos ligandos *bistiosemicarbazona* con un sistema dador [N₂S₂] que contienen 1,4-diacetilbenceno como grupo espaciador. La introducción de este espaciador le confiere a los tres ligandos sintetizados H₂pDABR (R= Me, Et, Ph) (Figura 6-1) una mayor rigidez estructural en comparación con la serie H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) derivada de 1,3-diacetilbenceno, discutida en el capítulo anterior.

En el presente capítulo se presentarán los resultados del estudio de la interacción de estos ligandos frente a los metales manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, cinc, cadmio, estaño y plomo.

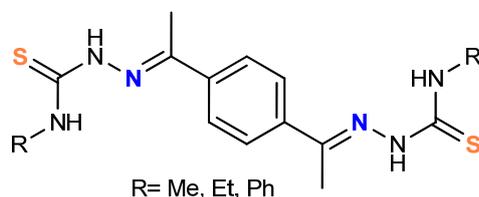
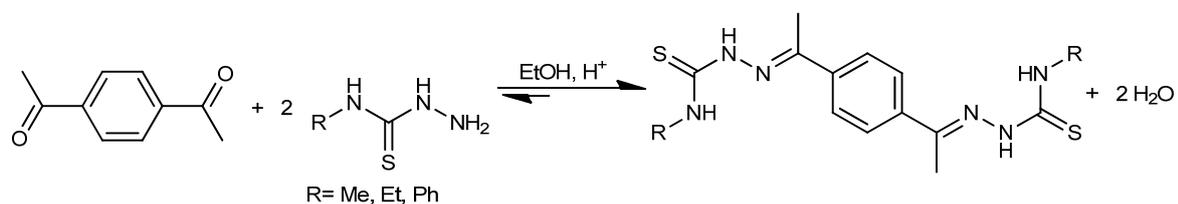


Figura 6-1. Ligandos de la serie H₂pDABR (R= Me, Et y Ph).

6.1.1. Síntesis de los ligandos

Los ligandos de la serie H₂pDABR se han preparado por condensación de 1,4-diacetilbenceno y diferentes 4-*N*-R-3-tiosemicarbazidas (R= Me, Et, Ph) (Esquema 6-1). El procedimiento experimental seguido ha sido el mismo para los tres ligandos de la serie. Es por ello que a continuación sólo se describirá, a modo de ejemplo, la síntesis del ligando H₂pDABMe. Las condiciones de reacción de las síntesis de cada uno de los ligandos se recogen en la Tabla 6-1.



Esquema 6-1. Síntesis de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et, Ph).

H₂pDABMe: A una disolución de 1,4-diacetilbenceno (0.73 g, 4.5 mmol) y ácido-*p*-toluensulfónico (10 mg) en etanol absoluto (200 mL) se añadió 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida (0.95 g, 9.00 mmol). La disolución formada se mantuvo a reflujo durante veinticuatro horas. La mezcla azeotrópica etanol/agua se purgó periódicamente utilizando un colector Dean-Stark. Al cabo de este tiempo el volumen de la disolución se redujo hasta 30 mL, aproximadamente. Finalizada la reacción, el enfriamiento de la disolución obtenida dio lugar a la formación de un precipitado amarillo que se filtró a vacío, se secó y se caracterizó utilizando las técnicas habituales para compuestos orgánicos. Rendimiento: 1.12 g (75%).

Ligando	1,4-DAB (g, mmoles)	Tiosemicarbazida (g, mmoles)	Tiempo (h)	R (g, %)
H ₂ pDABMe	0.73, 4.5	0.95, 9	24	1.12, 75
H ₂ pDABEt	0.73, 4.5	0.99, 9	24	1.21, 80
H ₂ pDABPh	0.73, 4.5	1.11, 9	10	1.24, 83

Tabla 6-1. Condiciones de síntesis de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et, Ph).

6.1.2. Caracterización de los ligandos

Para la caracterización de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et, Ph) se han utilizado técnicas habituales para compuestos orgánicos, tanto en estado sólido (análisis elemental y espectroscopia infrarroja) como en disolución (espectrometría de masas, espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT), las cuales han permitido establecer tanto su formación como su pureza. En el caso de los ligandos H₂pDABMe y H₂pDABEt ha sido posible la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

6.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los ligandos H₂pDABR son sólidos amarillos de aspecto pulverulento, estables frente a la acción de la luz y el aire. Presentan solubilidad moderada en dimetilsulfóxido, acetona, cloroformo y acetonitrilo, mientras que en disolventes como etanol y éter etílico presentan menor solubilidad. Se observa, además, que al aumentar el tamaño del grupo R en la posición 4-N de la tiosemicarbazida disminuye la solubilidad del ligando obtenido. Algunas de las propiedades físicas de estos ligandos se recogen en la Tabla 6-2.

Ligando	Fórmula molecular	Color	R (g, %)	Pf (°C)
H ₂ pDABMe	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ S ₂	Amarillo	1.12, 75	284-286
H ₂ pDABEt	C ₁₆ H ₂₄ N ₆ S ₂	Amarillo	1.21, 80	280-282
H ₂ pDABPh	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ S ₂	Amarillo	1.24, 83	284-286

Tabla 6-2. Propiedades de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et y Ph).

Los datos analíticos obtenidos para los ligandos H₂pDABR se recogen en la Tabla 6-3. La concordancia entre los valores experimentales y los calculados teóricamente revelan el alto grado de pureza con el que se han obtenido, hecho también confirmado por las restantes técnicas de caracterización.

Ligando	%C	%H	%N	%S
H ₂ pDABMe	50.4 (50.0)	6.4 (6.0)	24.8 (25.0)	18.6 (19.0)
H ₂ pDABEt	52.5 (52.7)	6.8 (6.6)	22.9 (23.1)	17.3 (17.6)
H ₂ pDABPh	62.4 (62.6)	5.1 (5.2)	17.8 (18.2)	13.5 (13.9)

Experimental (Teórico)

Tabla 6-3. Datos analíticos de la serie de ligandos H₂pDABR (R= Me, Et y Ph).

6.1.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los ligandos de la serie H₂pDABR se realizaron utilizando pastillas de KBr. En la Tabla 6-4 se recogen las bandas de vibración más significativas obtenidas de sus espectros. En la Figura 6-2 se muestra, a modo de ejemplo,

el espectro IR del ligando H₂pDABMe. La asignación de las bandas se ha realizado en base a la bibliografía especializada¹ y a nuestra experiencia previa.^{2,3}

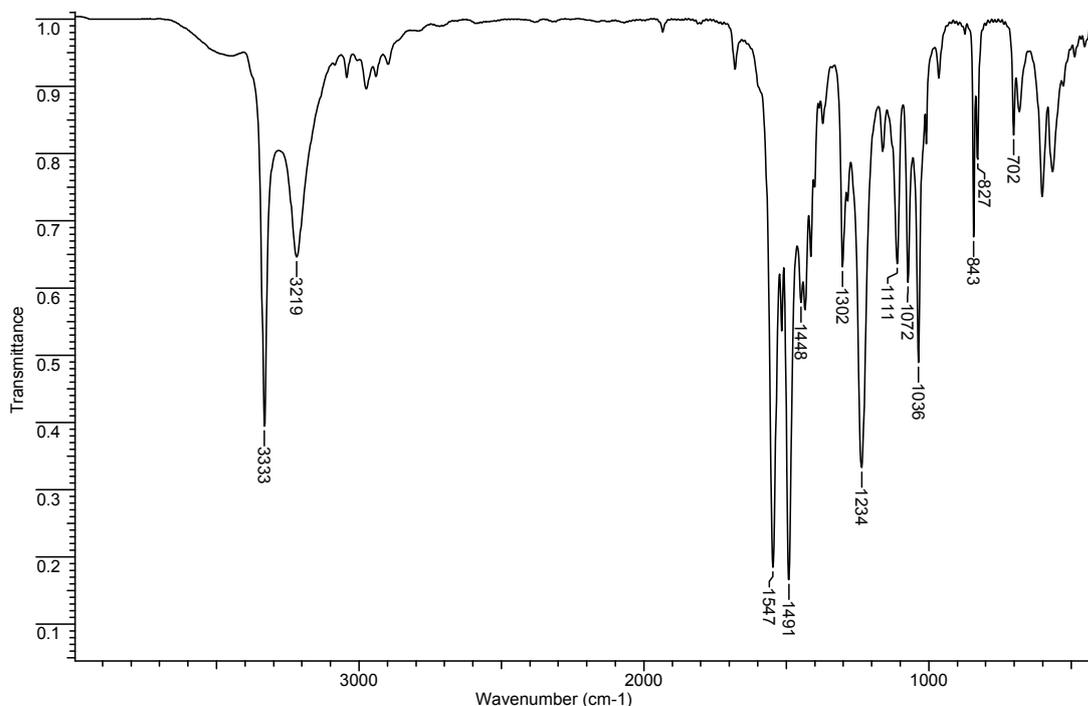


Figura 6-2. Espectro de IR (cm⁻¹) del ligando H₂pDABMe.

Ligando	v(NH)	v(C=N + C-N)	v(C=S)	v(N-N)
H ₂ pDABMe	3333 f, 3219 m	1547 mf, 1516 m, 1491 mf, 1448 m	1111 m, 843 m	1036 m
H ₂ pDABEt	3336 f, 3234 m	1527 f, 1493 f, 1452 m	1113 m, 841 d	1051 d
H ₂ pDABPh	3303 m, 3282 d, 3228 d	1541 f, 1514 f, 1496 m, 1443 m	1115 d, 837 d	1072 d

Tabla 6-4. Principales bandas de vibración (cm⁻¹) de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et y Ph).

1 a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.

2 M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. **2009**.

3 a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572; c) M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962; d) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852; e) R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

La ausencia de la banda característica de los grupos cetona alrededor de 1700 cm⁻¹, así como la aparición de las bandas correspondientes a los grupos imino $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$ dentro del intervalo 1547-1491 cm⁻¹, son concordantes con la formación del enlace imínico. Cabe destacar, además, la presencia de las bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{NH})$ de los grupos amino que aparecen entre 3336 y 3219 cm⁻¹. Las bandas $\nu(\text{C}=\text{S})$ características de las ramas tiosemicarbazona se observan en torno a 1110 y 800 cm⁻¹, mientras que las bandas $\nu(\text{N}-\text{N})$ se observan entre 1072 y 1036 cm⁻¹.

Las modificaciones que experimenten estas bandas en los complejos serán de utilidad para confirmar la coordinación de los ligandos a los diferentes iones metálicos.

6.1.2.3. Difracción de rayos X

La recristalización en acetonitrilo de los ligandos H₂pDABMe y H₂pDABEt permitió la obtención de cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 6-6 se resumen los principales datos cristalográficos obtenidos para los ligandos H₂pDABMe y H₂pDABEt. En la Tabla 6-7 se recogen las distancias y ángulos de enlace del ligando H₂pDABMe, mientras que las correspondientes a H₂pDABEt se muestran en la Tabla 6-8. Las estructuras cristalinas de ambos ligandos se muestran en la Figura 6-3.

Los ligandos cristalizan en forma de moléculas discretas H₂pDABMe y H₂pDABEt. El ligando H₂pDABEt está solvatado con una molécula de CH₃CN. En ambos ligandos las ramas tiosemicarbazona adoptan una conformación *E* con respecto a los dos enlaces imino. Además, cada una de las ramas de la tiosemicarbazona se dispone en *anti* con respecto a la otra.

La conformación adoptada por las ramas tiosemicarbazona está determinada, fundamentalmente, por el establecimiento de enlaces de hidrógeno tanto intramoleculares como intermoleculares (Tabla 6-5). Los enlaces de hidrógeno intramoleculares (Figura 6-3) que se establecen entre el átomo de nitrógeno imínico y el grupo NH tioamídico de cada rama del ligando, dando lugar a la formación de anillos de cinco miembros. Además,

se observa una interacción no clásica entre los protones aromáticos y los nitrógenos imínicos. Estas interacciones estabilizan la conformación *E* respecto a los enlaces imino.

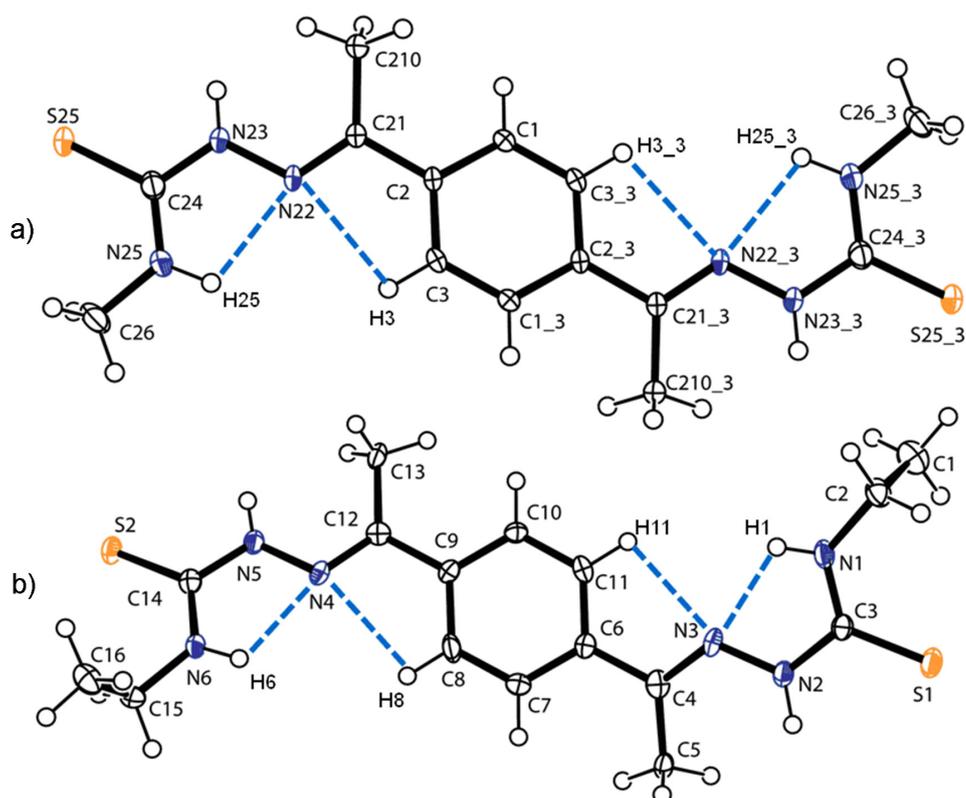


Figura 6-3. Estructuras cristalinas y enlaces de hidrógeno intramoleculares de los ligandos H₂pDABMe (a) y H₂pDABEt (b).

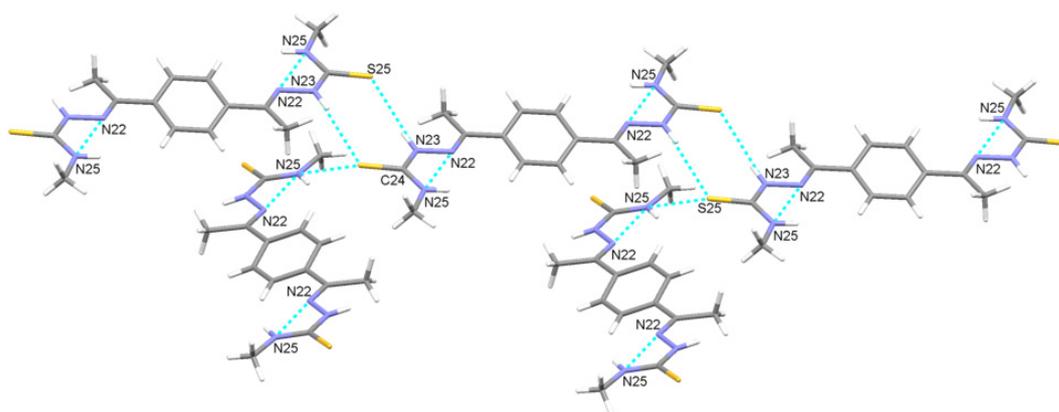


Figura 6-4. Interacciones de enlace de hidrógeno inter- e intramoleculares en el ligando H₂pDABMe.

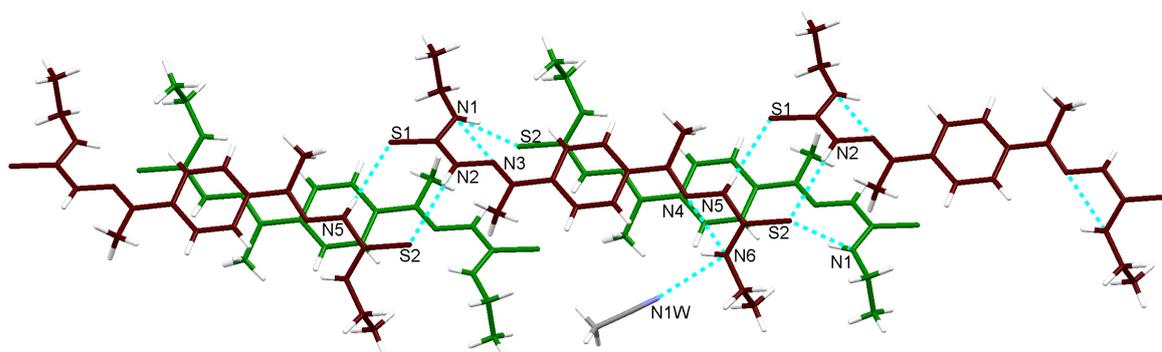


Figura 6-5. Interacciones de enlace de hidrógeno inter- e intramoleculares en el ligando H₂pDABEt.

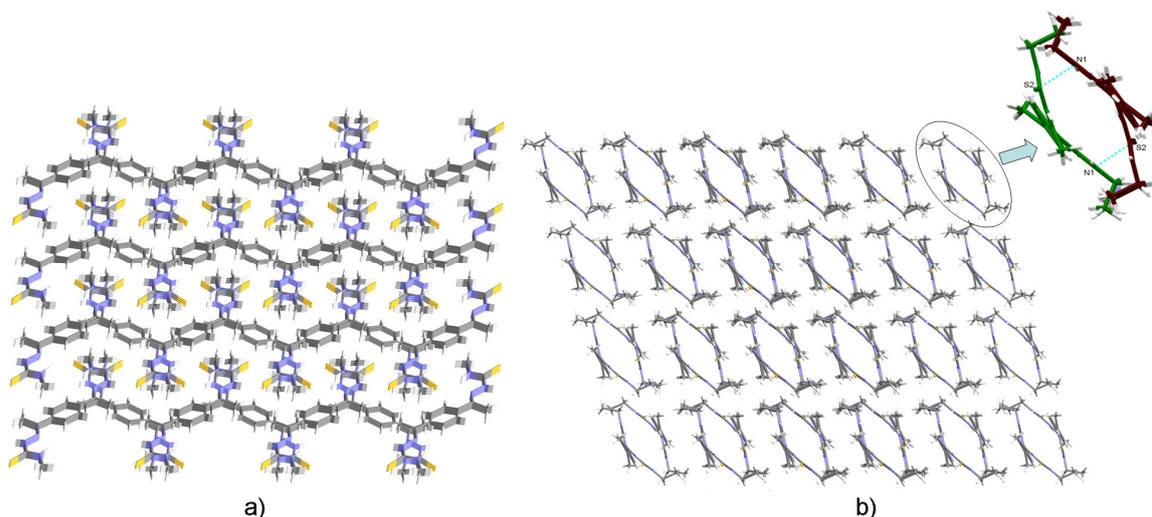


Figura 6-6. Empaquetamiento cristalino de los ligandos: a) H₂pDABMe y b) H₂pDABEt.

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se establecen entre el grupo NH hidrazídico de una rama de ligando y el átomo de azufre de otra molécula vecina. Estas interacciones hacen que las moléculas del ligando H₂pDABMe se dispongan en el espacio en forma de cadenas (Figura 6-4) enlazadas entre sí a través de enlaces de hidrógeno (Figura 6-6a). En el caso de H₂pDABEt se observa, además, la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos tioamídicos, los átomos de nitrógeno imínicos y los grupos NH tioamídicos de moléculas de ligando vecinas (Figura 6-5), lo que genera canales a lo largo de su red cristalina (Figura 6-6b).

Ligando	D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
H ₂ pDABMe	C3-H3...N22	2.797 (2)	94.41	
	N25-H25...N22	2.619 (3)	102.62	
	N25-H25...S25	3.418 (2)	134.03	-x+1, +y-1/2, -z+1/2
	N23-H23...S25	3.502 (2)	167.71	-x+1, -y+1, -z
H ₂ pDABEt	C8-H8...N4	2.763(4)	95.43	
	C11-H11...N3	2.761(4)	95.25	
	N1-H1...N3	2.581(4)	109.97	
	N6-H6...N4	2.617(4)	105.70	
	N5-H5...S1	3.553(3)	173.41	x, +y-1, +z+1
	N6-H6...N1W	3.098(4)	126.50	-x+1, -y+1, -z+1
	N1-H1...S2	3.361(3)	122.18	-x+2, -y+1, -z+2
	N2-H2...S2	3.554(3)	163.91	x, +y+1, +z-1

Tabla 6-5. Enlaces de hidrógeno de la red cristalina de los ligandos H₂pDABMe y H₂pDABEt.

Los valores de las distancias de los enlaces imínicos están en el intervalo 1.285-1.290 Å, valores ligeramente superiores a los esperados para enlaces imínicos conjugados (1.279 Å).⁴ La deslocalización de carga en los ligandos da lugar a un cierto carácter doble en los enlaces C2-C21 y N22-N23 para H₂pDABMe y C9-C12, C6-C4, N4-N5 y N3-N2 para H₂pDABEt, ya que estas distancias de enlace poseen unos valores inferiores a los correspondientes para enlaces sencillos C-C (1.530 Å) y N-N (1.420 Å).⁴ En el caso de los grupos tiourea las distancias de enlace C-N y C-S son del orden del valor esperado [C-N (1.346 Å) y C=S tiourea (1.681 Å)].⁴

La disposición planar de los grupos tiourea en las ramas tiosemicarbazona se ve reflejada en los valores de *rms* (0.0339 para el ligando H₂pDABMe y 0.0431 y 0.0041 en el ligando H₂pDABEt). Los ángulos de estos grupos (117° y 125°) son superiores a los esperados para átomos de nitrógeno con hibridación sp³, mientras que los de los grupos imino son ligeramente menores que el valor teórico de 120° para átomos con hibridación sp². Los planos que contienen los grupos imino y tiourea de las ramas tiosemicarbazona de

⁴ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.

los ligandos forman ángulos de 26.32(9) (H₂pDABMe) y 37.19(11)° (H₂pDABEt), respectivamente. Todo ello evidencia la deslocalización de carga a través de las ramas tiosemicarbazona.

	H ₂ pDABMe	H ₂ pDABEt·CH ₃ CN
Fórmula	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ S ₂	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ S ₂
Peso molecular	336.48	405.59
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Tamaño cristal /mm	0.63 x 0.09 x 0.05	0.13 x 0.06 x 0.02
Volumen /Å³	837.03 (5)	1042.53(11)
Grupo espacial	P 1 21/c 1	P -1
Z	4	2
a/Å	8.5279(3)	10.0961(6)
b/Å	10.9645(4)	10.2402(6)
c/Å	9.2527(3)	10.4225(6)
α/°	90	85.747(3)
β/°	104.652(2)	80.660(4)
γ/°	90	78.954(3)
D/g cm⁻³	1.335	1.292
μ/mm⁻¹	0.324	0.273
F(000)	356	432
Intervalo θ/°	2.47- 28.33	1.98- 26.71
Reflexiones medidas	18158	15301
Reflexiones independientes [R_{int}]	2090 [0.0449]	4308 [0.0913]
Residuos/e·Å⁻³	0.464 y -0.270	0.318 y -0.338
Índices Rw finales [I>2σ(I)]	0.0457 [0.1203]	0.0607 [0.1078]
Índices Rw [todos los datos]	0.0616 [0.1285]	0.1381 [0.1273]

Tabla 6-6. Principales datos cristalográficos de los ligandos H₂pDABMe y H₂pDABEt.

Distancias de enlace (Å)			
C2-C21	1.484(2)	N23-C24	1.360(2)
C21-N22	1.286(2)	C24-N25	1.321(3)
C21-C210	1.498(2)	C24-S25	1.689(2)
N22-N23	1.386(2)	N25-C26	1.451(3)
Ángulos de enlace (°)			
N22-C21-C2	115.79(16)	C24-N23-N22	118.13(16)
N22-C21-C210	125.30(16)	N25-C24-N23	117.63(17)
C2-C21-C210	118.91(15)	N25-C24-S25	122.86(15)
C21-N22-N23	118.22(15)	N23-C24-S25	119.52(14)
		C24-N25-C26	123.32(18)

Tabla 6-7. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del ligando H₂pDABMe.

Distancias de enlace (Å)					
C2-N1	1.464(4)	C4-C5	1.499(5)	C14-S2	1.690(3)
C3-N1	1.329(4)	C9-C12	1.481(4)	C15-N6	1.461(4)
C3-N2	1.365(4)	C12-N4	1.290(4)	C15-C16	1.519(4)
C3-S1	1.673(3)	C12-C13	1.494(4)	N2-N3	1.375(4)
C4-N3	1.285(4)	C14-N6	1.327(4)	N4-N5	1.373(4)
C4-C6	1.485(4)	C14-N5	1.365(4)		
Ángulos de enlace (°)					
N1-C3-N2	115.6(3)	N4-C12-C9	115.5(3)	C3-N1-C2	125.3(3)
N1-C3-S1	124.5(3)	N4-C12-C13	123.4(3)	C3-N2-N3	117.8(3)
N2-C3-S1	119.9(3)	C9-C12-C13	121.1(3)	C4-N3-N2	119.4(3)
N3-C4-C6	115.6(3)	N6-C14-N5	116.3(3)	C12-N4-N5	117.8(3)
N3-C4-C5	124.5(3)	N6-C14-S2	123.7(3)	C14-N5-N4	118.8(3)
C6-C4-C5	119.8(3)	N5-C14-S2	120.0(3)	C14-N6-C15	124.8(3)

Tabla 6-8. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del ligando H₂pDABEt.

6.1.2.4. Espectrometría de masas

Mediante la técnica de electroespray negativo (ESI-) se ha confirmado la obtención de los ligandos H₂pDABMe, H₂pDABEt y H₂pDABPh, por la aparición de los picos correspondientes a especies [H₂L-H]⁻ (Tabla 6-9). En la Figura 6-7 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro ESI(-) del ligando H₂pDABMe.

Ligando	Pm (g/mol)	m/z [Fragmento]
H ₂ pDABMe	336.5	335.1 [H ₂ L-H] ⁻
H ₂ pDABEt	364.5	363.2 [H ₂ L-H] ⁻
H ₂ pDABPh	460.6	459.1 [H ₂ L-H] ⁻

Tabla 6-9. Fragmentos [H₂L-H]⁻ en los espectros de ESI⁻ de los ligandos de la serie H₂pDABR (R= Me, Et y Ph).

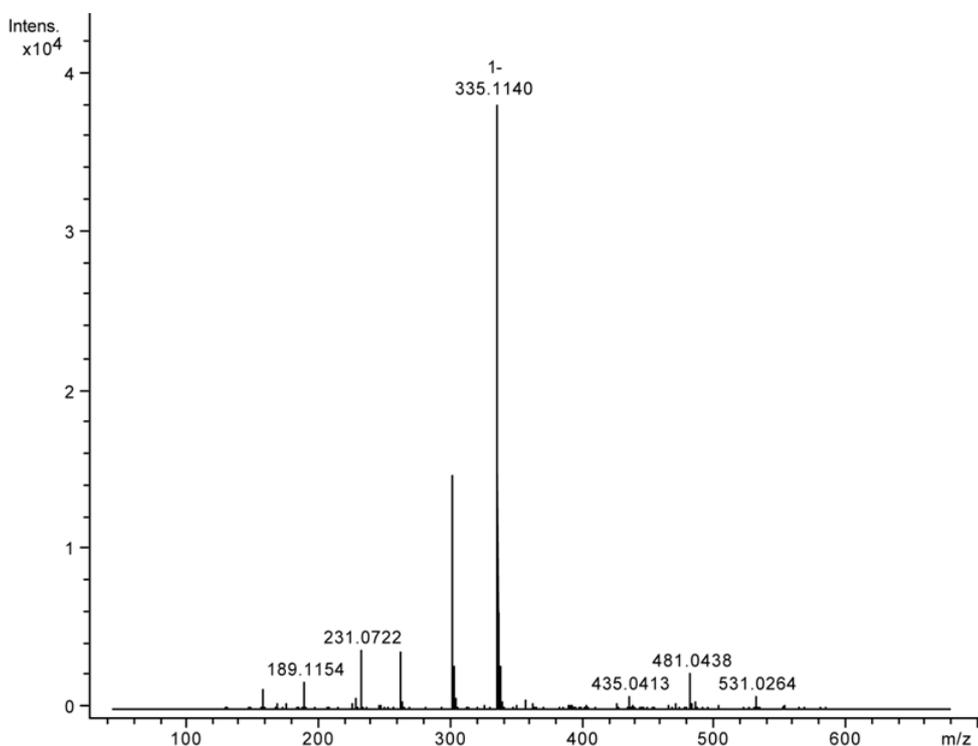


Figura 6-7. Espectro ESI⁻ del ligando H₂pDABMe.

6.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT

Los ligandos H₂pDABR se han estudiado por RMN de ¹H y ¹³C/DEPT, utilizando DMSO-d₆ como disolvente. Las señales en los espectros se han asignado en base a nuestra experiencia^{2,3} y a la bibliografía consultada.^{5,6}

5 E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2^a. Ed. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, **1998**.

6 Y.-M. Zhang, D.-D. Wang, Q. Lin, T.-B. Wei, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2008**, 183, 44.

6.1.2.5.1. RMN de ^1H

De los espectros de RMN de ^1H correspondientes a los ligandos H_2pDABR (Figuras 6-8, 6-9 y 6-10) se puede destacar:

1) El grupo NH hidrazídico (H_1) da lugar a un singlete en torno a 10.2 ppm para los ligandos H_2pDABMe y H_2pDABEt , mientras que en el caso de H_2pDABPh la señal aparece a campo más bajo, 10.66 ppm.

2) En el caso del protón tioamídico (H_2), aparece al mismo desplazamiento químico (~ 8.5 ppm) cuando $\text{R} = \text{Me}$ y Et , estando más desapantallado (10.09 ppm) cuando $\text{R} = \text{Ph}$.

3) Los protones aromáticos del anillo bencénico (H_3) se observan alrededor de 8 ppm como un singlete.

4) Los protones de los grupos alifáticos de las ramas tiosemicarbazona aparecen como un doblete en torno a 3 ppm cuando $\text{R} = \text{Me}$ y como un multiplete y un triplete a 3.61 (H_4) y 1.15 ppm (H_6), respectivamente, para $\text{R} = \text{Et}$.

5) Los protones de los grupos fenilo terminales para el ligando con $\text{R} = \text{Ph}$ aparecen en el intervalo 7.2-7.6 ppm.

6) La señal de los protones de los metilos imínicos (H_5) aparece como un singlete a 2.30 ppm cuando $\text{R} = \text{Me}$ y Et , mientras que para $\text{R} = \text{Ph}$ aparece a campo más bajo a 2.40 ppm.

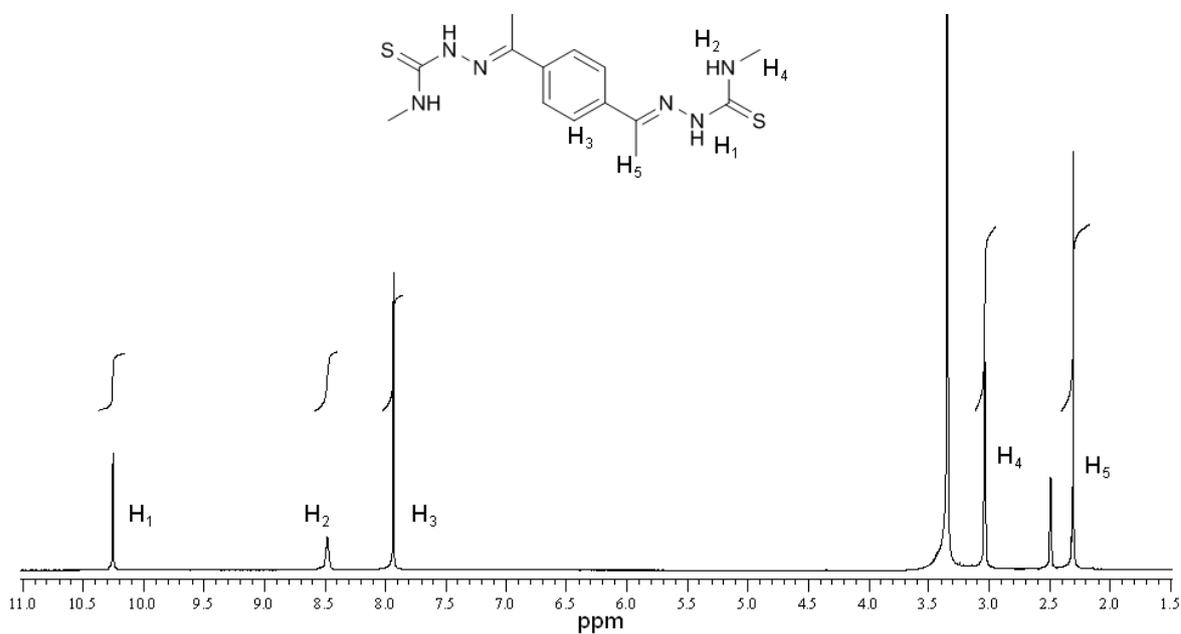


Figura 6-8. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆) del ligando H₂pDABMe.

RMN de ¹H [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.25 (s, 2H, H₁), 8.47 (c, 2H, H₂, J= 4.4 Hz), 7.93 (s, 4H, H₃), 3.03 (d, 6H, H₄, J= 4.4 Hz), 2.30 (s, 6H, H₅).

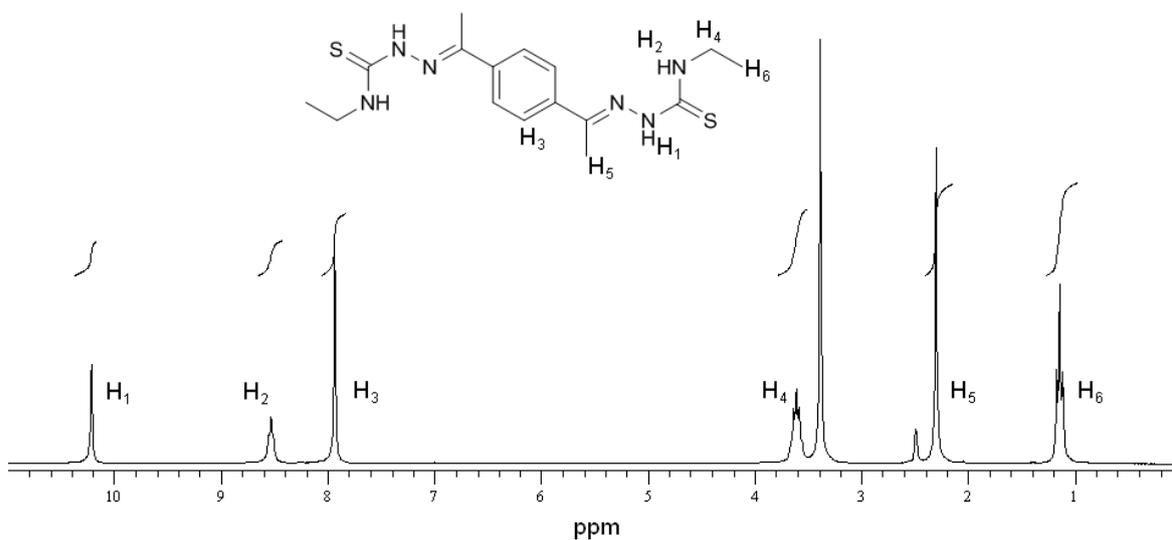


Figura 6-9. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆) del ligando H₂pDABEt.

RMN de ¹H [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.21 (s, 2H, H₁), 8.53 (t, 2H, H₂), 7.94 (s, 4H, H₃), 3.61 (m, 4H, H₄), 2.30 (s, 6H, H₅), 1.15 (t, 6H, H₆, J= 6.6 Hz).

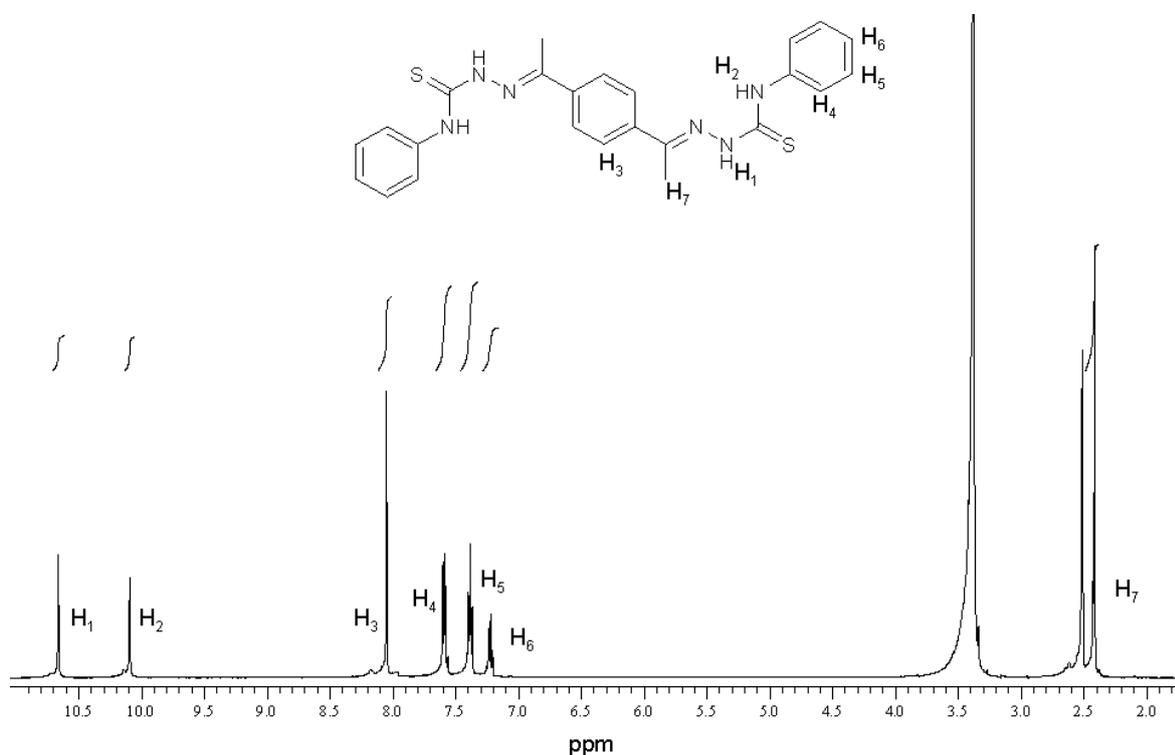


Figura 6-10. Espectro RMN de ^1H (DMSO-d_6) del ligando H_2pDABPh .

RMN de ^1H [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 10.66 (s, 2H, H_1), 10.09 (s, 2H, H_2), 8.05 (s, 4H, H_3), 7.59 (d, 4H, H_4 , $J= 7.8$ Hz), 7.38 (ta, 4H, H_5 , $J= 7.8, 7.3$ Hz), 7.22 (t, 2H, H_6 , $J= 7.3$ Hz), 2.41 (s, 6H, H_7).

6.1.2.6. RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$

En cuanto a los espectros de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ de los ligandos H_2pDABR (Figuras 6-11, 6-12 y 6-13) podemos destacar:

- 1) La presencia de los carbonos tioamídicos se manifiesta con una señal en el intervalo 179-176 ppm.
- 2) La aparición de la señal asignable a los carbonos imínicos, alrededor de 150 ppm, confirma la formación del enlace $\text{C}=\text{N}$.
- 3) Las señales de los carbonos aromáticos se observan en el intervalo 140-125 ppm.

4) Los grupos alifáticos terminales se observan a 39 y 15 ppm en el ligando H₂pDABEt, mientras que las señales correspondientes a los carbonos de los grupos metilo de H₂pDABMe aparecen a 31 ppm. Los grupos metilo imínicos se observan en todos los casos en torno a 15 ppm.

5) Cabe destacar que la menor solubilidad del ligando H₂pDABPh limita la calidad de su espectro de RMN de ¹³C/DEPT.

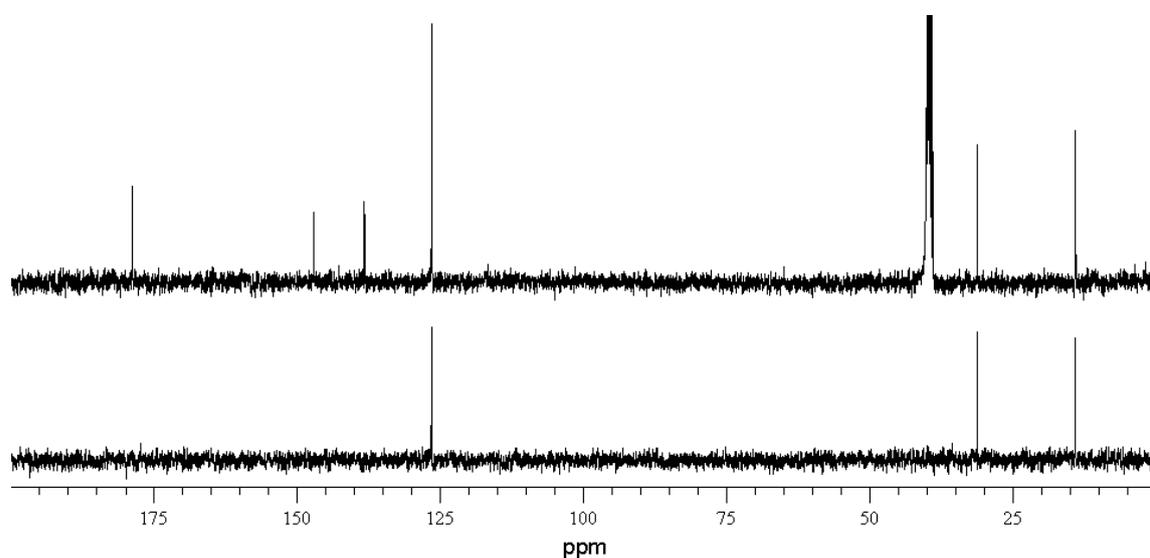


Figura 6-11. Espectro de RMN de ¹³C/DEPT (DMSO-d₆) de H₂pDABMe.

RMN de ¹³C/ DEPT (DMSO-d₆, ppm): 178.64 (C=S), 147.01 (C=N), 138.16 (C_{ar}), 126.38 (CH_{ar}), 31.14 (CH₃), 13.98 (CH₃).

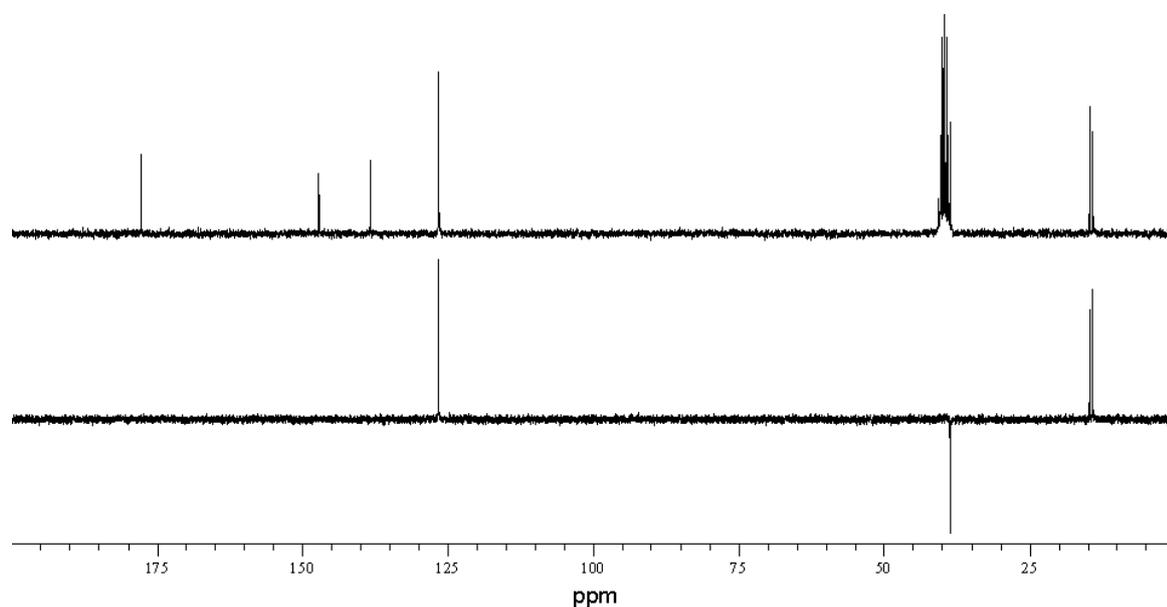


Figura 6-12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) del ligando H_2pDABEt .

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 177.26 (C=S), 147.17(C=N), 138.31 (C_{ar}), 126.56 (CH_{ar}), 38.63 (CH_2), 14.68 (CH_3), 14.17 (CH_3).

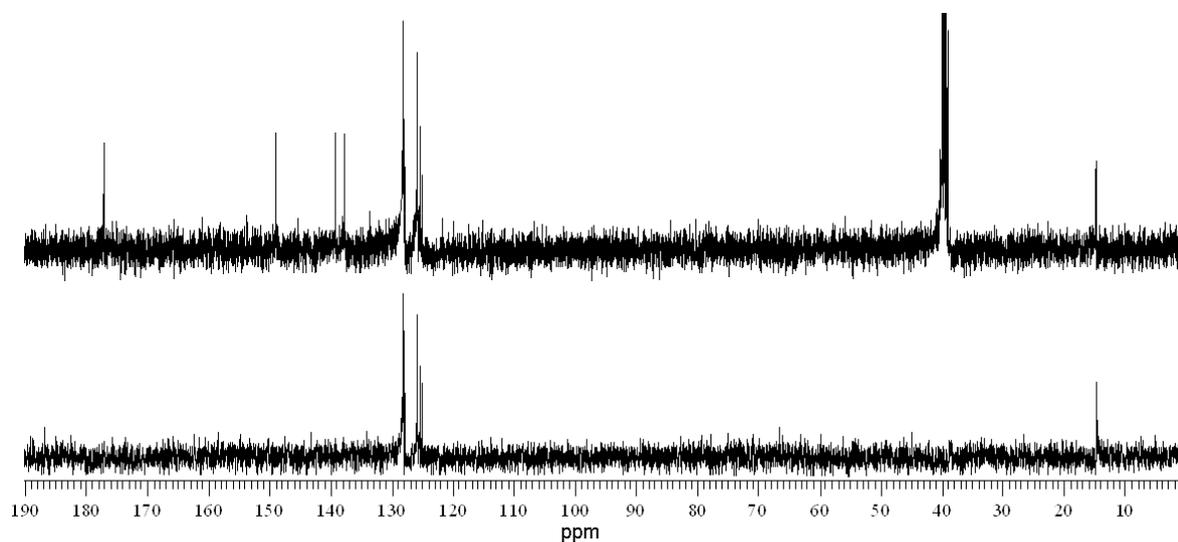


Figura 6-13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6) del ligando H_2pDABPh .

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 176.96 (C=S), 148.34 (C=N), 139.13 (C_{ar}), 137.19 (C_{ar}), 129.14 (C_{ar}), 126.07 (CH_{ar}), 125.71 (CH_{ar}), 125.27 (CH_{ar}), 14.76 (CH_3).

6.2. Síntesis y caracterización de los complejos

Los complejos derivados de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et y Ph) se sintetizaron utilizando el método electroquímico, siguiendo una metodología que ya ha sido explicada en el **Capítulo 3 (apartado 3.2.3)**. Una vez obtenidos los complejos, éstos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas tanto en estado sólido como en disolución.

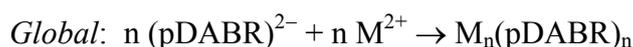
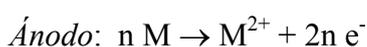
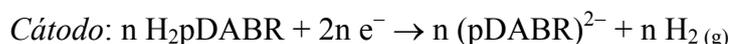
6.2.1. Síntesis de los complejos

Los complejos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) y Pb(II) derivados de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et y Ph) se sintetizaron utilizando un procedimiento electroquímico. Antes de comenzar la síntesis electroquímica, el ligando se disolvió en acetonitrilo con un ligero calentamiento. La intensidad de corriente utilizada fue de 10 mA y los valores de potencial alcanzados están en el intervalo 17-26 V. Durante el tiempo de síntesis se burbujeó N₂(g) en la celda. En las Tablas 6-10, 6-11 y 6-12 se recogen las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de los complejos. A continuación se describirá, a modo de ejemplo, la síntesis del complejo Co(pDABMe)·H₂O.

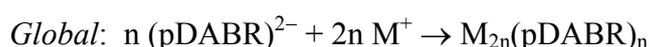
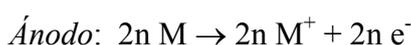
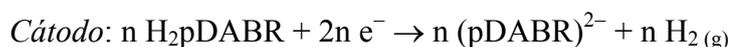
Co(pDABMe)·H₂O: A una disolución del ligando H₂pDABMe (0.1 g, 0.3 mmoles) en acetonitrilo (80 mL) se añadió una pequeña cantidad de perclorato de tetraetilamonio como electrolito conductor (~10 mg). Esta mezcla fue electrolizada a 10 mA y 17 V durante una hora y treinta y seis minutos, en atmósfera de N₂(g). La celda electroquímica puede esquematizarse como: Pt(-) | H₂pDABMe + CH₃CN | Co(+). El sólido verde obtenido se separó por filtración, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.106 g (83%).

Las eficiencias electrónicas de las celdas para los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) poseen valores próximos a 0.5 mol·F⁻¹, lo que permite

proponer un mecanismo en el que se ponen en juego dos electrones por cada ión metálico para la formación de estos complejos:



En el caso de los complejos de Ag(I) los valores de las eficiencias son próximos a $1 \text{ mol}\cdot\text{F}^{-1}$. Para estos casos podríamos proponer un mecanismo que implica la liberación de un electrón por cada ión metálico:



6.2.2. Caracterización de los complejos

La caracterización de los complejos se ha realizado mediante técnicas en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia IR y medida de momentos magnéticos) y en disolución (espectrometría de masas, medidas de conductividad molar y RMN de ^1H). Además, se realizaron estudios de RMN ^{207}Pb del complejo de plomo derivado de H_2pDABPh , cuyos resultados se discutirán en el **Capítulo 8**.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la formación de los complejos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II), plata(I), cinc(II), cadmio(II) y plomo(II) derivados de la serie de ligandos H_2pDABR (R= Me, Et y Ph).

Las técnicas de caracterización utilizadas no nos han permitido establecer una estequiometría ni confirmar la formación de los complejos derivados de los iones metálicos Mn(II), Fe(II) y Sn(II). Este hecho es indicativo de que los ligandos H_2pDABR no satisfacen las exigencias coordinativas de dichos iones metálicos, que requieren índices de coordinación mayores que cuatro para su estabilización.

6.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los complejos derivados de los ligandos H₂pDABR son sólidos de aspecto pulverulento, de colores variados y estables en condiciones normales. En general, son menos solubles que los ligandos de los que derivan. En las Tablas 6-10, 6-11 y 6-12 se muestran algunas de las propiedades físicas para estos complejos.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co(pDABMe)·H ₂ O	CoC ₁₄ H ₂₀ N ₆ S ₂ O	411.4	Verde	17	0.5	86
Ni(pDABMe)·1.5H ₂ O	NiC ₁₄ H ₂₁ N ₆ S ₂ O _{1.5}	420.0	Marrón	19	0.4	79
Ag ₂ (pDABMe)·2.5H ₂ O	Ag ₂ C ₁₄ H ₂₃ N ₆ S ₂ O _{2.5}	596.2	Amarillo	21	1.0	96
Zn(pDABMe)·1.5H ₂ O	ZnC ₁₄ H ₂₁ N ₆ S ₂ O _{1.5}	427.9	Amarillo	17	0.5	81
Cd(pDABMe)	CdC ₁₄ H ₁₈ N ₆ S ₂	446.9	Amarillo	23	0.5	87

Tabla 6-10. Principales propiedades físicas y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 35 min) de los complejos derivados de H₂pDABMe.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co(pDABEt)·H ₂ O	CoC ₁₆ H ₂₄ N ₆ S ₂ O	439.5	Verde	18	0.5	79
Ni(pDABEt)·1.5H ₂ O	NiC ₁₆ H ₂₅ N ₆ S ₂ O _{1.5}	448.1	Naranja	21	0.5	84
Cu(pDABEt)·1.5H ₂ O	CuC ₁₆ H ₂₅ N ₆ S ₂ O _{1.5}	454.1	Verde	19	0.4	90
Ag ₂ (pDABEt)·5H ₂ O	Ag ₂ C ₁₆ H ₃₂ N ₆ S ₂ O ₅	666.8	Amarillo	22	0.8	87
Zn(pDABEt)·H ₂ O	ZnC ₁₆ H ₂₄ N ₆ S ₂ O	445.9	Amarillo	21	0.6	92
Cd(pDABEt)·H ₂ O	CdC ₁₆ H ₂₄ N ₆ S ₂ O	492.9	Amarillo	20	0.4	89
Pb(pDABEt)·1.5H ₂ O	PbC ₁₆ H ₂₅ N ₆ S ₂ O _{1.5}	596.7	Amarillo	22	0.5	96

Tabla 6-11. Principales propiedades físicas y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 28 min) de los complejos derivados de H₂pDABEt.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R (%)
Co(pDABPh)·1.5H ₂ O	CoC ₂₄ H ₂₅ N ₆ S ₂ O _{1.5}	545.6	Verde	17	0.6	77
Ni(pDABPh)·H ₂ O	NiC ₂₄ H ₂₄ N ₆ S ₂ O	535.2	Naranja	18	0.5	87
Cu(pDABPh)·1.5H ₂ O	CuC ₂₄ H ₂₅ N ₆ S ₂ O _{1.5}	548.2	Verde	19	0.4	82
Ag ₂ (pDABPh)	Ag ₂ C ₂₄ H ₂₂ N ₆ S ₂	674.3	Amarillo	22	0.9	95
Zn _x (pDABPh) _y	Zn _x (C ₂₄ H ₂₂ N ₆ S ₂) _y	--	Amarillo	21	0.4	--
Cd(pDABPh)·H ₂ O	CdC ₂₄ H ₂₄ N ₆ S ₂ O	589.0	Amarillo	21	0.5	74
Pb _x (pDABPh) _y	Pb _x (C ₂₄ H ₂₂ N ₆ S ₂) _y	--	Amarillo	22	0.6	--

Tabla 6-12. Principales propiedades físicas y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (I= 10 mA, t= 1 h 10 min) de los complejos derivados de H₂pDABPh.

Los datos analíticos obtenidos para los complejos derivados de los ligandos H₂pDABMe (Tabla 6-13), H₂pDABEt (Tabla 6-14) y H₂pDABPh (Tabla 6-15) indican que, en general, los complejos presentan una relación metal:ligando 1:1. En estas formulaciones los ligandos se encuentran bidesprotonados y los iones metálicos en estado de oxidación +2. Los datos obtenidos de la caracterización de los derivados de cobre y plomo con el ligando H₂pDABMe no nos permiten hacer una propuesta en cuanto a su estequiometría. En el caso los complejos de cinc y plomo derivados de H₂pDABPh, aunque los datos analíticos no se ajustan a ninguna estequiometría razonable, las demás técnicas de caracterización indican su formación.

En el caso de los complejos de plata, los datos analíticos responden a una relación metal:ligando 2:1, como cabría esperar para un catión monovalente. Además, muchos de los complejos se encuentran solvatados o coordinados por moléculas de agua.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co(pDABMe)·H ₂ O	40.6 (40.9)	4.9 (4.9)	20.1 (20.4)	15.9 (15.6)
Ni(pDABMe)·1.5H ₂ O	39.8 (40.0)	5.5 (5.0)	20.1 (20.0)	15.2 (15.2)
Ag ₂ (pDABMe)·2.5H ₂ O	27.9 (28.3)	3.5 (3.9)	13.7 (14.1)	11.1 (10.8)
Zn(pDABMe)·1.5H ₂ O	39.5 (39.4)	4.6 (4.9)	19.1 (19.6)	14.8 (15.0)
Cd(pDABMe)	37.6 (37.6)	4.0 (4.0)	18.5 (18.8)	13.8 (14.3)

Experimental (**Teórico**)

Tabla 6-13. Datos analíticos de los complejos derivados de H₂pDABMe.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂pDABR

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co(pDABEt)·H ₂ O	43.4 (43.6)	5.2 (5.5)	18.6 (19.1)	14.4 (14.4)
Ni(pDABEt)·1.5H ₂ O	43.0 (42.8)	5.2 (5.6)	18.6 (18.8)	13.7 (14.3)
Cu(pDABEt)·1.5H ₂ O	42.4 (42.6)	5.5 (5.5)	18.8 (18.6)	14.3 (14.2)
Ag ₂ (pDABEt)·5H ₂ O	27.7 (28.7)	4.2 (4.8)	11.9 (12.6)	9.2 (9.5)
Zn(pDABEt)·H ₂ O	43.1 (43.3)	4.8 (5.3)	18.8 (18.9)	14.1 (14.4)
Cd(pDABEt)·H ₂ O	38.4 (39.0)	4.8 (4.9)	16.5 (17.1)	13.1 (13.0)
Pb(pDABEt)·1.5H ₂ O	31.8 (32.3)	4.6 (4.2)	14.4 (14.3)	10.6 (10.8)

Experimental (**Teórico**)

Tabla 6-14. Datos analíticos de los complejos derivados de H₂pDABEt.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
Co(pDABPh)·1.5H ₂ O	52.5 (52.9)	4.3 (4.6)	15.1 (15.4)	12.0 (11.8)
Ni(pDABPh)·H ₂ O	53.5 (53.9)	4.6 (4.6)	15.2 (15.7)	11.7 (11.9)
Cu(pDABPh)·1.5H ₂ O	52.7 (52.5)	5.0 (4.5)	15.5 (15.3)	11.8 (11.7)
Ag ₂ (pDABPh)	43.1 (42.8)	3.5 (3.3)	12.7 (12.5)	9.2 (9.5)
Zn _x (pDABPh) _y	36.2	3.6	10.5	7.8
Cd(pDABPh)·H ₂ O	48.8 (48.9)	4.0 (4.1)	13.7 (14.3)	9.6 (10.9)
Pb _x (pDABPh) _y	24.1	2.1	6.7	5.1

Experimental (**Teórico**)

Tabla 6-15. Datos analíticos de los complejos derivados de H₂pDABPh.

6.2.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los complejos se realizaron utilizando pastillas de KBr. En las tablas que se muestran a continuación se recogen las bandas de vibración más significativas de los espectros de los complejos derivados de los ligandos H₂pDABMe (Tabla 6-16), H₂pDABEt (Tabla 6-17) y H₂pDABPh (Tabla 6-18) junto con las de los ligandos libres, con el fin de realizar un estudio comparativo. En la Figura 6-14 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del complejo Co(pDABEt)·H₂O. La asignación de las bandas se ha realizado en base a la bibliografía consultada¹ y a nuestra experiencia.^{2,3}

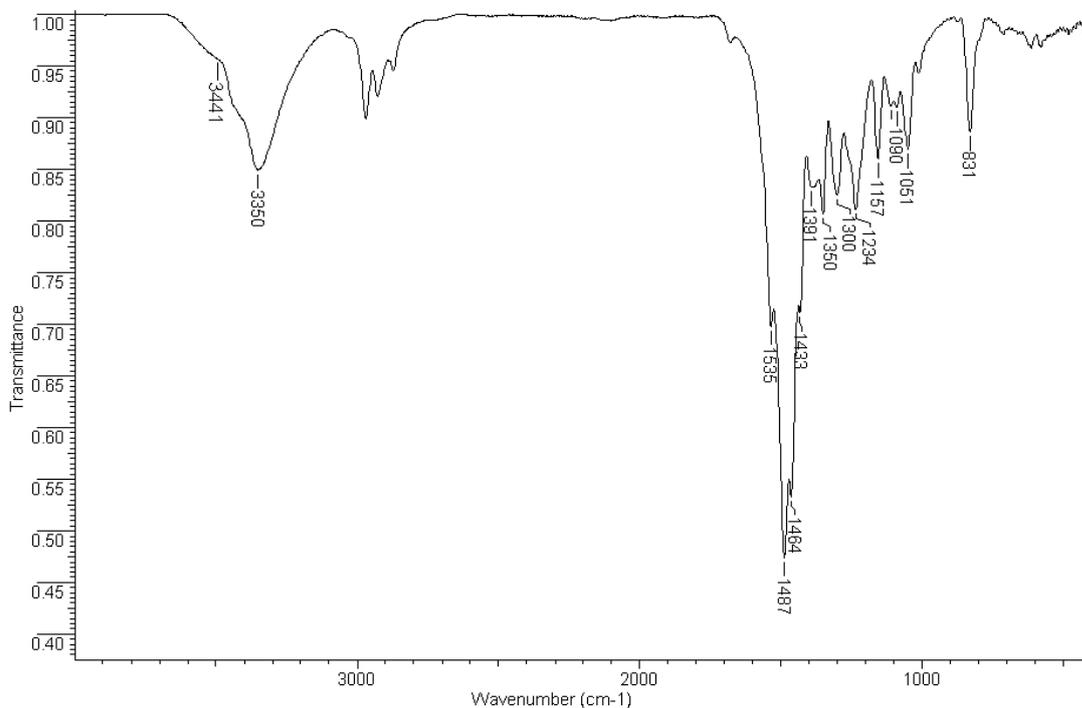


Figura 6-14. Espectro IR (cm^{-1}) del complejo $\text{Co}(\text{pDABEt})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La coordinación del ligando a los diferentes centros metálicos da lugar a un desplazamiento en las bandas de vibración, así como a variaciones en la intensidad relativa de dichas bandas en comparación con las del ligando libre. La disminución en el número de bandas debidas a los grupos NH podría estar relacionado con la desprotonación de los grupos hidrazídicos del ligando y a la actuación del mismo como bidesprotonado en los complejos.

Cabe destacar que estas variaciones se aprecian con dificultad en los complejos derivados de H_2pDABPh . El desplazamiento de las bandas $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$ en los complejos indica que la coordinación de los ligandos a los centros metálicos se produce a través de los átomos de nitrógeno imínicos de cada una de sus hebras. La banda correspondiente al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ también se desplaza, en general, a números de onda menores como consecuencia de la deslocalización de carga que se produce tras la coordinación del ligando a los centros metálicos a través del átomo de azufre.

Complejos metálicos derivados de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂pDABR

Compuesto	v(OH)/v(NH)	v(C=N + C-N)	v(C=S)	v(N-N)
H ₂ pDABMe	-/3333 f, 3219 m	1547 mf, 1516 m, 1491 mf, 1448 m	1111 m, 843 m	1036 m
Co(pDABMe)·H ₂ O	3429 m/3367 d	1545 m, 1491 mf, 1439 d	1115 d, 837 d	1049 d
Ni(pDABMe)·1.5H ₂ O	3432 d/3363 m	1545 f, 1524 f, 1439 d	1111 d, 835 d	1045 m
Ag ₂ (pDABMe)·2.5H ₂ O	3410 d/3333 d	1545m, 1516 f, 1493 mf	1111 d, 839 d	1045 d
Zn(pDABMe)·1.5H ₂ O	3432 m/3373 m	1549m, 1495 f, 1435 d	1119 d, 835 d	1051 d
Cd(pDABMe)	-/3355 m	1543 f, 1491 m, 1427 d	1111 d, 829 d	1051 m

Tabla 6-16. Principales bandas de vibración (cm⁻¹) de los complejos derivados de H₂pDABMe.

Compuesto	v(OH)/v(NH)	v(C=N + C-N)	v(C=S)	v(N-N)
H ₂ pDABEt	-/3336 f, 3234 m	1527 f, 1493 f, 1452 m	1113 m, 841 d	1051 d
Co(pDABEt)·H ₂ O	3441 h/3350 d	1535 m, 1487 mf, 1464 mf, 1433 m	1090 d, 831 d	1051 d
Ni(pDABEt)·1.5H ₂ O	3433 d/3367 d	1543 m, 1520 f, 1506 f, 1435 d	1090 d, 831 d	1045 d
Cu(pDABEt)·1.5H ₂ O	3438 d/3342 d	1536 m, 1497 f, 1472 f, 1431 m,	1088 d, 837 d	1047 d
Ag ₂ (pDABEt)·5H ₂ O	3404 d/3342 m	1563 m, 1518 mf, 1497 mf, 1429 m	1088 m, 837 d	1049 m
Zn(pDABEt)·H ₂ O	3427 d/ 3360 d	1537 m, 1498 f 1485 f, 1429 d	1090 d, 831 d	1051 d
Cd(pDABEt)·H ₂ O	3437 d/ 3350 m	1529 f, 1504 m, 1479 d, 1458 d	1087 d, 825 d	1053 d
Pb(pDABEt)·1.5H ₂ O	3423 d/ 3354 m	1524 f, 1504 m 1481 d	1090 d, 837 d	1053 m

Tabla 6-17. Principales bandas de vibración (cm⁻¹) de los complejos derivados de H₂pDABEt.

Compuesto	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
H_2pDABPh	-/3303 m, 3282 d, 3228 d	1541 f, 1514 f 1496 m, 1443 m	1115 d, 837 d	1072 d
$\text{Co}(\text{pDABPh})\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3420 d/3304 d, 3283 d, 3231 d	1541 f, 1516 f 1493 f, 1441 m	1115 d, 839 d	1072 d
$\text{Ni}(\text{pDABPh})\cdot \text{H}_2\text{O}$	3432 d/3303 d, 3283 d, 3229 d	1539 f, 1516 f, 1493 f, 1443 m	1116 d, 839 d	1072 d
$\text{Cu}(\text{pDABPh})\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3423 d/3302 d, 3283 d, 3229 d	1539 f, 1516 f, 1491 f, 1441 m	1115 d, 839 d	1072 d
$\text{Ag}_2(\text{pDABPh})$	3441 d/3303 d, 3282 d, 3229 d	1539 f, 1414 f, 1495 m, 1443 m	1116 d, 838 d	1072 d
$\text{Zn}_x(\text{pDABPh})_y$	3420 d/3304 d, 3283 d, 3230 d	1540 f, 1514 f 1489 f, 1443 m	1116 d, 839 d	1070 d
$\text{Cd}(\text{pDABPh})\cdot \text{H}_2\text{O}$	3444 d/3304 d, 3283 d, 3231 d	1540 f, 1514 f 1489 f, 1443 m	1115 d, 839 d	1072 d
$\text{Pb}_x(\text{pDABPh})_y$	3423 d/3303 d, 3283 d, 3231 d	1539 f, 1514 f 1489 f, 1443 m	1116 d, 839 d	1074 d

Tabla 6-18. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos derivados de H_2pDABPh .

Por otro lado, el aumento que se observa en la longitud de onda a la que aparece la banda correspondiente al modo de vibración $\nu(\text{N}-\text{N})$ en los complejos pone de manifiesto el aumento del carácter doble del enlace N-N, como consecuencia de la desprotonación de los grupos hidrazídicos. Además, en la mayoría de los espectros se observa una banda ancha en la región de 3400 cm^{-1} correspondiente a moléculas de agua de solvatación o de coordinación.

6.2.2.3. Medidas magnéticas

Los valores de los momentos magnéticos obtenidos a temperatura ambiente para los complejos derivados de los ligandos H₂pDABR se recogen en la Tabla 6-19. Los complejos presentan valores habituales en sistemas paramagnéticos de alto espín con los iones metálicos en estado de oxidación +2 en un entorno tetraédrico.⁷

Metal	μ (M.B.)		
	H ₂ DABMe	H ₂ DABPhN	H ₂ DABPh
Co	4.2	4.3	4.4
Ni	3.1	3.5	3.5
Cu	-	2.4	2.5

Tabla 6-19. Momentos magnéticos de los complejos derivados de los ligandos H₂pDABR (R= Me, Et, Ph).

6.2.2.4. Espectrometría de masas

La caracterización de los complejos mediante espectrometría de masas se ha llevado a cabo utilizando la técnica de electrospray positivo. Los picos más significativos de los espectros de estos complejos se recogen en las Tablas 6-20, 6-21 y 6-22. En la Figura 6-15 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de masas (ESI+) correspondiente al complejo Ni(pDABEt)·1.5H₂O.

En la mayoría de los espectros de los complejos con metales divalentes se observa la aparición de picos correspondientes a fragmentos [ML+H]⁺, [M₂L+H]⁺, [ML₂+H]⁺ y [M₂L₂+H]⁺, lo que apunta a la presencia de especies dinucleares en disolución. Sin embargo, la aparición de fragmentos asignables a especies de mayor nuclearidad [M₃L₂+H]⁺ y [M₃L₃+H]⁺ en muchos de los complejos evidencia la posible existencia también de especies trinucleares, lo que hace posible el establecimiento de un equilibrio en disolución entre ambos tipos de especies.

⁷ O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.

Capítulo 6

Complejo	m/z [Fragmento]
Co(pDABMe)·H ₂ O	392.6 [ML+H] ⁺ , 728.8 [ML ₂ +H] ⁺ , 786.6 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 843.5 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1123.3 [M ₂ L ₃ +H] ⁺ , 1180 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Ni(pDABMe)·1.5H ₂ O	391.8 [ML+H] ⁺ , 727.8 [ML ₂ +H] ⁺ , 784.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Ag ₂ (pDABMe)·2.5H ₂ O	443.5 [ML+H] ⁺ , 780.1 [ML ₂ +H] ⁺ , 887.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Zn(pDABMe)·1.5H ₂ O	399.5 [ML+H] ⁺ , 733.9 [ML ₂ +H] ⁺ , 798.3 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Cd(pDABMe)	447.4 [ML+H] ⁺ , 781.0 [ML ₂ +H] ⁺ , 894.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 1004.1 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1342.3 [M ₃ L ₃ +H] ⁺

Tabla 6-20. Principales picos de los espectros de ESI⁺ de los complejos derivados de H₂pDABMe.

Complejo	m/z [Fragmento]
Co(pDABEt)·H ₂ O	422.4 [ML+H] ⁺ , 479.3 [M ₂ L+H] ⁺ , 786.2 [ML ₂ +H] ⁺ , 843.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 900.0 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1208.1 [M ₂ L ₃ +H] ⁺ , 1263.8 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Ni(pDABEt)·1.5H ₂ O	421.5 [ML+H] ⁺ , 785.2 [ML ₂ +H] ⁺ , 842.1 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 898.8 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1265.7 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Cu(pDABEt)·1.5H ₂ O	425.5 [ML+H] ⁺ , 489.3 [M ₂ L+H] ⁺ , 785.5 [ML ₂ +H] ⁺ , 916.0 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 976.4 [M ₄ L ₂ +H] ⁺ , 1267.8 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Ag ₂ (pDABEt)·5H ₂ O	473.4 [ML+H] ⁺ , 578.8 [M ₂ L+H] ⁺ , 830 [ML ₂ +H] ⁺ , 1040.8 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1263.5 [M ₅ L ₂ +H] ⁺ , 1514.2 [M ₄ L ₃ +H] ⁺
Zn(pDABEt)·H ₂ O	427.4 [ML+H] ⁺ , 492.1 [M ₂ L+H] ⁺ , 789.2 [ML ₂ +H] ⁺ , 855.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 918.0 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1221.0 [M ₂ L ₃ +H] ⁺ , 1283.3 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Cd(pDABEt)·H ₂ O	477.4 [ML+H] ⁺ , 838.9 [ML ₂ +H] ⁺ , 951.1 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Pb(pDABEt)·1.5H ₂ O	563.5 [ML+H] ⁺ , 925.0 [ML ₂ +H] ⁺

Tabla 6-21. Principales picos de los espectros de ESI⁺ de los complejos derivados de H₂pDABEt.

Complejo	m/z [Fragmento]
Co(pDABPh)·1.5H ₂ O	520.2 [ML+H] ⁺ , 978.1 [ML ₂ +H] ⁺ , 1035.7 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 1084.6 [M ₃ L ₂ +H] ⁺ , 1423.0 [M ₂ L ₃ +H] ⁺ , 1486.0 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Ni(pDABPh)·H ₂ O	520.2 [ML+H] ⁺ , 577.3 [M ₂ L+H] ⁺
Cu(pDABPh)·1.5H ₂ O	523.4 [ML+H] ⁺ , 587.2 [M ₂ L+H] ⁺ , 784.3 [ML ₂ +H] ⁺ , 1041.8 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Ag ₂ (pDABPh)	569.0 [ML+H] ⁺ , 677.3 [M ₂ L+H] ⁺ , 1028.8 [ML ₂ +H] ⁺ , 1131.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Zn _x (pDABPh) _y	521.2 [ML+H] ⁺ , 585.8 [M ₂ L+H] ⁺ , 1048.8 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ , 1112.2 [M ₃ L ₂ +H] ⁺
Cd(pDABPh)·H ₂ O	573.0 [ML+H] ⁺ , 787.8 [M ₂ L+H] ⁺ , 1035.0 [ML ₂ +H] ⁺ , 1143.8 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Pb _x (pDABPh) _y	667.2 [ML+H] ⁺ , 873.8 [M ₂ L+H] ⁺

Tabla 6-22. Principales picos de los espectros de ESI⁺ de los complejos derivados de H₂pDABPh.

En el caso de los complejos de Ag(I) se observan fragmentos del tipo [ML+H]⁺, [M₂L+H]⁺, [ML₂+H]⁺ y [M₂L₂+H]⁺. Cabe destacar también la aparición de picos asignables a especies de mayor nuclearidad [M₃L₂+H]⁺, [M₅L₂+H]⁺ y [M₄L₃+H]⁺ en el espectro de ESI⁺ del complejo Ag₂(pDABEt)·5H₂O, lo que apunta a una naturaleza polinuclear para este complejo.

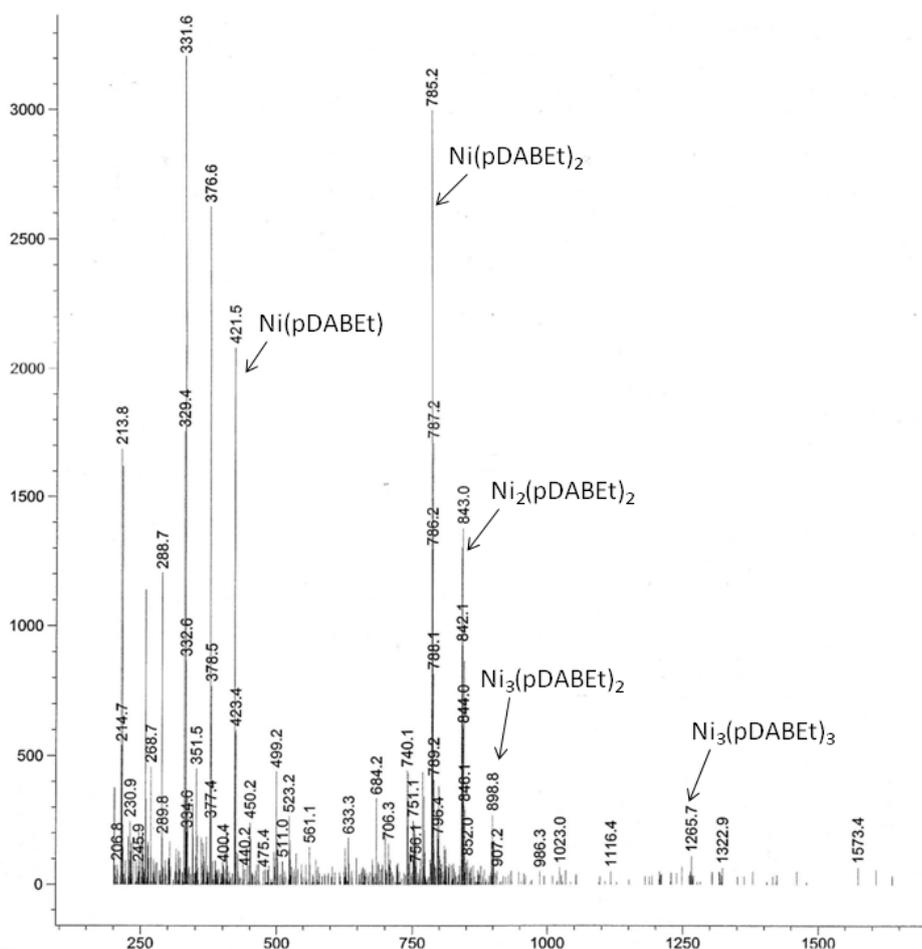


Figura 6-15. Espectro ESI⁺ del complejo Ni(pDABEt)·1.5H₂O.

6.2.2.5. Conductividad molar

Las medidas de conductividad molar de estos complejos se realizaron utilizando DMF como disolvente. Los valores obtenidos (Tabla 6-23) muestran que estos complejos

son compuestos no electrolitos, en los que la carga de los centros metálicos es compensada con la coordinación de moléculas de ligando bidesprotonado.⁸

Metal	Λ_M ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2$)		
	H ₂ pDABMe	H ₂ pDABEt	H ₂ pDABPh
Co	3.3	3.4	5.7
Ni	5.3	3.1	7.1
Cu	-	12.0	10.7
Ag	4.7	6.9	12.4
Zn	7.0	7.0	-
Cd	2.9	4.9	7.7
Pb	-	2.9	-

Tabla 6-23. Valores de las medidas de conductividad molar de los complejos derivados de H₂pDABR (R = Me, Et, Ph).

6.2.2.6. Espectroscopia de RMN de ¹H

Los espectros de RMN de ¹H de los complejos diamagnéticos derivados de los ligandos H₂pDABR fueron realizados en DMSO-d₆. Las señales en los espectros se han asignado en base a nuestra experiencia² y a la bibliografía consultada.^{5,6} La superposición de la zona aromática de los espectros de los complejos se muestra en las Figuras 6-16, 6-17 y 6-18.

En primer lugar debemos señalar que debido a la escasa solubilidad de los complejos los espectros registrados son, en general, de baja calidad. Además, la aparición de la señal correspondiente al protón hidrazídico (H₁) en casi todos los espectros nos indica que estos complejos son inestables en disolución, experimentando procesos de desmetalación y/o descomposición (Figuras 6-16 y 6-17). Sin embargo, tanto los complejos con los iones metálicos Ag(I), Cd(II) y Pb(II) derivados de H₂pDABEt como con los iones Zn(II) y Pb(II) con el ligando H₂pDABPh, parecen ser estables en DMSO-d₆. No obstante, la baja calidad de éstos ha dificultado la asignación precisa de las señales, con la única excepción del complejo Pb_x(pDABPh)_y.

⁸ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.

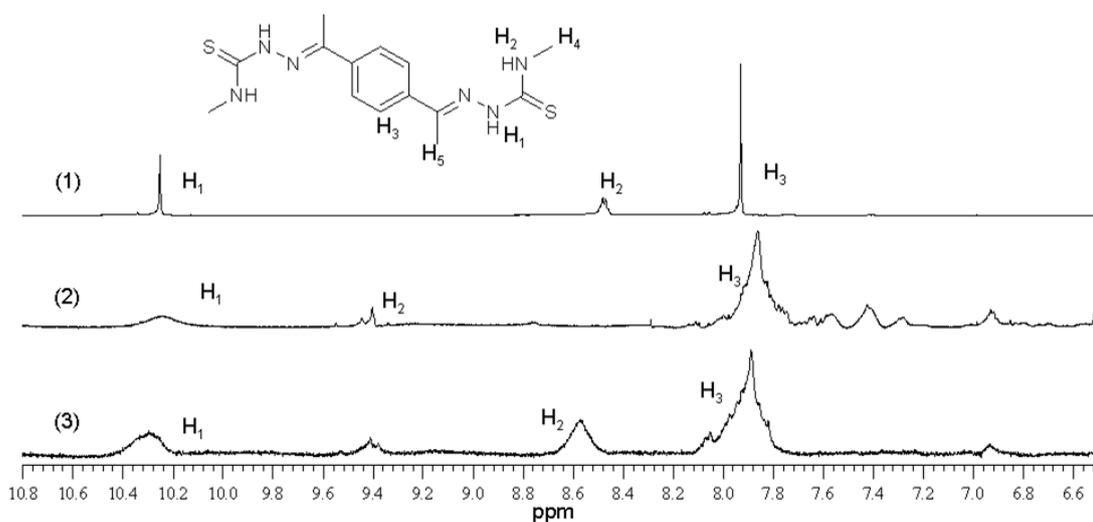


Figura 6-16. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ¹H (DMSO-d₆) de H₂pDABMe (1), Ag₂(pDABMe)·2.5H₂O (2) y Cd(pDABMe) (3).

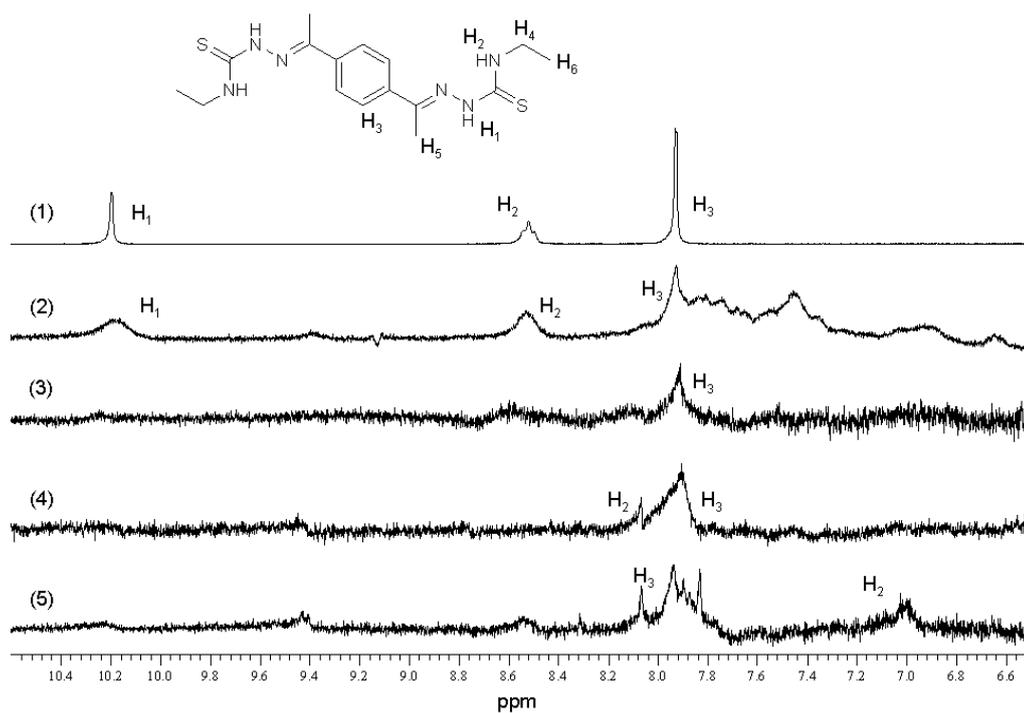


Figura 6-17. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de ¹H (DMSO-d₆) de H₂pDABEt (1), Zn(pDABEt)·H₂O (2), Ag₂(pDABEt)·5H₂O (3), Cd(pDABEt)·H₂O (4) y Pb(pDABEt)·1.5H₂O (5).

La ausencia de la señal correspondiente al protón hidrazídico (H_1) en el espectro del complejo $Pb_x(pDABPh)_y$ apunta a que el ligando actúa como bidesprotonado en este complejo. Debemos señalar que las señales experimentan un desplazamiento general a campo alto. En torno a 9.2 ppm se observa un singlete correspondiente a los protones de los grupos NH tioamídicos (H_2). En la zona aromática del espectro aparece un singlete asignable a los protones del espaciador (H_3), así como las de los grupos fenilo terminales que aparecen como un triplete aparente (H_5), como un triplete (H_6) y como un doblete (H_4), siendo esta señal la única que se desplaza a campo bajo.

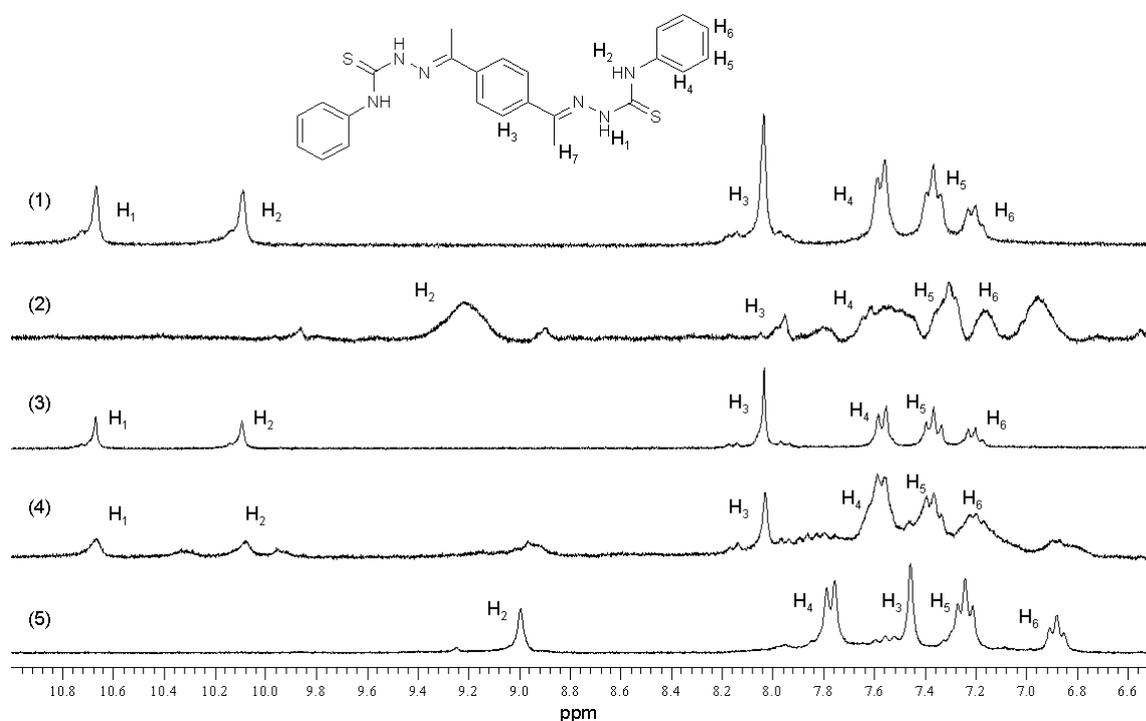


Figura 6-18. Superposición de la zona aromática de los espectros de RMN de 1H ($DMSO-d_6$) de $H_2pDABPh$ (1), $Zn_x(pDABPh)_y$ (2), $Ag_2(pDABPh)$ (3), $Cd(pDABPh) \cdot H_2O$ (4) y $Pb_x(pDABPh)_y$ (5).

$Zn_x(pDABPh)_y$ [$DMSO-d_6$, δ (m, nH, H_x , J)]: 9.23 (sa, 1H, H_2), 8.00-7.70 (m, 2H, H_3), 7.70-7.41 (m, 4H, H_4), 7.31 (m, 4H, H_5), 7.19 (m, 2H, H_6), 2.53 (m, 6H, H_9).

$Pb_x(pDABPh)_y$ [$DMSO-d_6$, δ (m, nH, H_x , J)]: 8.99 (s, 1H, H_2), 7.76 (d, 4H, H_4 , 7.7 Hz), 7.46 (s, 4H, H_3), 7.24 (ta, 4H, H_5 , J=7.7, 6.6 Hz), 6.88 (t, 2H, H_6 , J= 6.6 Hz), 2.53 (s, 6H, H_9).

6.2.3. Propuesta estructural para los complejos derivados de iones metálicos divalentes

La baja solubilidad de los complejos metálicos derivados de la serie de ligandos H₂pDABR (R= Me, Et y Ph) es una de las causas que ha dificultado la obtención de cristales válidos para el estudio de sus estructuras mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Es por ello que realizaremos una propuesta estructural para los complejos derivados de iones divalentes, basándonos en nuestra amplia experiencia con ligandos *bistiosemicarbazona*^{2,3} y en la bibliografía consultada.^{9,10}

Tal como sucedía en la serie de ligandos *bistiosemicarbazona* H₂DABR (**Capítulo 5**), la existencia de dos dominios enlazantes *tiosemicarbazona* [NS] separados por un espaciador aromático, pero con una disposición *trans*, hace necesaria la participación, como mínimo, de dos unidades de ligando para así satisfacer las necesidades coordinativas de iones metálicos divalentes como Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II). Esta disposición daría lugar a estequiometrías del tipo M₂L₂. En la bibliografía hemos encontrado únicamente dos complejos derivados de Zn(II) con esta estequiometría, preparados a partir de ligandos con espaciadores derivados de 1,4-fenileno. Las disposiciones estructurales que presentan estos complejos son la de metalacilo aquiral⁹ y dihelicato.¹⁰

Una estructura compatible con una estequiometría M₂L₂ sería la de un dihelicato de doble hebra. Sin embargo, la modelización de esta estructura nos muestra que una disposición helicoidal da lugar a una gran tensión en los ángulos de enlace, dada la torsión del anillo bencénico del espaciador (Figura 6-19).

También hemos considerado la posibilidad de la formación de complejos de estequiometría M₂L₂ con una estructura tipo mesocato, aunque ésta presentó una mayor tensión estructural.

9 A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, S. Parsons, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1433.

10 T. K. Ronso, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *38*, 1943.

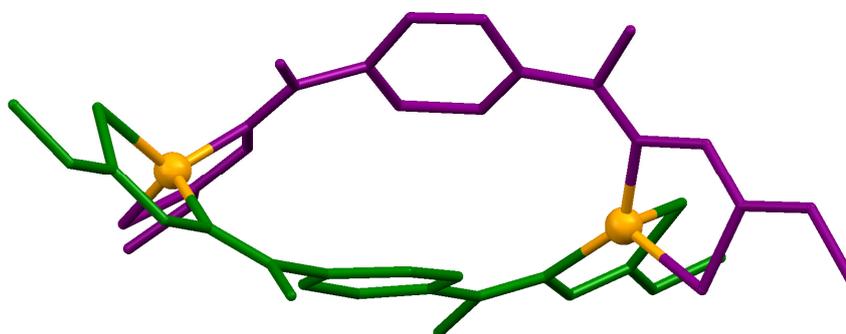


Figura 6-19. Modelización de una estructura tipo dihelicato para los complejos $M_2(pDABR)_2$.

La tensión anular que presentan las disposiciones tipo helicato y sobre todo la de tipo mesocato para estequiometrías M_2L_2 , junto con la aparición de fragmentos $[M_3L_3]^+$ en los espectros de ESI+ de alguno de los complejos de metales divalentes, nos lleva a pensar que también sería factible una estequiometría M_3L_3 .

En la bibliografía existen ejemplos de complejos con estequiometría M_3L_3 que presentan una estructura de helicato circular derivados de iones metálicos como $Co(II)$,^{11,12} $Ni(II)$,¹¹ $Cu(II)$,^{11,12} $Zn(II)$ ¹¹ y $Cd(II)$ ¹³ y que han sido obtenidos a partir de ligandos 1,4-aryl-bis- β -dicetonato,¹¹ bases de Schiff¹² o derivados de 1,4-bis(bromometil)benceno.¹³ Además, cabe destacar el trabajo publicado recientemente por Mendiola *et al*¹⁴ en el cual se presentan dos helicatos circulares trinucleares de $Cu(II)$ y $Zn(II)$ derivados de un ligando bishidrazona. Este tipo de ligandos suelen tener un comportamiento coordinativo análogo al de las tiosemicarbazonas en el caso de algunos iones metálicos como $Zn(II)$.

La modelización molecular de una estructura tipo helicato circular para la serie de complejos H_2pDABR da lugar a un compuesto en el que tres unidades de ligando se disponen alrededor de tres centros metálicos. La geometría de este complejo presenta una menor tensión de enlace siendo, por lo tanto, termodinámicamente más favorable (Figura 6-20).

11 J. K. Clegg, D. J. Bray, K. Gloe, K. Gloe, K. A. Jolliffe, G. A. Lawrance, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, M. Wenzel, *Dalton Trans.*, **2008**, 1331.

12 Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

13 N. K. Al-Rasbi, I. S. Tidmarsh, S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11641.

14 E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Dalton Trans.*, **2009**, 7639.

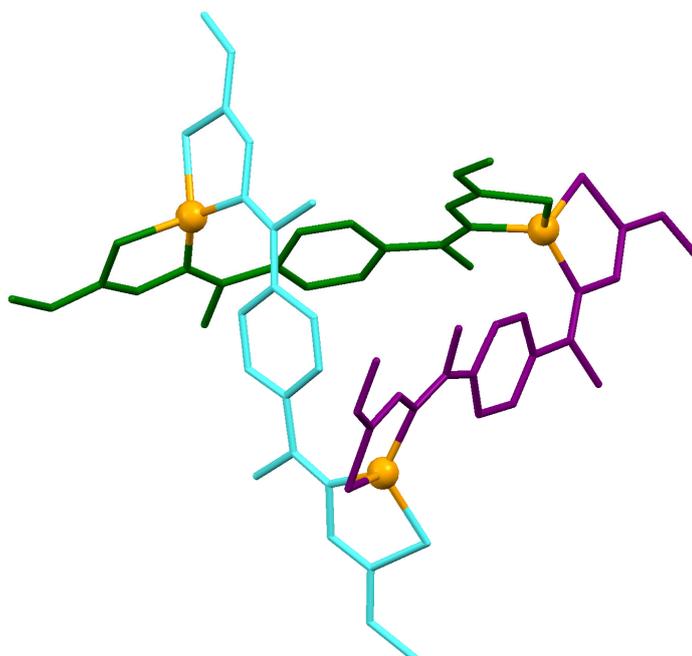
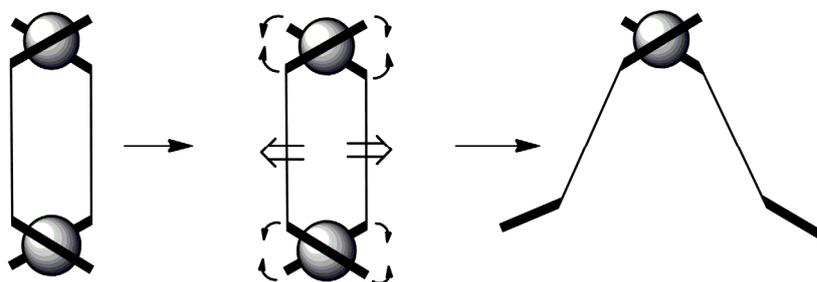


Figura 6-20. Propuesta estructural para los complejos M₃(pDABR)₃ derivados de iones divalentes.

La formación de especies trinucleares M₃L₃ en disolución ha sido explicada a partir de procesos de desestabilización de especies de menor nuclearidad.¹⁵ El ensamblaje de especies de mayor nuclearidad se traduce en una disminución de la entropía del sistema. Esta disminución entrópica debe ser compensada con una entalpía de formación más favorable, la cual viene dada por la mayor estabilidad de las nuevas estructuras formadas (Esquema 6-2).^{15,16}



Esquema 6-2. Formación de especies trimeras M₃L₃ por desestabilización de especies dinucleares M₂L₂.

15 J. Hambling, F. Tuna, S. Bunce, L. J. Childs, A. Jackson, W. Errington, N. W. Alcock, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, E. Leize-Wagner, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9286.

16 B. Champin, V. Sartor, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 1048.

7. Complejos metálicos derivados del ligando *tristiosemicarbazona* H₃TABMe

7.1. El ligando H₃TABMe

Los estudios coordinativos realizados por nuestro grupo de investigación con ligandos *bistiosemicarbazona* nos han permitido preparar diferentes arquitecturas supramoleculares como mesocatos,¹ helicatos² o helicatos clúster.^{1a,2c} El diseño de los ligandos y la selección de iones metálicos adecuados nos ha permitido elaborar estrategias sintéticas para la obtención de cada una de estas estructuras.^{1a}

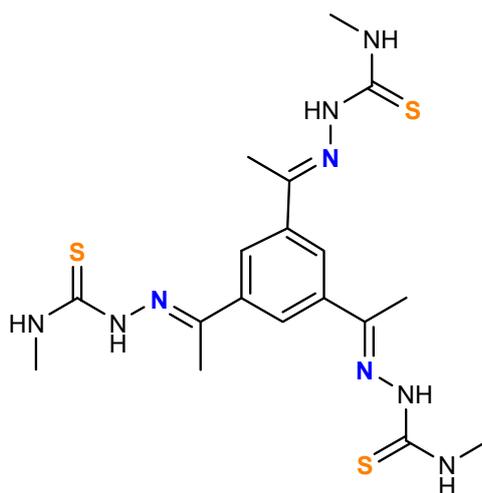


Figura 7-1. Ligando *tristiosemicarbazona* H₃TABMe.

1 a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852; b) R. Pedrido, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10862.

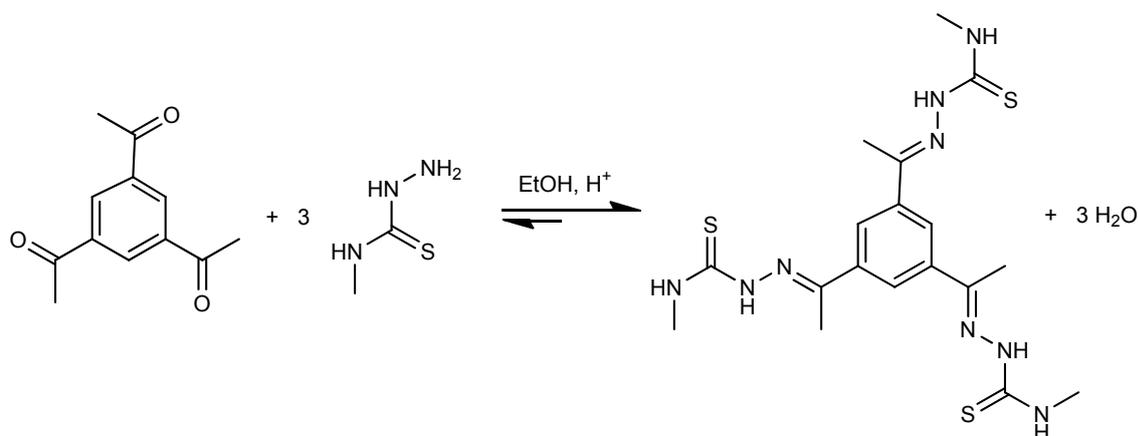
2 a) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1036; c) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182; d) M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1191.

Con el fin de estudiar la influencia que tiene la introducción de una rama tiosemicarbazona adicional en el ligando H₂DABMe (Capítulo 5) en la naturaleza de los complejos obtenidos, se han sintetizado los complejos metálicos derivados del ligando *tristiosemicarbazona* [N₃S₃] dador H₃TABMe (Figura 7-1).

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de la interacción de los metales cobalto, níquel, cobre, plata, cinc, cadmio y plomo con el ligando H₃TABMe.

7.1.1. Síntesis de H₃TABMe

El ligando *tristiosemicarbazona* H₃TABMe se ha obtenido por condensación de 1,3,5-triacetilbenceno y 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida, en relación estequiométrica 1:3. La reacción de condensación se muestra en el Esquema 7-1. El procedimiento experimental seguido se detalla a continuación.



Esquema 7-1. Síntesis del ligando H₃TABMe.

H₃TABMe: A una disolución de 1,3,5-triacetilbenceno (0.66 g, 3.2 mmol) en 250 mL de etanol absoluto se añadió 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida (1.02 g, 9.7 mmol). Como catalizador se utilizó ácido-*p*-toluensulfónico (10 mg). La reacción se mantuvo a reflujo durante veinticuatro horas. Durante este tiempo la mezcla azeotrópica etanol/agua se purgó periódicamente utilizando un condensador Dean-Stark. Finalizada la reacción, el volumen se redujo hasta aproximadamente 40 mL. El enfriamiento de esta disolución dio

lugar a la formación de un precipitado blanco, que se filtró a vacío, se secó y se caracterizó como H₃TABMe. Rendimiento: 1.15 g (77%). Caracterización de H₃TABMe

Se ha sintetizado un nuevo ligando *tristiosemicarbazona* al que denominamos H₃TABMe. Para su caracterización se han utilizado técnicas habituales para compuestos orgánicos, tanto en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de monocristal) como en disolución (espectrometría de masas, espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C/DEPT), las cuales verifican tanto su formación como su pureza.

7.1.1.1. *Propiedades físicas y análisis elemental*

El ligando H₃TABMe es un sólido blanco pulverulento, estable frente a la acción de la luz y al aire a temperatura ambiente. Presenta solubilidad muy parecida a la mostrada por el ligando H₂DABMe, siendo ésta moderada en disolventes como dimetilsulfóxido, acetona, cloroformo y acetonitrilo, mientras que en etanol y éter etílico es poco soluble. Algunas propiedades físicas de H₃TABMe se recogen en la Tabla 7-1.

Ligando	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	Color	R (g, %)	Pf (°C)
H ₃ TABMe	C ₁₈ H ₂₇ N ₉ S ₃	465.7	Blanco	1.15, 77	275-277

Tabla 7-1. Propiedades físicas de H₃TABMe.

Los datos analíticos para el ligando H₃TABMe (Tabla 7-2) revelan el alto grado de pureza con el que se ha obtenido.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
H ₃ TABMe	46.4 (46.4)	5.7 (5.8)	26.8 (27.0)	20.5 (20.7)

Experimental (Teórico)

Tabla 7-2. Datos analíticos del ligando H₃TABMe.

7.1.1.2. *Espectroscopia infrarroja*

El espectro de infrarrojo del ligando H₃TABMe (Figura 7-2) se realizó en KBr. Las bandas de vibración más significativas obtenidas de su espectro IR aparecen recogidas en

la Tabla 7-3. La asignación de las bandas se ha realizado en base a la bibliografía especializada³ y a nuestra experiencia previa.^{1a,2a,2c,4,5}

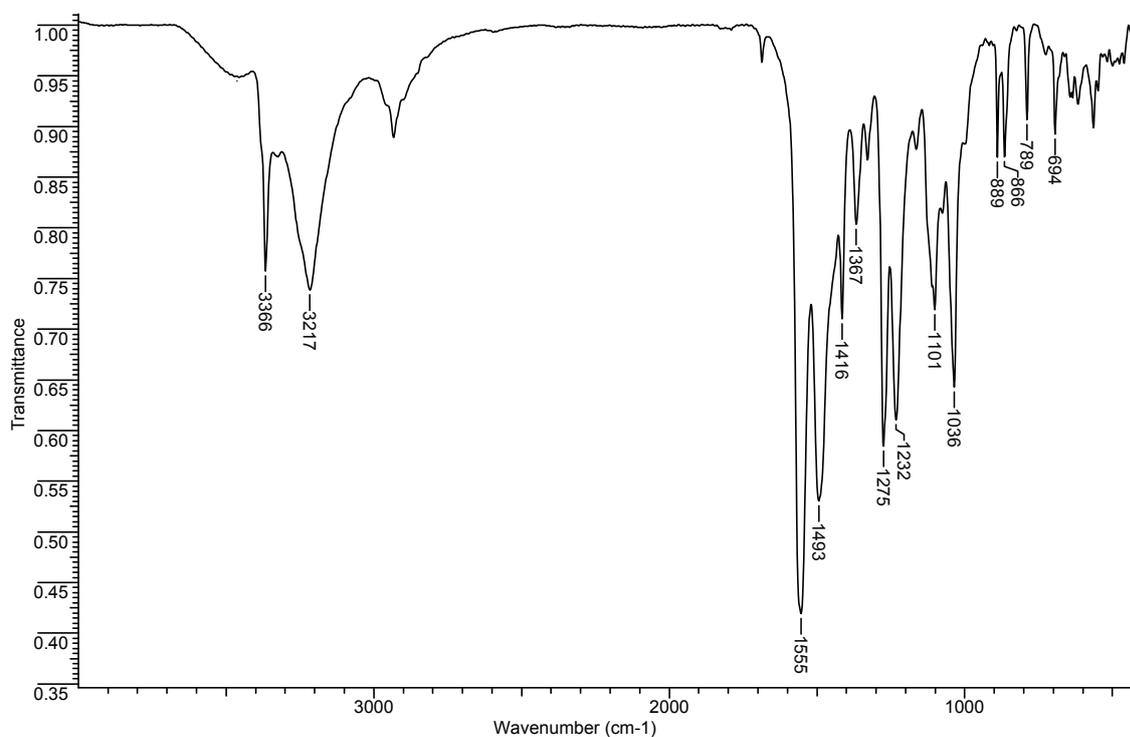


Figura 7-2. Espectro de IR (cm^{-1}) del ligando H_3TABMe .

Ligando	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$
$\text{H}_3\text{TABMe}\cdot\text{H}_2\text{O}$	3366 m, 3217 m	1555 mf, 1493 f	1101 m, 889 d	1036 m

Tabla 7-3. Bandas de vibración (cm^{-1}) más características del ligando H_3TABMe .

La ausencia de la banda característica del grupo carbonilo correspondiente a los grupos cetona, alrededor de 1700 cm^{-1} , así como la aparición de las bandas correspondientes al enlace imino $\nu(\text{C}=\text{N}+\text{C}-\text{N})$ a 1555 y 1493 cm^{-1} , confirman la

3 a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.

4 M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. **2009**.

5 R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

formación de dicho enlace y, por tanto, la obtención del ligando *tristiosemicarbazona* H₃TABMe. También debemos destacar la aparición de las bandas de vibración correspondientes a los grupos amino presentes en el ligando a 3366 y 3217 cm⁻¹. Las bandas ν(C=S) características de las ramas tiosemicarbazona aparecen a 1101 y 889 cm⁻¹. El modo de vibración ν(N-N) presenta una banda a 1036 cm⁻¹. Las variaciones experimentadas por estas bandas, en los espectros de los complejos derivados de este ligando, nos servirán para establecer si se ha producido la coordinación del ligando a los distintos iones metálicos.

7.1.1.3. Difracción de rayos X

Por evaporación lenta de las aguas madres procedentes de la síntesis del ligando H₃TABMe se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 7-4 se recogen los principales datos cristalográficos del ligando, mientras que en la Tabla 7-6 se resumen las distancias y ángulos de enlace. La estructura cristalina del ligando H₃TABMe se muestra en la Figura 7-3.

Fórmula	C ₁₈ H ₂₉ N ₉ OS ₃	Volumen/Å³	1208.3(5)
Peso molecular	483.68	Z	2
Grupo espacial	P -1	D/g cm⁻³	1.329
Sistema cristalino	Triclínico	Intervalo θ/°	1.81 a 26.02
Tamaño cristal /mm	0.82 x 0.51 x 0.30	Reflexiones medidas	13736
a/Å	9.373 (2)	Reflexiones únicas [R_{int}]	4752 [0.0209]
b/Å	11.565 (3)	μ /mm⁻¹	0.336
c/Å	12.631 (3)	F(000)	512
α/°	110.476 (3)	Residuos/e Å⁻³	0.315 y -0.210
β/°	104.135 (4)	Índices R Final [I>2σ(I)]	0.0271 [0.0716]
γ/°	97.474 (4)	Índices R [todos los datos]	0.0325 [0.0752]

Tabla 7-4. Principales datos cristalográficos de H₃TABMe·H₂O.

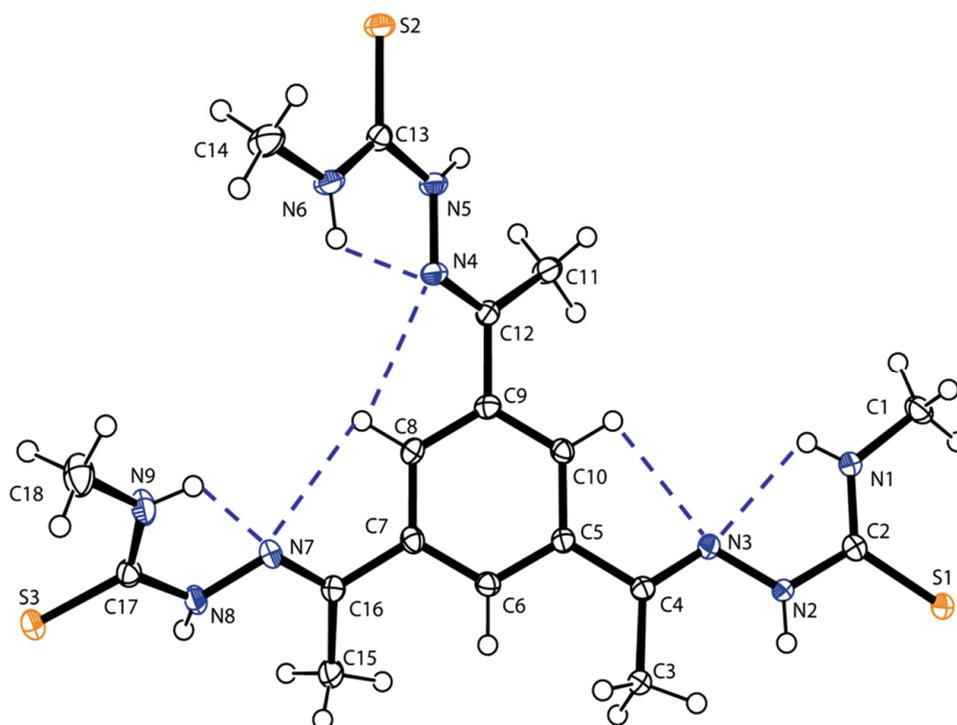


Figura 7-3. Estructura cristalina e interacciones intramoleculares de $H_3TABMe \cdot H_2O$. La molécula de agua se ha omitido para mayor claridad.

El ligando cristaliza en forma de moléculas discretas de H_3TABMe solvatadas por una molécula de agua. Las ramas tiosemicarbazona del ligando se encuentran en una disposición *E* respecto a los enlaces imínicos. Además, dos de las ramas del ligando están en una configuración *anti*, del mismo modo a lo ya observado en la estructura cristalina del ligando H_2DABMe (Capítulo 5, apartado 5.1.2.3), siendo la tercera rama tiosemicarbazona la que adopta una configuración *syn* respecto a las otras dos.

La disposición que adoptan las ramas tiosemicarbazona del ligando H_3TABMe está determinada por la formación de enlaces de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares (Figura 7-3, Tabla 7-5). Así, el establecimiento de interacciones intramoleculares entre los átomos de nitrógeno imínicos [N3/N4/N7] y el grupo NH tioamídico de cada rama del ligando [N1-H1/N6-H6/N9-H9], junto con las interacciones de enlace de hidrógeno no clásicas entre los protones aromáticos [H10/H8/H8] y los nitrógenos imínicos [N3/N4/N7] favorecen la estabilización del isómero *E* en torno a los enlaces imínicos.

D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
N1-H1...N3	2.657 (2)	103.02	
N6-H6...N4	2.618 (2)	101.90	
N9-H9...N7	2.633 (2)	103.09	
C10-H10...N3	2.860 (2)	91.48	
C8-H8...N4	2.860 (2)	89.94	
C8-H8...N7	2.846 (2)	91.48	
N1-H1...O1	2.842 (2)	143.23	x+1, +y, +z
O1-H1O...S3	3.323 (2)	146.07	x, +y+1, +z
O1-H2O...S1	3.357 (2)	152.73	-x+2, -y+1, -z+2
N6-H6...S1	3.361 (2)	144.31	-x+2, -y+1, -z+2
N8-H8...S2	3.364 (2)	147.25	-x+1, -y, -z+1
N9-H9...S1	3.360 (2)	144.15	-x+2, -y+1, -z+2
N5-H5...S3	3.632 (2)	146.83	-x+1, -y, -z+1

Tabla 7-5. Enlaces de hidrógeno en el ligando H₃TABMe·H₂O.

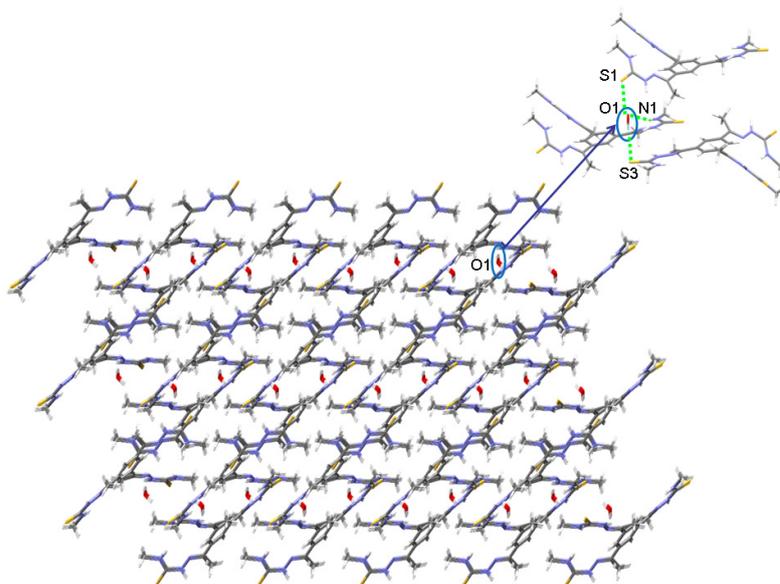


Figura 7-4. Huecos hidrofílicos de la red cristalina del ligando H₃TABMe·H₂O.

Por otro lado, las interacciones intermoleculares entre los átomos de hidrógeno de la molécula de H₂O y dos átomos de azufre de dos moléculas de ligando, y entre el átomo de oxígeno y un grupo NH tioamídico, dan lugar a la formación de huecos hidrofílicos en la red cristalina del ligando dentro de los cuales se sitúan las moléculas de agua (Figura

7-4). También se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos tioamídicos de moléculas de ligando vecinas.

Distancias de enlace (Å)					
C(1)-N(1)	1.451(2)	C(13)-N(6)	1.313(2)	C(17)-N(8)	1.360(2)
C(2)-N(1)	1.314(2)	C(13)-N(5)	1.360(2)	C(17)-S(3)	1.694(1)
C(2)-N(2)	1.362(2)	C(13)-S(2)	1.696(2)	C(18)-N(9)	1.453(2)
C(2)-S(1)	1.702(2)	C(14)-N(6)	1.454(2)	N(2)-N(3)	1.373(2)
C(3)-C(4)	1.503(2)	C(15)-C(16)	1.501(2)	N(4)-N(5)	1.379(2)
C(4)-N(3)	1.291(2)	C(16)-N(7)	1.285(2)	N(7)-N(8)	1.387(2)
C(12)-N(4)	1.287(2)	C(17)-N(9)	1.322(2)		
Ángulos de enlace (°)					
N1-C2-N2	117.37(13)	C2-N1-C1	116.83(13)	N8-C17-S3	124.79(13)
N1-C2-S1	124.90(11)	N6-C13-N5	124.73(11)	C2-N2-N3	120.06(12)
N2-C2-S1	117.73(11)	N6-C13-S2	118.44(11)	C4-N3-N2	117.90(12)
N3-C4-C5	116.51(12)	N5-C13-S2	115.55(12)	C12-N4-N5	117.21(12)
N3-C4-C3	125.60(13)	N7-C16-C7	124.90(13)	C13-N5-N4	118.83(12)
C5-C4-C3	117.90(12)	N7-C16-C15	119.50(12)	C13-N6-C14	123.93(13)
N4-C12-C9	115.40(12)	C7-C16-C15	117.07(13)	C16-N7-N8	116.71(12)
N4-C12-C11	124.53(13)	N9-C17-N8	123.83(11)	C17-N8-N7	118.81(12)
C9-C12-C11	120.06(12)	N9-C17-S3	119.07(11)	C17-N9-C18	124.01(13)

Tabla 7-6. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de H₃TABMe·H₂O.

Los valores de las distancias de los enlaces imínicos [C4-N3, C12-N4, C16-N7], entre 1.271 y 1.291 Å, y las establecidas entre los átomos de nitrógeno hidrazídicos N-N [N2-N3, N4-N5, N7-N8] en el intervalo 1.373-1.387 Å, son del orden de las habituales para este tipo de enlaces.⁶ En el caso de los enlaces C-S las distancias de enlace [C2-S1 1.702 Å, C17-S3 1.694 Å y C13-S2 1.696Å] son demasiado cortas para considerar la existencia de enlaces sencillos C-S, lo que confirma la presencia en el ligando del grupo tiona.⁶

Los valores de los ángulos de enlace formados entre los carbonos imínicos y los átomos de carbono vecinos son del orden de los esperados para un átomo de carbono con

⁶ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.

hibridación sp^2 [N3-C4-C5 125.60°, N4-C12-C9 115.40° y N7-C16-C7 124.90°], lo que pone de manifiesto la formación del doble enlace C=N. En los grupos tiourea, los ángulos que forman los átomos de carbono con los grupos NH directamente enlazados a ellos [N1-C2-N2 117.4°, N6-C13-N5 116.8° y N9-C17-N8 117.1°], tienen valores muy próximos a los esperados para un átomo de carbono con hibridación sp^2 , lo que también confirma la presencia del doble enlace C=S en el ligando. La deslocalización de la carga en el ligando permite que en las ramas tiosemicarbazona los átomos que forman parte de los grupos tiourea se encuentren en un mismo plano, como se pone de manifiesto por los correspondientes valores de *rms* para los grupos de cada una de las ramas del ligando [N3 N2 C2 S1 N1, 0.0321; N4 N5 C13 S2 N6, 0.0027 y N7 N8 C17 S3 N9, 0.0283] formando ángulos entre los pares de ramas tiosemicarbazona de 42.01(6)°; 43.07(6)° y de 49.96(7)°.

7.1.1.4. Espectrometría de masas

El espectro ESI- de H₃TABMe presenta un pico a 464.1 m/z, asignable a la especie [H₃TABMe-H] (Figura 7-5), lo que confirma la obtención del ligando.

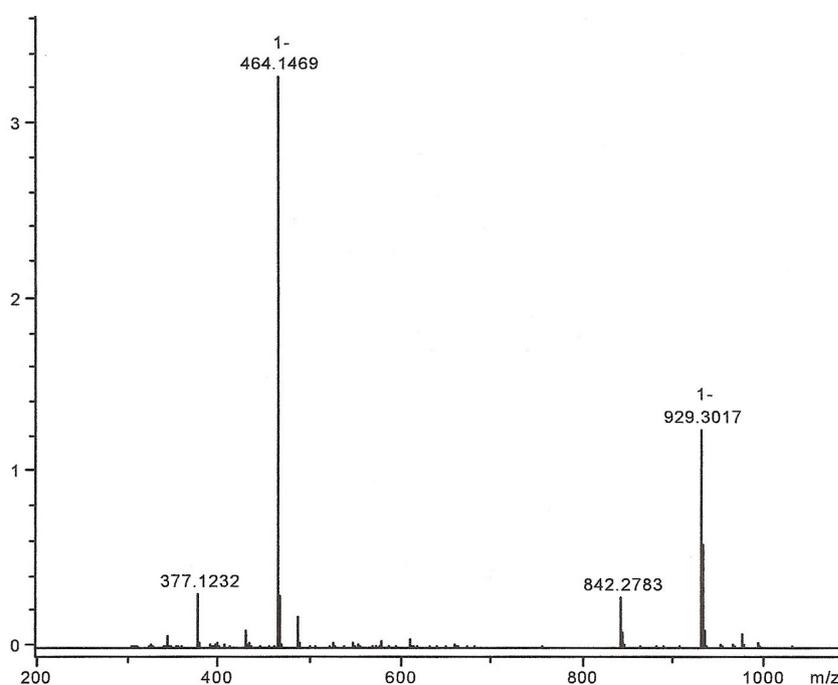


Figura 7-5. Espectro de ESI- del ligando H₃TABMe.

7.1.1.5. Espectroscopia de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$

El ligando H_3TABMe se ha caracterizado mediante espectroscopia de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$, utilizando DMSO-d_6 como disolvente. Las señales en los espectros se han asignado en base a nuestra experiencia^{4,5} y a la bibliografía consultada.⁷

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 7-6) se observa a campo bajo un singlete a 10.32 ppm correspondiente al grupo NH hidrazídico (H_1). El protón del grupo NH tioamídico (H_2) aparece como un cuadruplete, a 8.67 ppm, por acoplamiento con los tres protones del grupo metilo terminal.

Los protones del anillo aromático del espaciador (H_3) aparecen como un singlete a 8.23 ppm. A campo alto se encuentran los protones de los grupos metilo: H_4 a 3.04 ppm como un doblete, mientras que H_5 se observa como un singlete a 2.39 ppm.

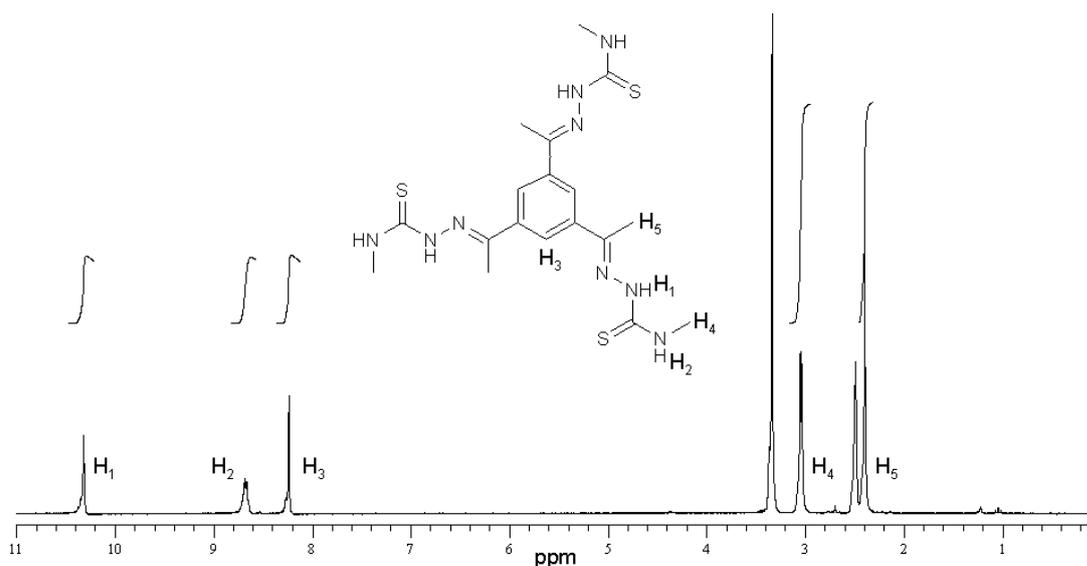


Figura 7-6. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) del ligando H_3TABMe .

RMN de ^1H [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 10.32 (s, 3H, H_1), 8.67 (c, 3H, H_2 , $J=4.4$ Hz), 8.23 (s, 3H, H_3), 3.04 (d, 9H, H_4 , $J=4.4$ Hz), 2.39 (s, 9H, H_5).

7 E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2ª. Ed. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 1998.

En el espectro de RMN de ¹³C/DEPT (Figura 7-7) la señal de los carbonos tioamídicos aparece en torno a 179 ppm, mientras que la señal de los carbonos imínicos lo hace alrededor de 148 ppm, confirmando la formación del enlace imínico. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se observan a 138 y 126 ppm. Los carbonos de los grupos metilo terminales se encuentran a campo alto a 31 ppm, mientras que los grupos metilo imínicos aparecen alrededor de 15 ppm.

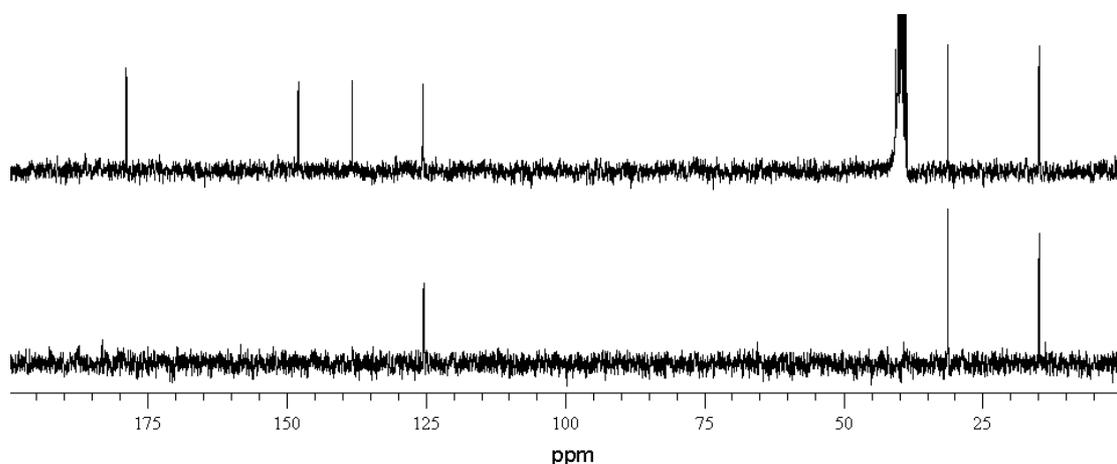


Figura 7-7. Espectro de RMN de ¹³C/DEPT de H₃TABMe.

RMN de ¹³C/DEPT (DMSO-d₆, ppm): 178.81 (C=S), 147.95 (C=N), 138.24 (C_{ar}), 125.55 (CH_{ar}), 31.25 (CH₃), 14.89 (CH₃).

7.2. Síntesis y caracterización de los complejos

Los complejos neutros derivados del ligando H₃TABMe se sintetizaron utilizando un método electroquímico, ya explicado en el **Capítulo 3 (apartado 3.2.3)**. Una vez preparados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas que confirmaron su obtención.

7.2.1. Síntesis de los complejos

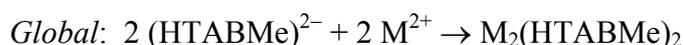
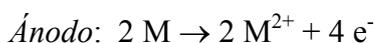
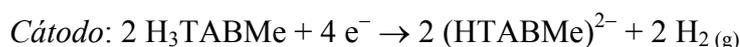
Los complejos neutros de Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) derivados de H₃TABMe se prepararon mediante síntesis electroquímica. Todos los complejos metálicos se aislaron con elevada pureza y alto rendimiento. Atendiendo a los

resultados negativos obtenidos en la preparación de los complejos de Mn(II), Fe(II) y Sn(II) con los ligandos derivados de 1,3- y 1,4-diacetilbenceno, discutidos en los **Capítulos 5 y 6**, hemos decidido no utilizar aquí estos iones metálicos.

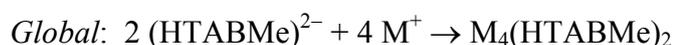
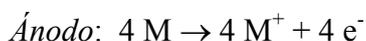
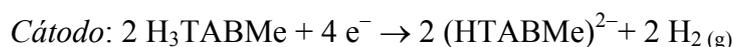
Antes de realizar la síntesis electroquímica el ligando se disolvió en acetonitrilo con un ligero calentamiento. La intensidad de corriente utilizada fue de 10 mA y los valores de potencial entre 18-23 V, burbujeando continuamente N₂(g) durante el tiempo de síntesis. En la Tabla 7-7 se indican las condiciones experimentales utilizadas en las síntesis de los complejos. A continuación, a modo de ejemplo, se describirá el procedimiento experimental utilizado durante la síntesis del complejo Zn₂(HTABMe)₂·2H₂O.

Zn₂(HTABMe)₂·2H₂O: A una disolución de H₃TABMe (0.1 g, 0.22 mmoles) en acetonitrilo (80 mL) se añadió una pequeña cantidad de perclorato de tetraetilamonio (10 mg) como electrolito conductor. Esta mezcla fue electrolizada a 10 mA y 19 V durante una hora y nueve minutos. La celda electroquímica se puede representar como Pt(-) | H₃TABMe + CH₃CN | Zn(+). El sólido amarillo formado se filtró, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.097 g (81%).

Las eficiencias electrónicas de las celdas para los complejos de Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) poseen valores próximos a 0.5 mol·F⁻¹, lo que indica que se ponen en juego dos electrones por cada centro metálico:



El valor de la eficiencia en el complejo de Ag(I) es próximo a 1 mol·F⁻¹. En este caso podríamos proponer el siguiente mecanismo, en el que está implicado un electrón por cada átomo de plata:



Cuando la síntesis de los complejos se llevó a cabo manteniendo la reacción durante el tiempo necesario para alcanzar la triple desprotonación del ligando H₃TABMe (una hora y 42 minutos), se obtuvieron complejos que resultaron ser idénticos a los obtenidos tras la doble desprotonación del ligando. Es por ello que en el presente capítulo sólo se discutirán los complejos obtenidos aplicando las condiciones para alcanzar la bidesprotonación del ligando.

7.2.2. Caracterización de los complejos

La caracterización de los complejos de Co(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) derivados del ligando H₃TABMe se ha realizado mediante técnicas en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia IR, medida de momentos magnéticos y difracción de rayos X de monocristal cuando ha sido posible) y en disolución (espectrometría de masas, medidas de conductividad molar y RMN de ¹H).

7.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) obtenidos son sólidos de aspecto pulverulento, de colores variados y estables en condiciones de trabajo habituales. Estos complejos resultaron ser, en general, menos solubles que el ligando del que derivan. En la Tabla 7-7 se muestran algunas de sus propiedades físicas. Estos complejos resultaron ser menos solubles, que los derivados de la *bistiose*semicarbazona H₂DABMe, en todos los disolventes.

Capítulo 7

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	Color	Potencial (V)	Eficiencia (mol·F ⁻¹)	R(%)
Co ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	Co ₂ C ₃₆ H ₅₈ N ₁₈ S ₆ O ₄	1117.2	Verde	20	0.4	86
Ni ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	Ni ₂ C ₃₆ H ₅₈ N ₁₈ S ₆ O ₄	1116.8	Marrón	18	0.4	79
[Cu ₂ ^{II} (HTABMe')(OH)]·H ₂ O	Cu ₂ C ₁₈ H ₂₇ N ₉ S ₃ O ₃	640.8	Verde	22	0.7	85
Ag ₄ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	Ag ₄ C ₃₆ H ₅₄ N ₁₈ S ₆ O ₂	1394.8	Amarillo	21	1.0	96
Zn ₂ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	Zn ₂ C ₃₆ H ₅₄ N ₁₈ S ₆ O ₂	1094.1	Amarillo	19	0.4	81
Cd ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	Cd ₂ C ₃₆ H ₅₈ N ₁₈ S ₆ O ₄	1224.2	Amarillo	23	0.5	87
Pb ₂ (HTABMe) ₂ ·5H ₂ O	Pb ₂ C ₃₆ H ₆₀ N ₁₈ S ₆ O ₅	1431.8	Amarillo	19	0.6	98

Tabla 7-7. Propiedades físicas y condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (10 mA, 1 h 09 min) de los complejos derivados de H₃TABMe.

Complejo	%C	%H	%N	%S
Co ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	38.3 (38.7)	5.2 (5.2)	22.0 (22.6)	17.0 (17.2)
Ni ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	38.2 (38.7)	5.7 (5.2)	22.0 (22.6)	16.6 (17.2)
[Cu ₂ ^{II} (HTABMe')(OH)]·H ₂ O	33.7 (33.6)	4.5 (4.5)	19.9 (19.6)	15.3 (14.9)
Ag ₄ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	30.7 (31.0)	3.7 (3.9)	17.7 (18.1)	13.2 (13.8)
Zn ₂ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	39.8 (39.5)	4.5 (4.9)	22.6 (23.0)	17.2 (17.6)
Cd ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	35.2 (35.3)	5.1 (4.8)	20.1 (20.6)	15.7 (15.7)
Pb ₂ (HTABMe) ₂ ·5H ₂ O	29.6 (30.2)	3.9 (4.2)	17.1 (17.6)	13.5 (13.4)

Experimental (Teórico)

Tabla 7-8. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H₃TABMe.

Los datos analíticos (Tabla 7-8) indican que, en general, los complejos derivados de Co(II), Ni(II), Zn(II) Cd(II) y Pb(II) responden a fórmulas estequiométricas del tipo M₂(HL)₂, en las que el ligando se encuentra bidesprotonado. En el caso del complejo de plata, la estequiometría encontrada ha sido Ag₄(HL)₂, como era de esperar para un ión metálico monovalente, siendo este complejo semejante al obtenido con el ligando H₂DABMe. La estequiometría encontrada para el complejo de Cu(II) ha sido [Cu₂(HL')(OH)], donde L' representa al ligando hidroxilado, como ya sucedía para los complejos de Cu(II) derivados de H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN) discutidos en el **Capítulo 5**. Además, todos los complejos se encuentran solvatados o coordinados por moléculas de agua.

7.2.2.2. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de estos complejos se realizaron utilizando pastillas de KBr. En la Figura 7-8 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR del complejo Zn₂(HTABMe)₂·2H₂O. En la Tabla 7-9 se recogen las bandas de vibración más significativas obtenidas de los espectros del ligando libre y de sus complejos derivados. La asignación de las bandas se ha realizado en base a la bibliografía consultada³ y a nuestra experiencia previa.⁴

La coordinación del ligando a los diferentes centros metálicos da lugar a un desplazamiento en las bandas de vibración así como a variaciones en su intensidad. La disminución del número de bandas debidas a los grupos NH podría estar relacionada con la coordinación del ligando en su forma bidesprotonada.

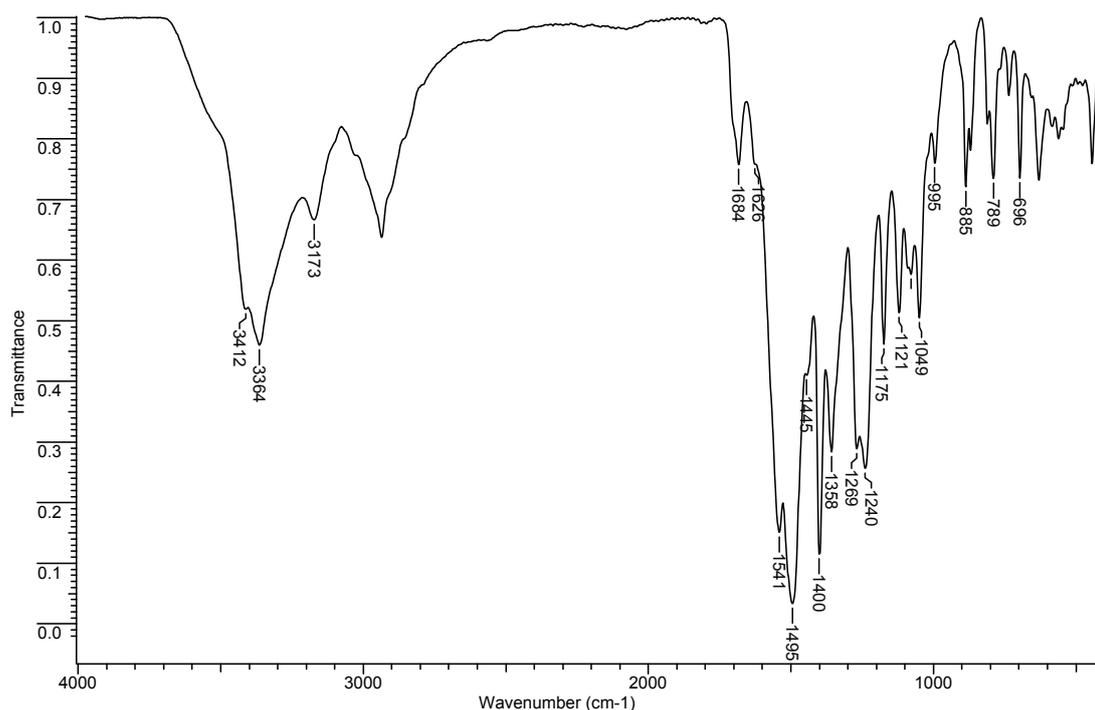


Figura 7-8. Espectro de IR (cm⁻¹) del complejo Zn₂(HTABMe)₂·2H₂O.

Las bandas $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$, al igual que las bandas correspondientes al modo $\nu(\text{C}=\text{S})$, experimentan desplazamientos como consecuencia de la coordinación del ligando

a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno imínicos y de los átomos de azufre tioamídicos. Las bandas $\nu(\text{N-N})$ experimentan un aumento en el número de onda en los complejos, debido al aumento del carácter doble del enlace N-N que tiene lugar como consecuencia del reordenamiento de la densidad electrónica en el ligando, tras producirse la coordinación a los centros metálicos.

Compuesto	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=N} + \text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{N-N})$
H ₃ TABMe	/3366 m, 3217 m	1555 f, 1493 f	1101 d, 889 d	1036 m
Co ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	3429 a/3362 f	1549 f, 1498 f	1089 m, 882 d	1049 m
Ni ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	3429 a/3370 f	1551 f, 1526 f	1092 m, 881 d	1049 m
[Cu ₂ ^{II} (HTABMe')(OH)]·H ₂ O	3410 a/3377 m	1556 f, 1510 f	1091 d, 883 d	1044 m
Ag ₄ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	3435 a/3334 m	1522 f	1093 m, 879 d	1049 m
Zn ₂ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	3412 m/ 3364 m, 3173 d	1541 f, 1495 mf	1090 d, 885 d	1049 m
Cd ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	3432 a/3363 m	1530 f, 1491 f	1084 d, 882 d	1053 d
Pb ₂ (HTABMe) ₂ ·5H ₂ O	3426 a/3362 m	1530 f, 1490 f	1093 d, 863 d	1051 m

Tabla 7-9. Bandas IR (cm^{-1}) del ligando H₃TABMe y de sus complejos.

En los espectros de los complejos se observa una banda ancha en la región de 3400 cm^{-1} correspondiente a moléculas de agua de solvatación o coordinación, que además, en el caso del complejo de Cu(II) puede ser debida a la presencia del co-ligando -OH formado tras el proceso de hidroxilación del ligando con el O₂ molecular.

7.2.2.3. Medidas magnéticas

Los valores de los momentos magnéticos de estos complejos metálicos medidos a temperatura ambiente se encuentran recogidos en la Tabla 7-10. Los complejos de cobalto, níquel y cobre presentan valores de momentos magnéticos usuales para sistemas paramagnéticos de alto espín con los iones metálicos en estado de oxidación +2.⁸

8 O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.

Complejo	μ (M.B.)
Co ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	4.2
Ni ₂ (HTABMe) ₂ ·4H ₂ O	3.3
[Cu ₂ ^{II} (HTABMe')(OH)]·H ₂ O	2.3

Tabla 7-10. Momentos magnéticos de los complejos paramagnéticos derivados de H₃TABMe.

7.2.2.4. Difracción de Rayos X

7.2.2.4.1. Estructura cristalina del mesocato [Zn₂(HTABMe)₂]

Por evaporación lenta de las aguas madres procedentes de la síntesis del complejo Zn₂(HTABMe)₂·2H₂O se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X. Los principales datos cristalográficos del complejo se recogen en la Tabla 7-11, mientras que las distancias y ángulos de enlace más significativas se recogen en la Tabla 7-12. En la Figura 7-9 se representa su estructura cristalina.

Fórmula	C ₃₆ H ₅₀ N ₁₈ S ₆ Zn ₂	Volumen/Å³	2545.9 (2)
Peso molecular	1058.04	Z	4
Grupo espacial	P1 21/n 1	D/g cm⁻³	1380
Sistema cristalino	Monoclínico	Intervalo θ/°	1.94 - 23.26
Tamaño cristal /mm	0.12 x 0.08 x 0.07	Reflexiones medidas	22093
a/Å	11.3615 (7)	Reflexiones únicas [R_{int}]	3651 [0.108]
b/Å	13.8470 (8)	μ /mm⁻¹	1.234
c/Å	16.5088 (8)	F(000)	1096
α/°	90	Residuos/e Å⁻³	0.696 y -0.516
β/°	101.413 (3)	Índices R Final [I>2sigma(I)]	0.0597 [0.1378]
γ/°	90	Índices R [todos los datos]	0.1078 [0.1632]

Tabla 7-11. Principales datos cristalográficos de [Zn₂(HTABMe)₂].

El complejo cristaliza en forma de moléculas discretas [Zn₂(HTABMe)₂], presentando un eje de orden dos que actúa como bisectriz del sistema. Cada una de las unidades de ligando se comporta como una hebra con dos dominios enlazantes [NS], de forma que cada átomo metálico se coordina a un átomo de nitrógeno imínico y a un átomo

de azufre tioamídico de dos ramas desprotonadas pertenecientes a dos unidades de ligando diferentes, siendo por lo tanto un complejo dinuclear de Zn(II).

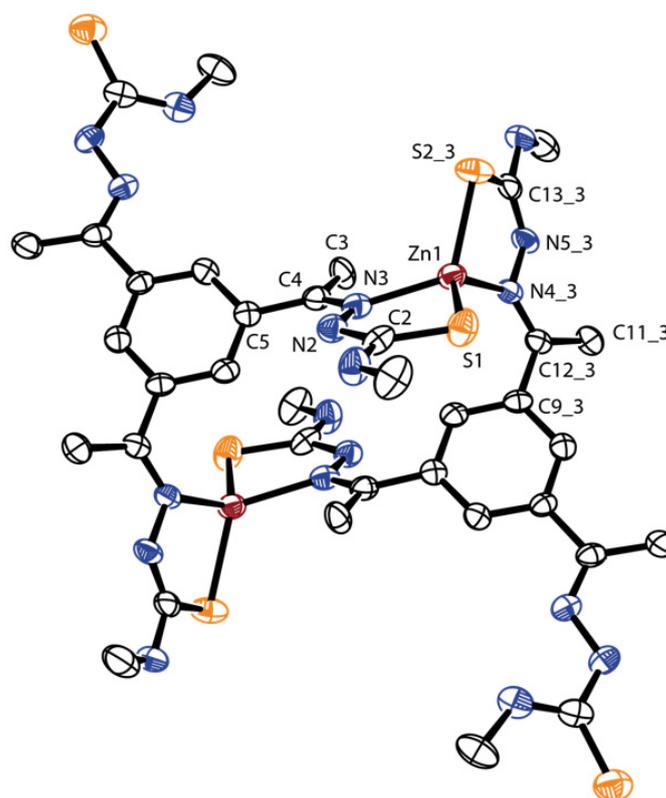


Figura 7-9. Estructura cristalina de $[Zn_2(HTABMe)_2]$.

Cuando se produce la coordinación de $[HTABMe]^{2-}$ a los centros metálicos, las moléculas de ligando no se cruzan, por lo que el complejo presenta una estructura supramolecular tipo *mesocato* (Figura 7-10).^{9,10} Este tipo de estructura es semejante a la que adoptan los complejos derivados de los ligandos H_2DABR ($R= Me, Ph, PhOMe$ y PhN) con los iones $Zn(II)$ y $Co(II)$, que ya fueron discutidos en el **Capítulo 5**. La rama de ligando protonada no interviene en la coordinación de los iones metálicos. No aparecen moléculas donadoras de disolvente completando la esfera de coordinación de los metales, cuyo entorno

9 C. Piguet, G. Hopfgrenet, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9092.

10 M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2134.

puede ser descrito como [N₂S₂] tetraédrico distorsionado. Esta distorsión se pone de manifiesto en el valor de los ángulos de enlace, de modo que N3-Zn1-S1 [85.98°] y N4_3-Zn1-S2_3 [86.13°] son menores que el valor teórico de 109.5° correspondiente a una geometría tetraédrica ideal, mientras que N3-Zn1-S2_3 [119.28°] y N4_3-Zn1-S1 [124.53°] son superiores. Este tipo de coordinación da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros con cada molécula de ligando, con ángulos entre ellos de 81.62°.

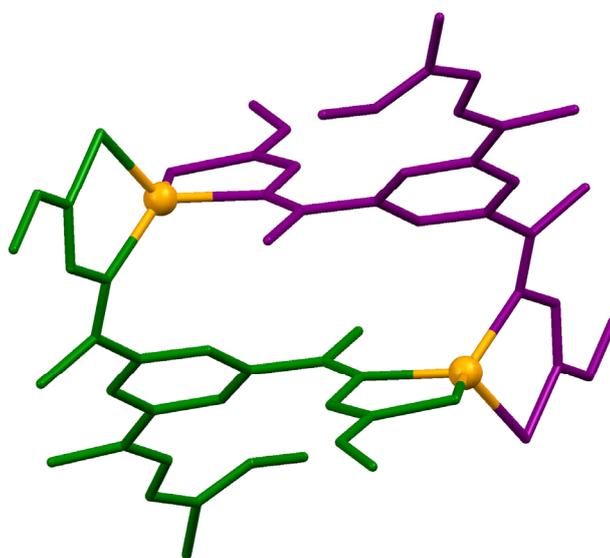


Figura 7-10. Representación *ball and sticks* del mesocato [Zn₂(HTABMe)₂].

Distancias de enlace (Å)			
N3-Zn1	2.085(5)	C4-N3	1.306(8)
N4_3-Zn1	2.050(5)	N2-N3	1.353(7)
Zn1-S2_3	2.292(2)	C13_3-S2_3	1.759(8)
Zn1-S1	2.280(2)	N4_3-N5_3	1.378(7)
C2-S1	1.759(8)	C12_3-N4_3	1.291(8)
Ángulos de enlace (°)			
N4_3-Zn1-N3	122.9(2)	S1-Zn1-S2_3	122.38(8)
N4_3-Zn1-S1	124.53(16)	C3-C4-C5	117.7(5)
N3-Zn1-S1	85.98(16)	C9-C12-C11	119.5(6)
N4_3-Zn1-S2_3	86.13(15)	N1-C2-N2	114.4(6)
N3-Zn1-S2_3	119.28(16)	N5-C13-N6	116.2(7)

Tabla 7-12. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo [Zn₂(HTABMe)₂].

Las distancias de enlace del ión metálico con el átomo de azufre tioamídico [Zn1-S1 (2.280Å) y Zn1-S2_3 (2.292Å)] y con el átomo de nitrógeno imínico [Zn1-N3 (2.085Å), Zn1-N4_3 (2.050Å)] son del orden de los valores encontrados en complejos de Zn(II) con ligandos tiosemicarbazona.^{1a,2a,2c,5,11}

En la bibliografía no hemos encontrado ningún caso de complejo con estructura de tipo mesocato derivado de ligandos de tres ramas con un anillo bencénico como espaciador. En el caso de estos ligandos se obtienen complejos con otros tipos de estructuras, siendo una de las más relevantes los *clústeres supramoleculares*.¹² Por otro lado, aquellos ligandos de tres ramas más flexibles (por ejemplo, aquellos que incorporan grupos 1,3,5-*tris*(1-imidazolilmetil)benceno como espaciador) dan lugar a complejos mononucleares en los que un solo ligando envuelve a los centros metálicos.¹³

En la red cristalina del complejo se establecen enlaces de hidrógeno intermoleculares (Tabla 7-13, Figura 7-11) entre los átomos de azufre y los átomos de nitrógeno de los grupos tioamídicos, y entre los átomos de nitrógeno imínicos con los grupos NH tioamídicos, dando lugar a redes ordenadas con un crecimiento en forma de cadenas lineales (Figura 7-12).

D-H...A	D...A (Å)	D-H...A (°)	Operación de simetría
N1-H1...S3	3.206 (7)	169.15	-x, -y, -z+1
N8-H8...N2	3.080 (9)	172.16	-x, -y, -z+1
N6-H6...S1	2.673 (3)	142.39	-x+1/2+1, +y-1/2, -z+1/2+1

Tabla 7-13. Enlaces de hidrógeno del complejo [Zn₂(HTABMe)₂].

11 M. Christlieb, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, B. M. Paterson, H. S. R. Struthers, J. M. White, *Dalton Trans.*, **2007**, 327.

12 a) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1837; b) D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2882; c) D. L. Caulder, C. Brückner, R.E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Leary, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8923; b) R. M. Yeh, J. Xu, G. Seeber, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6226.

13 a) K. Sato, Y. Sadamitsu, S. Arai, T. Yamagishi, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 1493; b) V. Amendola, M. Bionchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, E. Monzani, M. J. Rodríguez-Doutón, C. Spadini, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4808; c) V. Amendola, L. Fabbrizzi, *Chem. Commun.*, **2009**, 513.

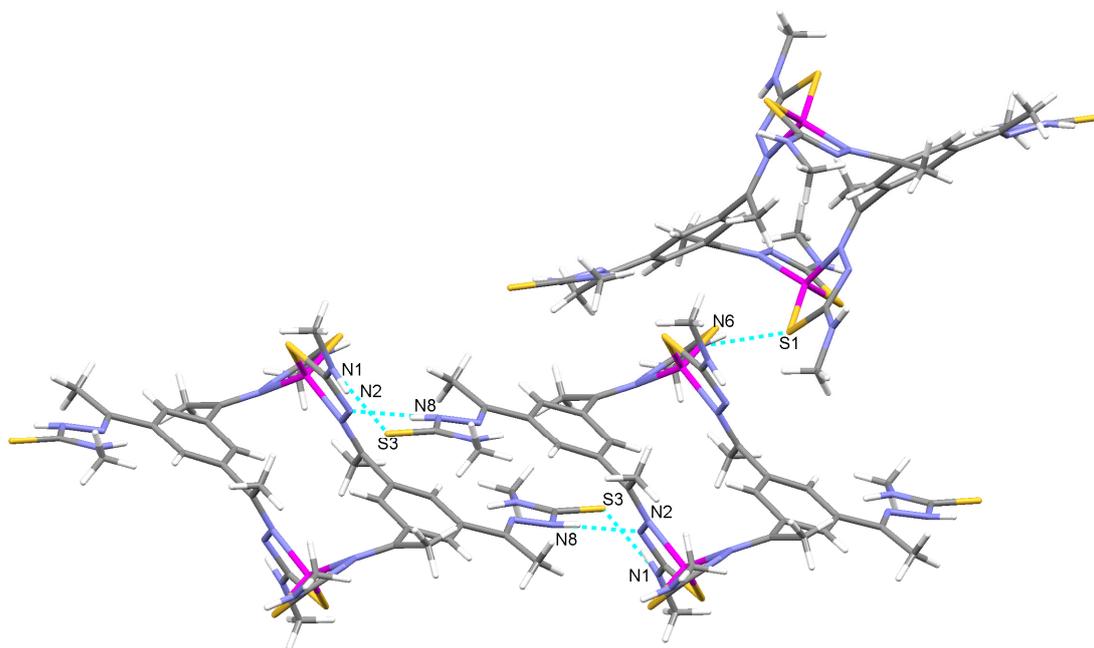


Figura 7-11. Enlaces de hidrógeno establecidos en la red cristalina de [Zn₂(HTABMe)₂].

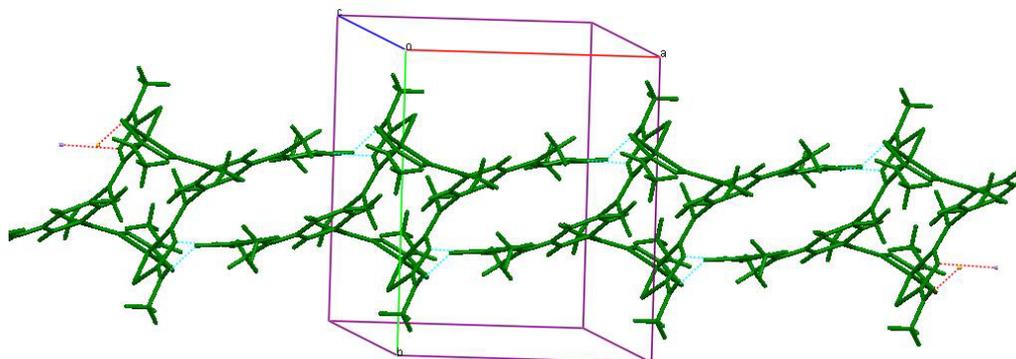


Figura 7-12. Cadenas ensambladas por enlaces de hidrógeno en el complejo [Zn₂(HTABMe)₂].

Además, el establecimiento de enlaces de hidrógeno entre los grupos tioamídicos de moléculas de complejo de cadenas vecinas da lugar a la formación de canales en el empaquetamiento de [Zn₂(HTABMe)₂] hacia los que quedan orientadas las ramas del ligando protonadas (Figura 7-13).

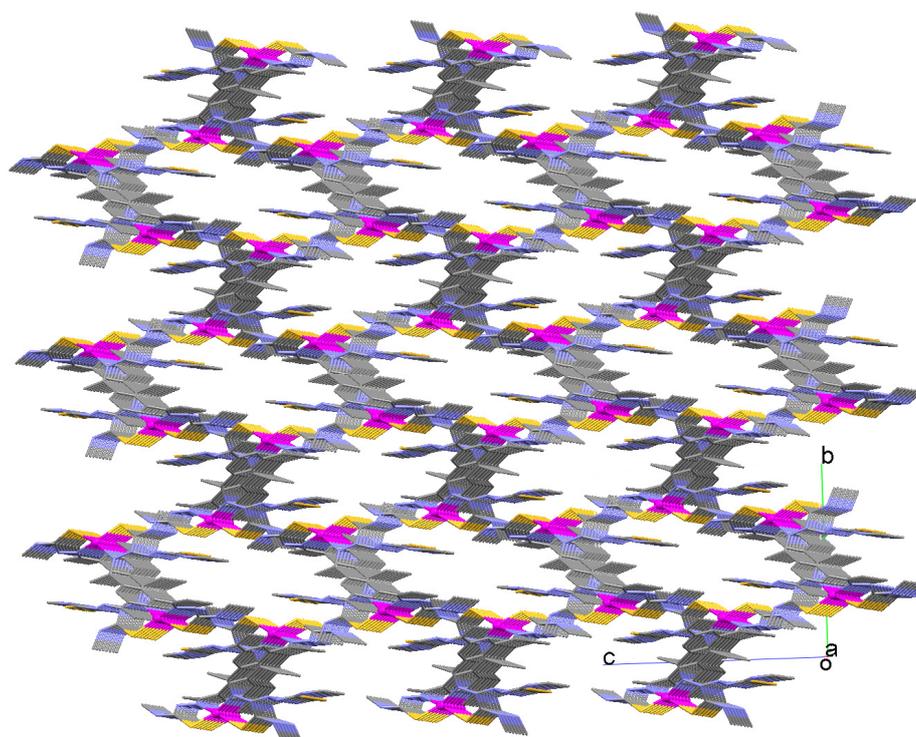


Figura 7-13. Canales formados por el empaquetamiento del complejo $[Zn_2(HTABMe)_2]$.

Una vez descrito el mesocato $[Zn_2(HTABMe)_2]$ haremos una breve comparación de su estructura con la del mesocato $[Zn_2(DABMe)_2]$, discutido en el **Capítulo 5, apartado 5.2.2.4.1**. Estos complejos presentan estructuras cristalinas muy parecidas (Figura 7-14), tal como demuestran los valores de los ángulos y las distancias de enlace, siendo las diferencias entre ambos muy pequeñas o inexistentes (Tabla 7-14). La distancia intermetálica es mayor en el complejo derivado de 1,3-diacetilbenceno lo que da idea de una disposición ligeramente más abierta de las ramas tiosemicarbazona. Por lo tanto, podemos concluir que cuando se produce la bidesprotonación del ligando H_3TABMe , éste se comporta de un modo similar al ligando *bistiosemicarbazona* H_2DABMe . Tras el análisis del comportamiento coordinativo de H_3TABMe en estos sistemas se puede concluir, que este ligando podría ser utilizado para la formación de complejos de mayor nuclearidad tanto homo- como heteronucleares.

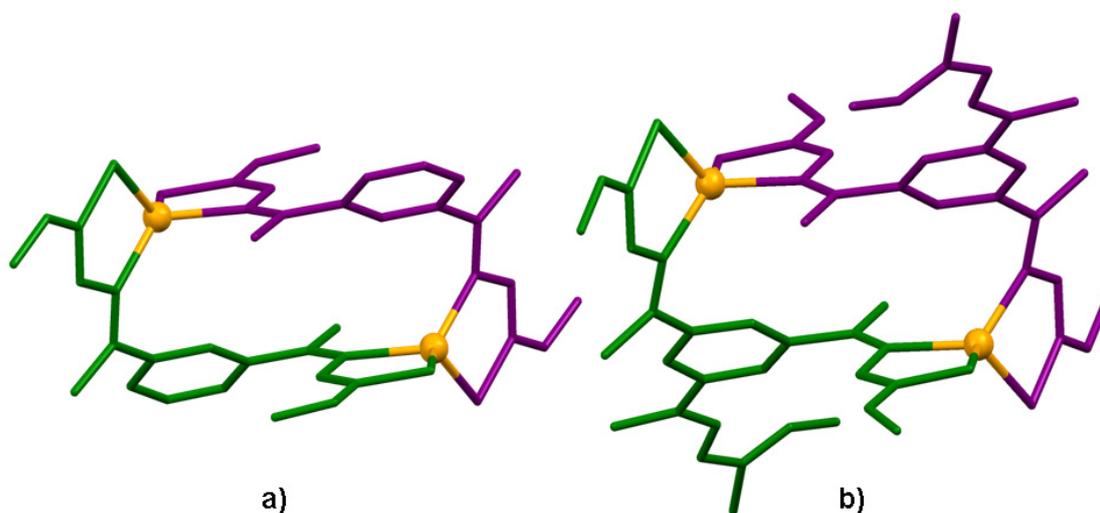


Figura 7-14. Estructuras cristalinas de los complejos: a) [Zn₂(DABMe)₂] y b) [Zn₂(HTABMe)₂].

Distancia de enlace (Å)	[Zn ₂ (HTABMe) ₂]	[Zn ₂ (DABMe) ₂]
Zn-N _{im}	2.050 (5)	2.048 (4)
	2.085 (5)	2.114 (6)
Zn-S	2.280 (2)	2.280 (2)
	2.292 (2)	2.287 (2)
Zn-Zn	7.018	7.158
Ángulos de enlace (°)	[Zn ₂ (HTABMe) ₂]	[Zn ₂ (DABMe) ₂]
N _{im} -Zn-S	86.13 (15)	86.57 (13)
	85.98 (16)	85.52 (15)
Anillos quelato	81.62	81.94

Tabla 7-14. Comparación de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los mesocatos [Zn₂(HTABMe)₂] y [Zn₂(DABMe)₂].

7.2.2.5. Espectrometría de masas

Los complejos derivados de H₃TABMe se han caracterizado mediante la técnica de MALDI. Las señales más significativas de los espectros de los complejos se recogen en la Tabla 7-15. En las Figuras 7-15, 7-16 y 7-17 se muestran los espectros de los complejos de cobalto, cobre y cadmio, respectivamente.

Complejo	m/z [Fragmento]
$\text{Co}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1045.3 $[\text{M}_2(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, 1102.3 $[\text{M}_3(\text{L})_2 + \text{H}]^+$
$\text{Ni}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	987.2 $[\text{M}(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, 1043.2 $[\text{M}_2(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, 1101.2 $[\text{M}_3(\text{L})_2 + \text{H}]^+$
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{HTABMe}')(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	626.2 $[\text{M}_2(\text{HL}')(\text{OH}) + \text{H}]^+$, 1248.9 $[\text{M}_4(\text{HL}')_2(\text{OH})_2]^+$
$\text{Ag}_4(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	679.9 $[\text{M}_2(\text{HL}) + \text{H}]^+$, 1151.2 $[\text{M}_2(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, 1348 $[\text{M}_4(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$
$\text{Zn}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1059.2 $[\text{M}_2(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, 1121.2 $[\text{M}_3(\text{L})_2 + \text{H}]^+$
$\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	684.2 $[\text{M}_2(\text{HL}) + \text{H}]^+$, 1045.4 $[\text{M}(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, 1157.3 $[\text{M}_2(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$
$\text{Pb}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	672.1 $[\text{M}(\text{HL}) + \text{H}]^+$, 878.2 $[\text{M}_2(\text{HL}) + \text{H}]^+$

Tabla 7-15. Señales de los espectros de MALDI de los complejos derivados de H_3TABMe .

En los espectros de masas de los complejos de metales divalentes se observan picos asignables a especies $[\text{M}_2(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, lo que confirma las estequiometrías propuestas para estos complejos en disolución. Sin embargo, los complejos derivados de $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ presentan también picos asignables a fragmentos $[\text{M}_3(\text{L})_2 + \text{H}]^+$, lo que podría indicar el establecimiento de un equilibrio entre especies dinucleares y trinucleares en disolución.

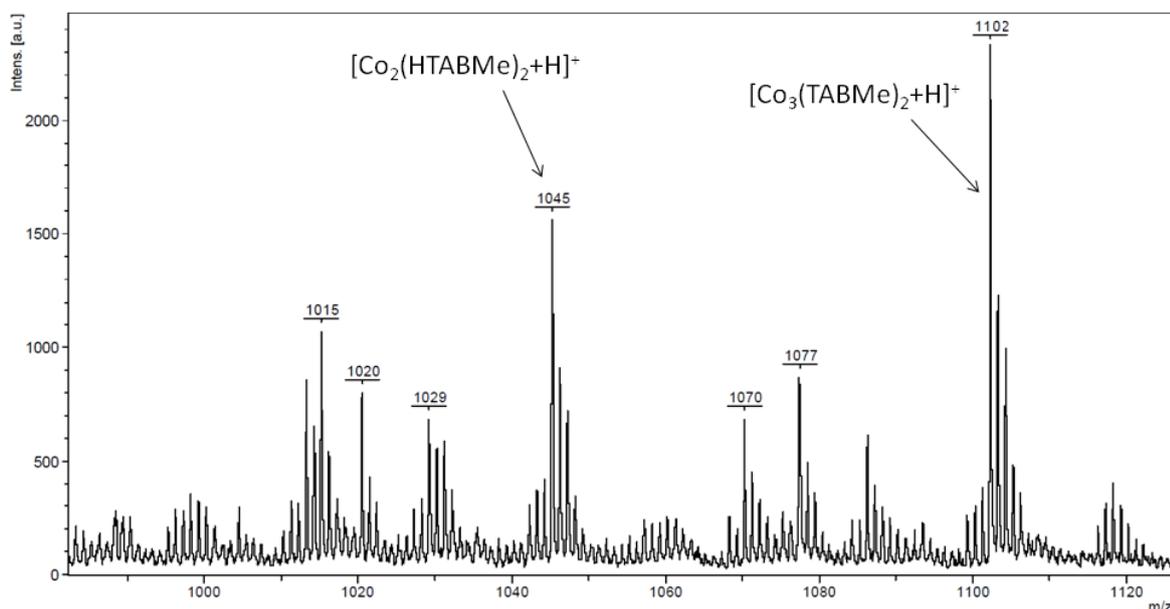


Figura 7-15. Espectro de masas MALDI-TOF del complejo $\text{Co}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El espectro MALDI del complejo de plata presenta, además, un pico asignable al fragmento $[\text{Ag}_4(\text{HL})_2 + \text{H}]^+$, lo que confirmaría la estequiometría propuesta para este compuesto.

En el espectro de MALDI del complejo de cobre se observan señales correspondientes a fragmentos $[\text{Cu}_2(\text{HL}')(\text{OH})+\text{H}]^+$ y $[\text{Cu}_4(\text{HL}')_2(\text{OH})_2+\text{H}]^+$ lo que indica que se ha producido un proceso de hidroxilación intramolecular, de igual modo a lo ya observado en los complejos derivados de la serie de ligandos H₂DABR (R= Me, Ph, PhOMe y PhN).

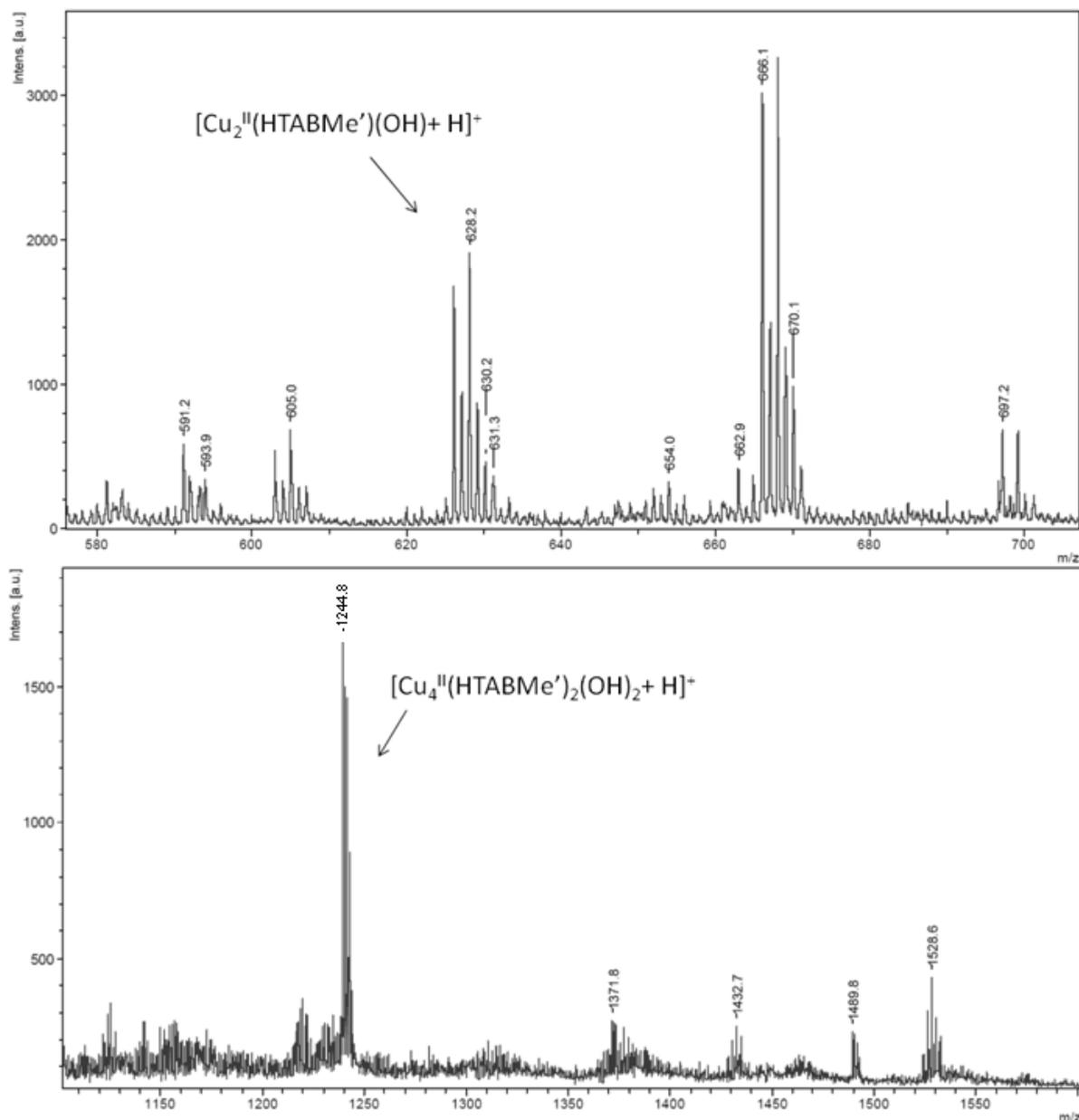


Figura 7-16. Ampliaciones de las regiones 570-725 m/z (superior) y 1110-1600 m/z (inferior) en el espectro de MALDI-TOF del complejo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{HTABMe}')(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

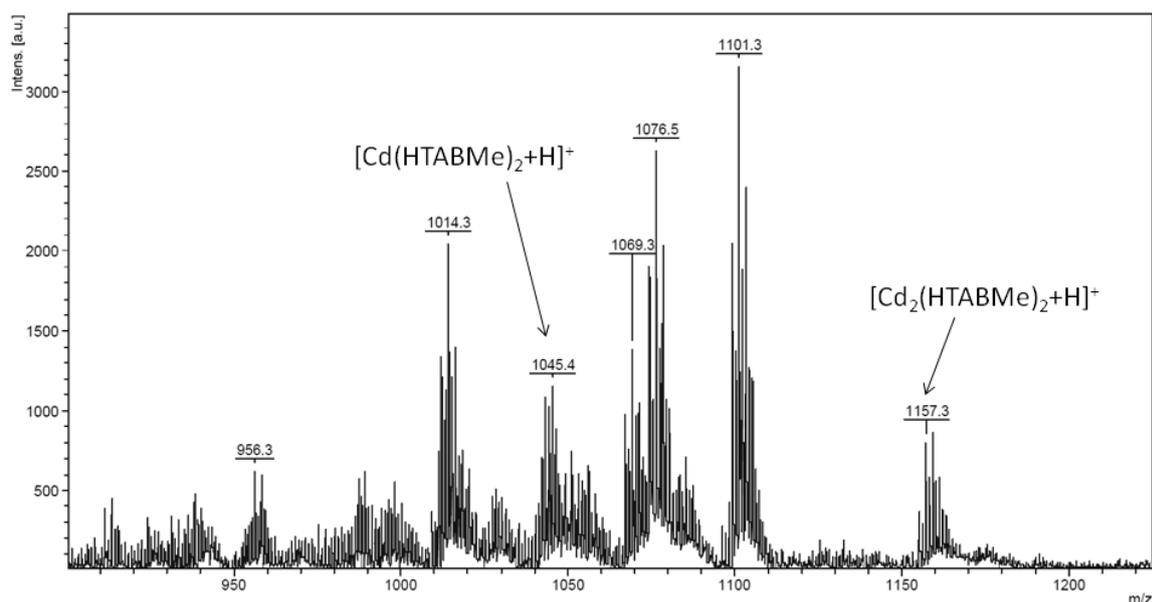


Figura 7-17. Espectro de MALDI-TOF del complejo $\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

7.2.2.6. Conductividad molar

Las medidas de conductividad molar de los complejos derivados de H_3TABMe se realizaron utilizando DMF como disolvente. Los valores de conductividad molar obtenidos (Tabla 7-16) indican que en estos complejos las cargas de los iones metálicos han sido compensadas con la coordinación de dos moléculas de ligando bidesprotonado.¹⁴

Complejo	Λ_M ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2$)
$\text{Co}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.7
$\text{Ni}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.1
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{HTABMe}')(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.7
$\text{Ag}_4(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.4
$\text{Zn}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.5
$\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.7
$\text{Pb}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.6

Tabla 7-16. Valores de conductividad molar de los complejos derivados de H_3TABMe .

¹⁴ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

El compuesto de cobre(II) también se comporta como no electrolito, lo que está de acuerdo con la coordinación de un co-ligando -OH a los centros metálicos.

7.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ¹H

Los complejos de cinc, plata, cadmio y plomo derivados del ligando H₃TABMe se han caracterizado por RMN de ¹H, utilizando como disolvente DMSO-d₆. En la Figura 7-18 se muestra la superposición de las zonas aromáticas del ligando libre y de los complejos diamagnéticos sintetizados, a excepción del complejo de plomo que se comentará aparte.

Del estudio de estos espectros podemos extraer las siguientes conclusiones:

1) La presencia de la señal correspondiente al grupo NH hidrazídico (H₁) en los espectros de los complejos indica que el ligando actúa en su forma dianiónica [HTABMe]²⁻, quedando una de las ramas del ligando sin desprotonar. Además, esta señal aparece anheada, posiblemente, como consecuencia de la implicación de los protones hidrazídicos en la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

2) El espectro del complejo de cinc es de baja calidad debido a su escasa solubilidad. De su análisis parece deducirse que existe un equilibrio en disolución entre dos especies, ya que se observan dos conjuntos de señales diferenciados (a y b). Además, la coordinación del ligando a los iones Zn(II) con disposición mesohelicoidal, daría lugar a una pérdida de simetría en el complejo.

3) En el espectro del complejo Ag₄(HTABMe)₂·2H₂O, la señal de los protones tioamídicos aparece desdoblada. Una señal de las ramas coordinadas a los centros metálicos (H₂) sufre un gran desplazamiento a campo alto, mientras que la correspondiente a la rama del ligando que no se ha desprotonado (H₂') experimenta un desplazamiento más leve, también a campo alto. Las señales H₂':H₂ tienen una relación de intensidad 1:2, lo que está de acuerdo con la bidesprotonación del ligando. Además, la señal correspondiente a los protones aromáticos, que en ligando libre aparecen como un único singlete, aparece desdoblada en los complejos debido a la pérdida de simetría como resultado de la

Zn₂(HTABMe)₂·2H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.29 (m, 1H, H₁'^b), 8.82 (m, 1H, H₂'^b), 8.06 (s, 2H, H₃'^b), 7.91 (s, 1H, H₃^b), 6.94 (c, 2H, H₂^b), 6.63 (s, 3H, H₂^a), 6.54 (s, 3H, H₃^a), 3.03 (d, 3H, H₄'^c), 2.79 (m, 6H, H₄), 2.54 (s, 3H, H₅'^c), 2.38 (s, 6H, H₅).

Ag₄(HTABMe)₂·2H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.37 (s, 1H, H₁'^c), 9.39 (s, 1H, H₃), 8.63 (s, 1H, H₂'^c), 8.12 (s, 1H, H₃'^c), 6.94 (m, 2H, H₂), 3.06 (d, 3H, H₄'^c), 2.73 (d, 6H, H₄), 2.50 (s, 3H, H₅'^c), 2.42 (s, 6H, H₅).

Cd₂(HTABMe)₂·4H₂O [DMSO-d₆, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.20 (s, 1H, H₁'^c), 8.63-7.50 (m, 4H, H₂'^c+H₃'^c+H₃), 6.88 (s, 2H, H₂), 3.01 (d, 3H, H₄), 2.83 (m, 6H, H₄'^c), 2.52 (s, 3H, H₅'^c), 2.35 (s, 6H, H₅).

El espectro del RMN de ¹H de partida realizado al complejo de plomo es de baja calidad debido a su gran insolubilidad en DMSO-d₆. En este espectro se observa una mezcla de señales asignables a distintas especies. En el espectro de MALDI-TOF inicial se observan unas señales que se podrían asignar a especies de estequiometría Pb₂(HL)₂, así como otras de menor peso molecular asignables a fragmentos [Pb(HL)+ H]⁺ y [Pb₂(HL)+ H]⁺ (Figura 7-19a).

Al cabo de una hora los espectros de RMN de ¹H y MALDI-TOF del complejo Pb₂(HTABMe)₂·5H₂O fueron registrados de nuevo. En el espectro de RMN de ¹H se observa que la abundancia relativa de las especies ha variado. A su vez, en el espectro de MALDI se advierte como la intensidad relativa de las señales correspondientes a especies de menor peso molecular aumenta con el paso del tiempo. También podemos comprobar la ausencia de picos en el intervalo 1200-1500 m/z que sí están presentes en el espectro de MALDI de partida y que se ajustaban de un modo aproximado a estequiometrías Pb₂(HL)₂ (Figura 7-19b).

Todo lo expuesto anteriormente parece indicar que el complejo evoluciona en disolución. Desafortunadamente, todavía no hemos podido identificar con exactitud qué especies intervienen en este proceso.

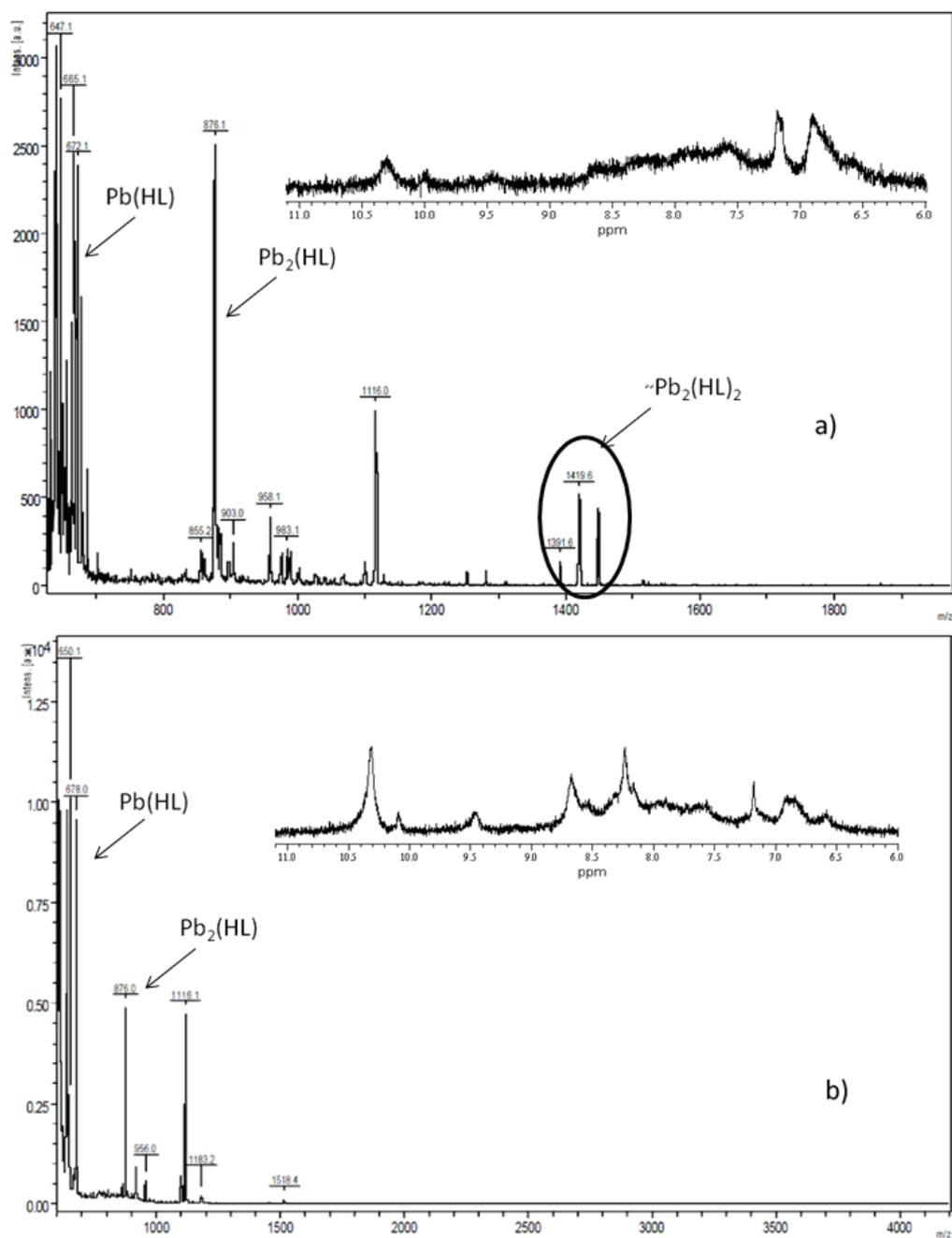


Figura 7-19. Espectros de MALDI y RMN de ^1H del complejo $\text{Pb}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: a) registrados inicialmente; b) registrados transcurrida una hora.

8. Estudios de RMN multinuclear

En los capítulos anteriores de esta Tesis se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento coordinativo de diferentes ligandos *mono*, *bis* y *tristiosemicarbazona* frente a iones metálicos M^{n+} . Como resultado de dicho estudio se han obtenido diferentes estequiometrías y variadas estructuras (helicatos lineales, helicatos clúster y mesocatos).

Sin embargo, para muchos de los complejos obtenidos no ha sido posible el estudio de su estructura mediante difracción de rayos X. En estos casos la técnica de espectroscopia de RMN multinuclear puede ser una herramienta útil, a partir de la cual seamos capaces de realizar la asignación de índices y entornos de coordinación en los complejos estudiados, en función de los desplazamientos químicos observados para cada uno de los centros metálicos.

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos mediante espectroscopia de RMN de ^{109}Ag , ^{113}Cd y ^{207}Pb para aquellos complejos metálicos derivados de Ag(I), Cd(II) y Pb(II) preparados en esta memoria para los que ha sido posible la obtención de una señal en el espectro de RMN multinuclear. Además, en el caso de aquellos complejos metálicos derivados de Ag(I), Cd(II) y Pb(II) para los que se ha podido establecer su estructura en estado sólido y se ha obtenido señal RMN multinuclear, se intentará correlacionar la posición de la señal de RMN con un posible entorno y geometría de coordinación.

Los espectros de RMN de ^{109}Ag , ^{113}Cd y ^{207}Pb correspondientes a los complejos derivados de los ligandos tiosemicarbazona presentados en esta memoria se registraron en DMSO- d_6 y a temperatura ambiente, utilizando una temperatura mayor sólo en el caso de los complejos menos solubles. Debemos indicar que para algunos complejos no se obtuvo ninguna señal. Esto hecho podría ser atribuido a diversos factores, tales como la baja solubilidad, la baja abundancia del isótopo estudiado, la temperatura a la que se realizó el experimento, el entorno de coordinación y el tipo de átomos dadores, entre otros. Algunos

de estos parámetros influyen en el tiempo de relajación del experimento y, por lo tanto, en la obtención de la señal correspondiente en el espectro.

Los entornos de los centros metálicos podrían estar constituidos por el sistema dador de una o varias moléculas de ligando e incluso por átomos dadores procedentes de moléculas de disolvente (agua o dimetilsulfóxido). En algunos casos podrán ser posibles varios entornos o índices de coordinación, por lo que se indicará entre paréntesis el índice de coordinación mayor.

8.1. RMN de ^{109}Ag

El número de estudios de RMN de ^{109}Ag llevados a cabo para complejos derivados de ligandos tiosemicarbazona en los que se evalúe la influencia del número y el tipo de átomos dadores presentes en la esfera de coordinación del metal es todavía escaso. Este hecho dificulta, por el momento, llevar a cabo una asignación precisa de una señal a un entorno de coordinación determinado.

Los primeros estudios de RMN de ^{109}Ag llevados a cabo por nuestro grupo de investigación fueron realizados para los heliátos clúster $\text{Ag}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2$ y $\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,^{1,2} derivados de los ligandos 2,6-diacetilpiridina-4-*N*-etil-*bis*tiosemicarbazona ($\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}}$) y 1,3-diacetilbenceno-4-*N*-etil-*bis*tiosemicarbazona (H_2DABEt). En estos estudios se obtuvieron desplazamientos químicos semejantes (988 y 984 ppm, respectivamente), que pudieron ser asignados a un entorno de coordinación $[\text{NS}_2]$, por ser éste el que posee cada átomo de plata en estado sólido.^{1,2}

1 R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

2 M. J. Romero Castro. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2009**.

Complejo	Entorno del metal	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	T(°C)
$\text{Ag}_4(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NS_2	3	959.1	25
$\text{Ag}_4(\text{DABMe})_2$	NS_2	3	963.9	25
$\text{Ag}_4(\text{DABPhOMe})_2$	NS_2	3	967.4	25
$\text{Ag}_4(\text{DABPh})_2$	NS_2	3	983.4	25

Tabla 8-1. Desplazamientos químicos de RMN de ^{109}Ag para complejos de $\text{Ag}(\text{I})$ preparados en esta Tesis.

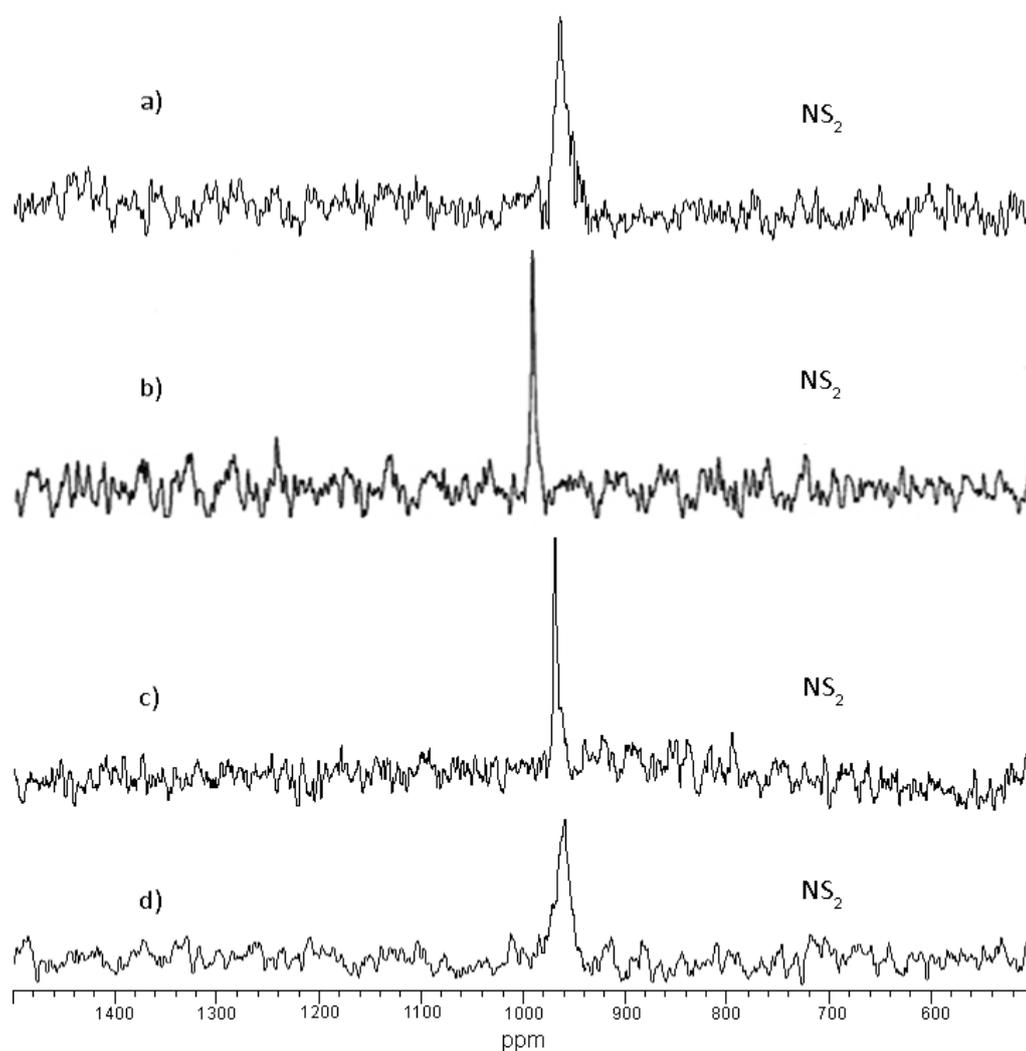


Figura 8-1. Superposición de los espectros de RMN de ^{109}Ag correspondientes a complejos de plata preparados en esta Tesis: a) $\text{Ag}_4(\text{DABMe})_2$, b) $\text{Ag}_4(\text{DABPh})_2$, c) $\text{Ag}_4(\text{DABPhOMe})_2$ y d) $\text{Ag}_4(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De los compuestos de Ag(I) preparados en esta Tesis, sólo se obtuvo señal en el caso de $\text{Ag}_4(\text{DABMe})_2$, $\text{Ag}_4(\text{DABPh})_2$, $\text{Ag}_4(\text{DABPhOMe})_2$ y $\text{Ag}_4(\text{HTABMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 8-1, Figura 8-1). La escasa solubilidad del resto de los complejos hizo que los experimentos resultaran infructuosos. Los desplazamientos químicos observados presentan valores muy similares (983-959 ppm), lo que es indicativo de entornos de coordinación semejantes para todos ellos. Además, estos valores son análogos a los obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación para helincatos clúster, por lo que se podría proponer para ellos este tipo de estructura. Estas señales aparecen en un intervalo de ~25 ppm, variación que podría estar relacionada con la diferente sustitución en las posiciones terminales de las ramas tiosemicarbazona.

Complejo	Entorno del metal	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	Disolvente	Ref.
DmtuAgNO ₃	S ₂	2	658.0	DMSO-d ₆	3
[Ag(Hmimt) ₃](NO ₃)	S ₃	3	791.5	DMSO-d ₆	4
{Na[Ag(mna)] _n }	NS ₂	3	1029.0	D ₂ O	5
Ag ₄ (HTABMe) ₂ ·2H ₂ O	NS ₂	3	959.1	DMSO-d ₆	(*)
Ag ₄ (DABMe) ₂	NS ₂	3	963.9	DMSO-d ₆	(*)
Ag ₄ (DABPhOMe) ₂	NS ₂	3	967.4	DMSO-d ₆	(*)
Ag ₄ (DABPh) ₂	NS ₂	3	983.4	DMSO-d ₆	(*)
Ag ₄ (DABEt) ₂ ·1.5H ₂ O	NS ₂	3	984.4	DMSO-d ₆	2
Ag ₄ (L ^{Et}) ₂	NS ₂	3	988.0	DMSO-d ₆	1
[Ag(PPh ₃)(Hpspa)]	PS ₂ O	4	936.0	DMSO-d ₆	6
[HQ][Ag(pspa)]	S ₂ O ₂	4	840.8	DMSO-d ₆	7
[Ag(MeS(CH ₂) ₂ SMe) ₂]	S ₄	4	1004.0	CD ₂ Cl ₂	8
[Ag(PhS(CH ₂) ₂ SPh) ₂]	S ₄	4	944.0	CD ₂ Cl ₂	8

Tabla 8-2. Desplazamientos químicos de RMN de ¹⁰⁹Ag de compuestos preparados por nuestro grupo de investigación y de otros encontrados en la bibliografía. (*) Esta Tesis.

3 S. Ahmad, A. A. Isab, W. Ashraf, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 816.

4 J. S. Casas, E. García Martínez, A. Sánchez, A. Sánchez González, J. Sordo, U. Casellato, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 241, 117.

5 K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2091.

6 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, **2005**, 1707.

7 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, **2007**, 3074.

8 J. R. Black, N. R. Champness, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3439.

Como ya se indicó al comienzo del presente capítulo intentaremos establecer algún tipo de correlación entre los resultados aportados en esta Tesis, aquellos obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación, y otros compuestos de Ag(I) encontrados en la bibliografía que contengan átomos dadores de azufre, nitrógeno y fósforo. De los desplazamientos químicos recogidos en la Tabla 8-2 se pueden extraer algunas conclusiones:

1) El aumento del índice de coordinación del centro metálico da lugar a un desplazamiento de la señal a campo bajo. Así, para un entorno $[S_2]$ se observa una señal a 658 ppm,³ mientras que para un sistema $[S_3]$ el centro metálico se desapantalla, apareciendo la señal a 791.5 ppm.⁴ Para un índice de coordinación cuatro y un entorno $[S_4]$ se sigue observando la misma tendencia, con desplazamientos químicos entre 1004.0 y 944.0 ppm.⁸

2) La sustitución en el entorno de coordinación del centro metálico de alguno de los átomos donadores por otros más apantallantes, da lugar a un desplazamiento de la señal a campo alto en los espectros. De este modo, la sustitución de dos átomos de azufre en un sistema $[S_4]$ por dos átomos de oxígeno, dando lugar a un entorno $[S_2O_2]$, se traduce en un desplazamiento de la señal de ^{109}Ag de más de 100 ppm a campo alto.⁷ En cambio, la sustitución de átomos de oxígeno en la esfera de coordinación del metal por otros menos apantallantes, como fósforo, da lugar a un desplazamiento de la señal a campo bajo. Por ejemplo, la sustitución de un átomo de oxígeno de un sistema $[S_2O_2]$ por un átomo de fósforo, para dar lugar a un sistema $[PS_2O]$ se traduce en un desplazamiento de la señal desde 840.8 ppm⁷ hasta 936.0 ppm.⁶

3) Sorprendentemente, la sustitución de un átomo de azufre en un entorno tricoordinado $[S_3]$ por un átomo de nitrógeno, para dar lugar a un entorno $[NS_2]$ produce el desplazamiento de la señal a campo bajo.

De todo lo expuesto, cabe concluir que es necesario el estudio de un mayor número de complejos de plata con distintos índices y entornos de coordinación, para poder

establecer de manera fiable algún tipo de correlación entre el entorno coordinativo del metal y la posición de la señal de RMN de ^{109}Ag .

8.2. RMN de ^{113}Cd

El apantallamiento en la señal en RMN de ^{113}Cd varía en función de los átomos dadores en el orden $\text{O} > \text{N} > \text{S}$, por lo que el desplazamiento químico de esta señal dependerá de los átomos dadores coordinados al átomo metálico y del índice de coordinación del mismo,⁹ así como de la geometría de coordinación adoptada.¹⁰ En la bibliografía podemos encontrar un amplio intervalo de desplazamientos químicos (~ 1100 ppm) para diferentes complejos de Cd(II) .¹¹ Teniendo en cuenta que los complejos estudiados con anterioridad en nuestro grupo de investigación, así como los presentados en esta memoria, poseen índices de coordinación entre cuatro y seis, el intervalo de desplazamientos químicos que abarcaremos en el presente estudio será menor.

En la Tabla 8-3 se recogen los datos de los complejos de Cd(II) preparados en esta Tesis para los que se obtuvo señal en RMN de ^{113}Cd , ordenados por índice de coordinación del centro metálico creciente y por el entorno coordinativo del ligando. En la Figura 8-2 se muestra la superposición de los espectros correspondientes a los complejos de Cd(II) estudiados en esta Tesis. De los resultados obtenidos podemos resaltar algunas pautas de comportamiento:

1) De forma general, un aumento en el índice de coordinación da lugar a un desplazamiento de las señales de los núcleos de ^{113}Cd a campo alto. Este hecho se pone de manifiesto con el desapantallamiento del centro metálico al pasar de un entorno tetracoordinado $[\text{N}_2\text{S}_2]$ a uno hexacoordinado $[\text{N}_4\text{S}_2]$.

9 N. G. Charles, E. A. H. Griffith, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2717 y referencias citadas.

10 A. D. Keller, T. Drakenberg, R. W. Briggs, I. M. Armitage, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1170.

11 a) M. Munakata, S. Kitagawa, F. Yagi, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 964; b) M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 86, 43; c) J. S. Casas, M. V. Castaño, E. E. Castellano, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, M. L. Sanjuán, J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 83 y referencias citadas.

Complejo	Entorno del metal	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd})$ ppm	T(°C)
$\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2$	N_2S_2	4	559.4	80
$\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N_2S_2	4	528.6	25
$\text{Cd}_2(\text{DABPhOMe})_2$	N_2S_2	4	542.4	25
$\text{Cd}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2(\text{O})$	4(5)	454.4	25
$\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2(\text{O}_2)$	4(6)	372.6	25
$\text{Cd}(\text{PcMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N_4S_2	6	410.2	25
$\text{Cd}(\text{PcPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N_4S_2	6	405.8	25

Tabla 8-3. Desplazamientos químicos de RMN de ^{113}Cd para los complejos de Cd(II) preparados en esta Tesis.

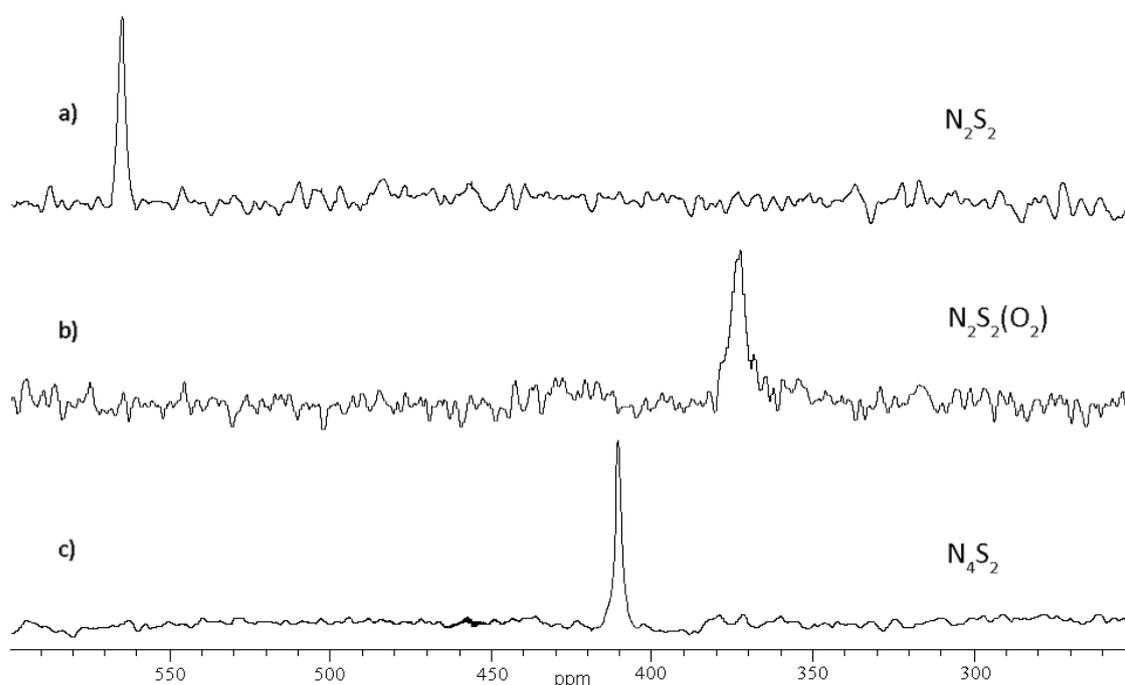


Figura 8-2. Superposición de los espectros de RMN de ^{113}Cd de algunos de los complejos obtenidos en esta Tesis: a) $\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2$, b) $\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y c) $\text{Cd}(\text{PcMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2) Para un índice de coordinación cuatro con un entorno de coordinación $[\text{N}_2\text{S}_2]$ se obtienen valores de desplazamientos químicos parecidos, dentro del intervalo 560-528 ppm. Las ligeras diferencias en los valores pueden ser atribuidas a los distintos sustituyentes de las ramas tiosemicarbazona en la serie de ligandos H_2DABR (R= Me, Ph y PhOMe). La única variación significativa dentro de este grupo se observa para el

complejo $\text{Cd}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que posee un valor de $\delta = 454.4$ ppm, lo que supone un notable desplazamiento de la señal a campo alto con respecto a las anteriores. Este hecho podría ser atribuido a que al menos una molécula de disolvente (DMSO ó H_2O) pasase a formar parte de la esfera de coordinación del metal.

3) Los complejos derivados de los ligandos tridentados $[\text{N}_2\text{S}]$ HPcR (R= Me y Ph) (**Capítulo 4**) poseen valores de desplazamiento químico muy semejantes (en el intervalo 405-410 ppm), pudiendo ser asignados a un entorno hexacoordinado $[\text{N}_4\text{S}_2]$, alcanzado por la coordinación de dos unidades de ligando a cada centro metálico.

4) El valor obtenido para el complejo $\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, derivado del ligando *tristiosemicarbazona* H_3TABMe ($\delta = 372.6$ ppm), pone de manifiesto que el ión $\text{Cd}(\text{II})$ está más apantallado que en los complejos con entornos $[\text{N}_2\text{S}_2]$, estando el valor obtenido más próximo al de un índice de coordinación seis ($\delta \sim 400$ ppm). En este caso, el apantallamiento podría ser atribuido a la existencia de moléculas de disolvente en el entorno coordinativo del centro metálico, alcanzándose así un entorno hexacoordinado $[\text{N}_2\text{S}_2(\text{O}_2)]$.

En la Tabla 8-4 se recogen conjuntamente los desplazamientos químicos obtenidos en esta Tesis para los complejos de cadmio(II), así como las señales para otros complejos encontrados en la bibliografía. Del estudio comparado de estos datos se pueden extraer algunas conclusiones:

1) De modo general se observa que un aumento en el índice de coordinación del ión metálico produce un desplazamiento de la señal a campo alto. Sin embargo, dentro de cada índice de coordinación se producen variaciones importantes en los desplazamientos químicos en función de los átomos donadores que se coordinan al ión metálico.

Complejo	Entorno metálico	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd})$ ppm	Disolvente	Ref.
$\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N_2S_2	4	528.6	DMSO- d_6	(*)
$\text{Cd}_2(\text{DABPhOMe})_2$	N_2S_2	4	542.4	DMSO- d_6	(*)
$\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2$	N_2S_2	4	559.4	DMSO- d_6	(*)
$[\text{Cd}(\text{SR})_2(\text{N-dador})_2]$	N_2S_2	4	440-460	DMSO- d_6	12
$\text{Cd}(\text{TSC}^4)_2$	N_2S_2	4	448.0	DMSO- d_6	13
$\text{Cd}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2(\text{O})$	4(5)	454.4	DMSO- d_6	(*)
$\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2(\text{O}_2)$	4(6)	372.6	DMSO- d_6	(*)
$\text{Cd}_2(\text{L}^1)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	N_3S	4	257.9	DMSO- d_6	14
$[\text{CdL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$	5	281.0	DMSO- d_6	11c
$[\text{Cd}^n\text{L}_2]$	$\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$	5	280.0	DMSO- d_6	13
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{DAPtsz-Me})$	N_3S_2	5	305.0	DMSO- d_6	15
$\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N_4S	5	216.9	DMSO- d_6	2
$[\text{CdLH}_6(\text{NO}_3)_2]$	$\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$	6	177.8	DMSO- d_6	16
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]_2$	$\text{N}_2\text{S}_3\text{O}$	6	202.0	DMF/ CDCl_3	17
$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2$	N_3S_3	6	279.9	DMSO- d_6	1
$\text{Cd}(\text{PcPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N_4S_2	6	405.8	DMSO- d_6	(*)
$\text{Cd}(\text{PCAEt})_2$	N_4S_2	6	409.8	DMSO- d_6	18
$\text{Cd}(\text{PcMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N_4S_2	6	410.2	DMSO- d_6	(*)
CdL_2	N_4S_2	6	420.3	DMSO- d_6	19
$[\text{Cd}(\text{AM4DH})_2]$	N_4S_2	6	447.0	DMSO- d_6	20

Tabla 8-4. Desplazamientos químicos de los complejos de Cd(II) derivados de ligandos $[\text{N}_x\text{S}_y]$ en función del entorno y del índice de coordinación. (*) Esta Tesis.

- 12 R. A. Santos, E. S. Gruff, S. A. Koch, G. S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9257 y referencias citadas.
- 13 J. S. Casas, M. V. Castaño, M. S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sánchez, M. L. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, **2004**, 2019.
- 14 R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 500.
- 15 R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572 y referencias citadas.
- 16 E. López-Torres, M. A. Mendiola, J. Rodríguez-Procopio, M. T. Sevilla, E. Colacio, J. M. Moreno, I. Sobrados, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *323*, 130.
- 17 E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 1435.
- 18 R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2009**, *39*, 8329.
- 19 J. S. Casas, M. V. Castaño, M. S. García-Tasende, I. Martínez-Santamarta, J. Sordo, E. E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, *J. Chem. Res. (S)* **1992**, 324; *(M)* **1992**, 2626.
- 20 E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 2011 y referencias citadas.

2) Los valores de los desplazamientos químicos oscilan entre 560-440 ppm para un índice de coordinación cuatro y un entorno de coordinación $[N_2S_2]$. Para aquellos complejos con valores desplazados a campo más alto se podría proponer la existencia de moléculas de disolvente coordinadas al ión Cd(II).

3) Los desplazamientos químicos encontrados para complejos con índice de coordinación cinco están dentro del intervalo 305-216 ppm. Estos valores son mucho menores que los esperados, por lo que es muy probable la existencia de moléculas de disolvente en la esfera de coordinación del átomo de cadmio.

4) Los complejos con índice de coordinación seis muestran desplazamientos químicos muy dispares (en el intervalo 447-177 ppm), lo que podría ser debido a los diferentes entornos coordinativos que presentan. En la mayoría de los casos, la sustitución de átomos dadores en el entorno del metal por otros más apantallantes ($O > N > S$) da lugar a un desplazamiento de la señal de RMN de ^{113}Cd a campo alto. A modo de ejemplo, señalaremos que la sustitución de un átomo de nitrógeno por uno de azufre en un entorno $[N_3S_2]$, para pasar a un sistema $[N_4S]$, genera un desplazamiento de la señal a campo alto, desde 305.0 hasta 216.9 ppm. Sin embargo, este comportamiento presenta excepciones. Así, la sustitución de un átomo de nitrógeno de un entorno $[N_4S_2]$ por uno de azufre, dando lugar a un sistema $[N_3S_3]$, produce un apantallamiento del núcleo ^{113}Cd .¹

5) Los sistemas $[N_4S_2]$ presentes en los complejos derivados de la serie HPcR (R= Me y Ph) y HPCAet¹⁸ dan lugar a desplazamientos químicos del mismo orden (410-405 ppm). Esto sugiere que la diferente sustitución terminal de las ramas tiosemicarbazona tiene poca influencia en el apantallamiento de la señal de ^{113}Cd . Además, estos valores son semejantes a los de los sistemas $[N_4S_2]$ encontrados en la bibliografía.^{19,20}

8.3. RMN de ^{207}Pb

La alta receptividad y abundancia natural del isótopo ^{207}Pb , así como el amplio intervalo de desplazamientos químicos en los que puede aparecer su señal facilita su estudio mediante espectroscopia de RMN multinuclear.²¹ Aunque la técnica de RMN de ^{207}Pb ha sido ampliamente utilizada para caracterizar derivados organometálicos de Pb(IV), el número de compuestos de coordinación de Pb(II) estudiados es aún hoy en día escaso.

Complejo	Entorno del metal	i.c.	$\delta(^{207}\text{Pb})$ ppm	T(°C)
$\text{Pb}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N_2S_2	4	-207.4	25
$\text{Pb}_2(\text{DABPhOMe})_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2(\text{O})$	4(5)	-293.3	25
$\text{Pb}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{S}_2(\text{O})$	4(5)	-295.2	25
$\text{Pb}(\text{PcPh})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_4S_2	6	-319.0	25

Tabla 8-5. Desplazamientos químicos de RMN de ^{207}Pb para los complejos de Pb(II) preparados en esta Tesis.

La dependencia de la señal en RMN de ^{207}Pb del entorno de coordinación del átomo metálico central todavía no ha sido establecida de modo sistemático. Aún así se ha encontrado un estudio que trata de correlacionar entornos de coordinación del ión Pb(II) con desplazamientos químicos de la señal de RMN de ^{207}Pb . Los complejos estudiados son del tipo $\text{Pb}_4(\mu\text{-O})(\text{R})_n$ [R= OBU^t, OPrⁱ, OEt, OAc, acac; n= 4, 6, 8, 10] en los que los átomos dadores son átomos de oxígeno. Estos complejos con índice de coordinación cuatro presentan desplazamientos químicos en el intervalo 4152-5032 ppm (1191-2071 ppm),²² mientras que los compuestos que poseen índice de coordinación cinco dan lugar a valores comprendidos dentro del intervalo 2558-3883 ppm [(-403) a 922 ppm] utilizando como disolvente tolueno- d_7 .²² Estos valores se obtuvieron empleando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ como sustancia de referencia en los experimentos. Entre paréntesis se indican los correspondientes valores tomando como referencia PbMe_4 . Estos compuestos no pueden ser comparados con los presentados en esta

21 a) B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1989**, 22, 249; b) J. M. Aramini, T. Hiraoki, M. Yazawa, T. Yuan, M. Zhang, H. J. Vogel, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, 1, 39.

22 G. D. Fallon, L. Spiccia, B. O. West, Q. Zhang, *Polyhedron*, **1997**, 16, 19.

memoria, debido a la diferente naturaleza de los átomos dadores y a la utilización de un disolvente deuterado distinto. No obstante, de modo similar a lo que sucede en la espectroscopia de RMN de ^{113}Cd , se observa que un aumento en el índice de coordinación del ión metálico da lugar al desplazamiento de las correspondientes resonancias a campo alto, debido al mayor apantallamiento ejercido sobre el átomo metálico.^{22,23}

Las señales de los complejos de Pb(II) presentados en esta memoria se recogen en la Tabla 8-5, ordenadas por índice de coordinación creciente y entorno coordinativo. Para los complejos de Pb(II) derivados de los ligandos tiosemicarbazona HPcMe, H₂DABMe y H₂pDABEt no se obtuvo señal en los espectros registrados. De los resultados obtenidos podemos destacar:

1) La presencia de sustituyentes aromáticos en las posiciones terminales de las ramas tiosemicarbazona parece influir positivamente en el tiempo de relajación del experimento, puesto que para ninguno de los complejos con sustitución alifática ha sido posible la obtención de señales.

2) Los desplazamientos obtenidos para los complejos estudiados en esta memoria (ver Tabla 8-5), ponen de manifiesto que un aumento en el número de átomos en el entorno de coordinación del metal da lugar al apantallamiento de la señal RMN de ^{207}Pb . Así, al pasar de un sistema [N₄S₂] a otro [N₂S₂] con menor número de átomos dadores, se observa un desplazamiento a campo bajo de la señal. Sin embargo, el desapantallamiento es menor de lo que cabría esperar en los complejos Pb₂(DABPhOMe)₂·4.5H₂O y Pb₂(DABPhN)₂·4H₂O ($\delta = -293$ y -295 ppm, respectivamente), presentando valores similares a los de complejos con un entorno octaédrico. Por lo tanto, resulta probable que moléculas de disolvente se encuentren coordinadas a los centros metálicos en disolución.

23 J. Sanchiz, P. Esparza, D. Villagra, S. Domínguez, A. Mederos, F. Brito, L. Araujo, A. Sánchez, J. M. Arrieta, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6048.

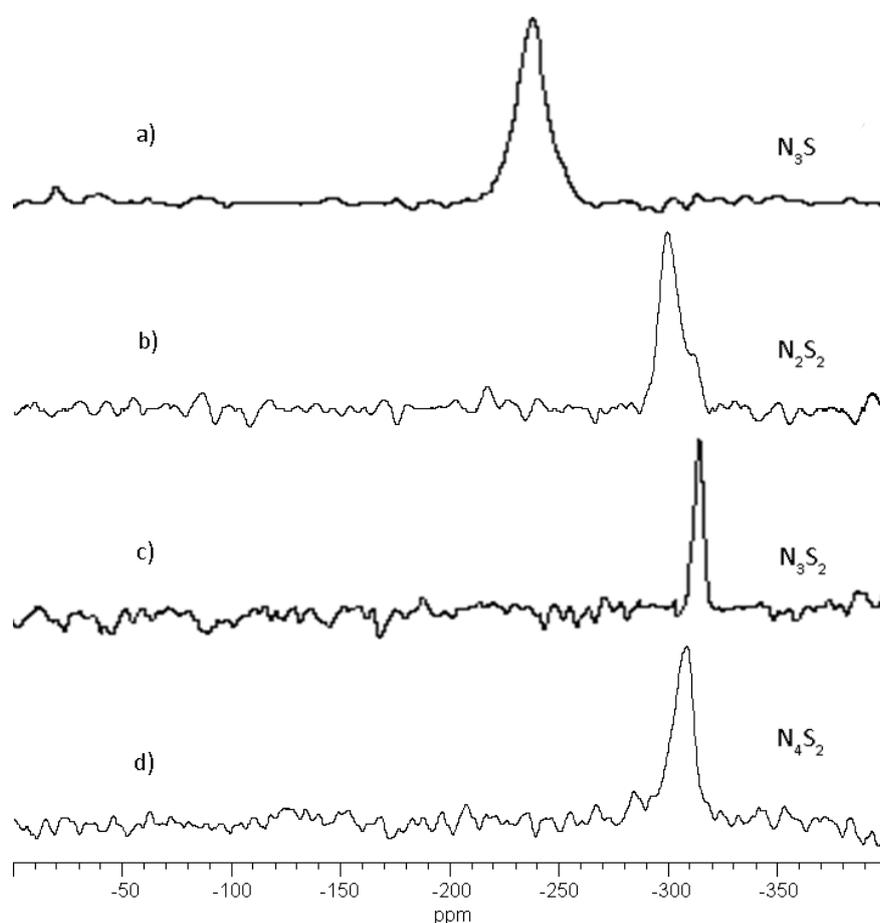


Figura 8-3. Superposición de los espectros de RMN de ^{207}Pb correspondientes a los complejos obtenidos en esta Tesis: a) $\text{Pb}_2(\text{DABPhN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y d) $\text{Pb}(\text{PcPh})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, así como otros complejos obtenidos por nuestro grupo de investigación: b) $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴ y c) $\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$.²

En la Figura 8-3 se muestra la superposición de los espectros de RMN de ^{207}Pb para distintos entornos de coordinación correspondientes a los complejos presentados en esta Tesis y a otros obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación. En la Tabla 8-6 se recogen los desplazamientos químicos correspondientes a complejos de $\text{Pb}(\text{II})$ preparados en esta Tesis, así como otros encontrados en la bibliografía. Del estudio comparativo de estos valores podemos concluir:

1) El aumento en el índice de coordinación del ión $\text{Pb}(\text{II})$ da lugar a un desplazamiento de la señal a campo alto. Esto se puede comprobar observando el

desapantallamiento que experimentan las señales al pasar de un sistema $[N_2S_2]$ ($Pb_2(DABPh)_2 \cdot 4H_2O$, $\delta = -207.4$ ppm) a un entorno $[N_3S_2]$ ($Pb(H_2DAPTsz-Me)(H_2O)$, $\delta = -304.0$ ppm).

Complejo	Entorno del metal	i.c.	$\delta(^{207}Pb)$ ppm	Disolvente	Ref.
$(2,6-Me_2C_6H_3S)_2Pb(pyNMe)_2$	NS_2	3	-338.0	THF	24
$[(2,6-Me_2C_6H_3S)_2Pb(pyOMe)_2]_2$	NS_3	4	-314.0	THF	24
$(2,6-Me_2C_6H_3S)_2Pb(py)_2$	N_2S_2	4	-327.0	THF	24
$Pb_2(DABPh)_2 \cdot 4H_2O$	N_2S_2	4	-207.4	DMSO- d_6	(*)
$Pb_2(DABPhN)_2 \cdot 4H_2O$	$N_2S_2(O)$	4(5)	-295.2	DMSO- d_6	(*)
$Pb_2(DABPhOMe)_2 \cdot 4.5H_2O$	$N_2S_2(O)$	4(5)	-293.3	DMSO- d_6	(*)
$Pb_2(TsEt)_2 \cdot 3H_2O$	N_3S	4	-236.9	DMSO- d_6	14
$Pb(L^{Et})(H_2O)$	$N_3S_2(O)$	5(6)	-314.0	DMSO- d_6	1
$Pb(H_2DAPTsz-Me)(H_2O)$	$N_3S_2(O)$	5(6)	-304.0	DMSO- d_6	15
$Pb(PcPh)_2 \cdot 3H_2O$	N_4S_2	6	-309.7	DMSO- d_6	(*)

Tabla 8-6. Desplazamientos químicos de RMN de ^{207}Pb para complejos de Pb(II) derivados de ligandos $[N_xS_y]$ dadores. (*) Esta Tesis.

2) La sustitución en el entorno del ión Pb(II) de átomos dadores por otros más desapantallantes se traduce en un desplazamiento de la señal a campo bajo. Así, cuando un átomo de nitrógeno en un entorno $[N_3S]$ ($Pb_2(TsEt)_2 \cdot 3H_2O$) es sustituido por un átomo de azufre pasando a tener un sistema $[N_2S_2]$ ($Pb_2(DABPh)_2 \cdot 4H_2O$), la señal se desplaza desde -236.9 hasta -207.4 ppm.

3) La disminución en el número de átomos dadores del entorno metálico no produce variaciones significativas en los desplazamientos químicos en muchos de los espectros registrados. De este modo, al pasar de un sistema $[N_2S_2]$ a uno $[N_3S_2]$, o incluso a otro $[N_4S_2]$, solamente se produce un pequeño desplazamiento de las señales a campo alto (Figura 8-3). Además, para un mismo tipo de entorno metálico, como $[N_2S_2]$, los desplazamientos químicos varían desde -207.4 hasta -327.0 ppm. Ambos hechos parecen claramente indicativos de la coordinación de moléculas de disolvente y de la labilidad de este tipo de compuestos en disolución.²⁴

24 G. G. Briand, A. D. Smith, G. Schatte, A. J. Rossini, R. W. Schurko, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8625.

4) La señal a -309.7 ppm correspondiente al complejo $\text{Pb}(\text{PcPh})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta un valor intermedio al de los complejos $\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPtsz-Me})(\text{H}_2\text{O})^{15}$ y $\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$,¹ que en estado sólido poseen un índice de coordinación seis, lo que nos permite proponer para éste un entorno hexacoordinado $[\text{N}_4\text{S}_2]$.

5) La señal del complejo $\text{Pb}_2(\text{DABPh})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{N}_2\text{S}_2]$, $\delta = -207$ ppm) está más desapantallada que la obtenida para un sistema $[\text{N}_3\text{S}]$ ($\delta = -237$ ppm).¹⁴ Esta variación está de acuerdo con el hecho de que la sustitución de un átomo de azufre por un átomo de nitrógeno, en el entorno de coordinación del ión $\text{Pb}(\text{II})$, da lugar a un apantallamiento del centro metálico.

De lo anteriormente discutido se puede concluir que todavía resulta muy complicada la asignación tanto de índices como de entornos de coordinación para complejos de plomo(II), por lo que es necesario el estudio de nuevos sistemas con distintos entornos coordinativos.

8.4. Correlación entre señal y entorno en estado sólido

Como resumen de todo lo expuesto anteriormente, en este apartado se recogen las señales de todos los complejos de $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Cd}(\text{II})$ y $\text{Pb}(\text{II})$ estudiados en nuestro grupo de investigación que pudieron ser caracterizados tanto por difracción de rayos X de monocristal como por RMN multinuclear. Estas tablas podrían permitir en el futuro establecer la correlación de la posición de la señal RMN obtenida con la geometría de coordinación alcanzada en estado sólido, lo que será de utilidad para determinar si una determinada geometría se mantiene o no en disolución. Además, esta información podría ser empleada para realizar una propuesta estructural para aquellos complejos metálicos de los que se desconozca su estructura en estado sólido.

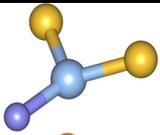
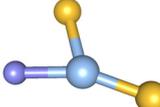
Complejo	Entorno	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	DRX	Geometría	Ref.
$\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	NS_2	3	984.4		Trigonal plana	2
$\text{Ag}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2$	NS_2	3	988.0		Trigonal plana	1

Tabla 8-7. Señales de RMN de ^{109}Ag y entornos obtenidos en estado sólido para complejos tiosemicarbazona de $\text{Ag}(\text{I})$.

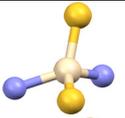
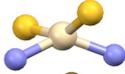
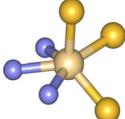
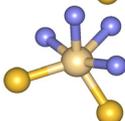
Complejo	Entorno	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	DRX	Geometría	Ref.
$\text{Cd}_2(\text{DABMe})_2$	N_2S_2	4	559.4		Tetraédrica	(*)
$\text{Cd}_2(\text{DABPh})_2$	N_2S_2	4	528.6		Tetraédrica	(*)
$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2$	N_3S_3	6	258.0		Piramidal pentagonal	1
$\text{Cd}(\text{PcMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N_4S_2	6	405.8		Octaédrica	(*)

Tabla 8-8. Señales de RMN de ^{113}Cd y entornos obtenidos en estado sólido para complejos tiosemicarbazona de $\text{Cd}(\text{II})$. (*) Esta tesis.

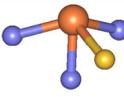
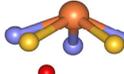
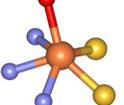
Complejo	Entorno	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	DRX	Geometría	Ref.
$\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_3S	4	-236.9		Piramidal trigonal	14
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})$	N_3S_2	5	-304.0		Pentagonal	15
$\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{N}_3\text{S}_2(\text{O})$	5(6)	-314.0		Piramidal pentagonal	1

Tabla 8-9. Señales de RMN de ^{207}Pb y entornos obtenidos en estado sólido para complejos tiosemicarbazona de $\text{Pb}(\text{II})$.

Todas las señales incluidas en las Tablas 8-7, 8-8 y 8-9 se obtuvieron registrando los experimentos a temperatura ambiente y utilizando como disolvente DMSO- d_6 . Es fundamental que las correlaciones se realicen siempre para señales obtenidas bajo las mismas condiciones. La información contenida en estas tablas nos permite extraer las siguientes conclusiones:

1) Para complejos de Ag(I) derivados de tiosemicarbazonas con entorno de coordinación $[NS_2]$ en estado sólido y estructura tipo helicato clúster, cabría esperar una señal en las proximidades de 1000 ppm (Tabla 8-7).

2) En complejos de Cd(II) (Tabla 8-8) con una geometría de coordinación tetraédrica $[N_2S_2]$, se esperarán desplazamientos químicos en el intervalo 560-525 ppm.

3) Los sistemas $[N_4S_2]$ octaédricos de Cd(II) (Tabla 8-8) presentan la señal de RMN de ^{113}Cd en torno a 400 ppm, mientras que un sistema $[N_3S_3]$ piramidal pentagonal la mostrará alrededor de 260 ppm.

4) Los complejos de $\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})$ y $\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$ (Tabla 8-9) muestran desplazamientos químicos muy similares, a pesar de que poseen geometrías de coordinación diferentes. Esto podría ser debido a que el sistema $\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})$ no mantuviese en disolución su estructura plana pentagonal y que una molécula de DMSO ocupase la posición apical, de un modo similar a lo que sucede en el caso del complejo $\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$.

9. Estudio de sistemas tiosemicarbazona como sensores aniónicos

Durante los últimos años nuestro grupo de investigación ha profundizado en el estudio de los factores que determinan la formación de diferentes estructuras supramoleculares derivadas de ligandos tiosemicarbazona. Teniendo en cuenta que las tiosemicarbazonas contienen grupos tiourea, podrían ser candidatos adecuados para actuar como receptores de aniones. Así, nuestro grupo ha iniciado una nueva línea de investigación en la que se estudian las propiedades de ligandos tiosemicarbazona y sulfonamida como sensores de aniones,^{1,2} en colaboración con el grupo de investigación del Prof. L. Fabbrizzi.

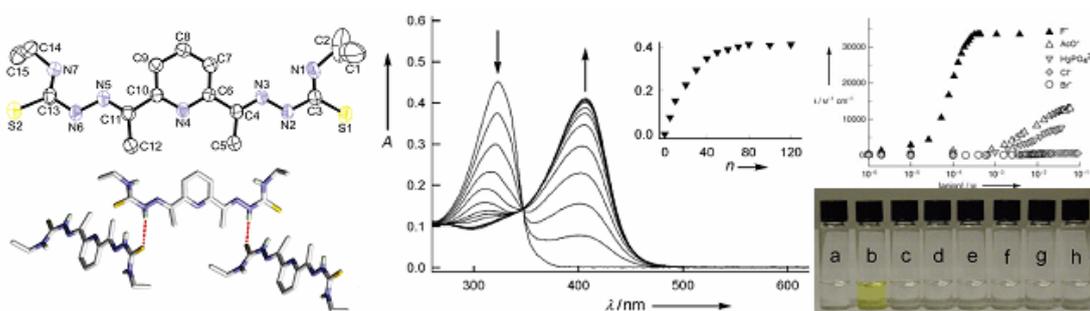


Figura 9-1. El ligando H₂DAPet, sensor específico del anión fluoruro.²

En nuestros primeros estudios en este campo, se comprobó como el ligando *bistiosemicarbazona* H₂DAPet es capaz de actuar como sensor específico de aniones fluoruro (Figura 9-1).² Como continuación a este trabajo, se decidió abordar el estudio del sistema análogo H₂DAPPh, en el que los grupos etilo terminales se sustituyen por grupos fenilo. Nuestro objetivo será comprobar si este cambio estructural puede modificar las propiedades receptoras del sistema, así como su especificidad.

1 M. Vázquez-López, M. R. Bermejo, M. E. Vázquez, A. Taglietti, G. Zaragoza, R. Pedrido, M. Martínez-Calvo, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 357.

2 M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

En el presente capítulo se comentarán los resultados más destacados obtenidos de los estudios llevados a cabo con el receptor H₂DAPPh (Figura 9-2) y sus complejos metálicos [M(H₂DAPPh)]²⁺ [M= Mn(II) y Zn(II)]. Se ha realizado un seguimiento de la capacidad receptora de estos sistemas mediante valoraciones de espectroscopia UV-vis y RMN de ¹H, utilizando disoluciones de diferentes aniones como CH₃CO₂⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ y Cl⁻ en UV-vis y CH₃CO₂⁻, F⁻, NO₂⁻ y H₂PO₄⁻ en RMN de ¹H. Con el fin de comprobar el efecto que ejerce el disolvente en la naturaleza de las interacciones *receptor-sustrato* las valoraciones se realizaron en dos disolventes de diferente polaridad, CHCl₃ y CH₃CN.

Este trabajo se ha llevado a cabo durante una estancia predoctoral en la Universidad de Pavia, bajo la supervisión del Profesor L. Fabbrizzi.

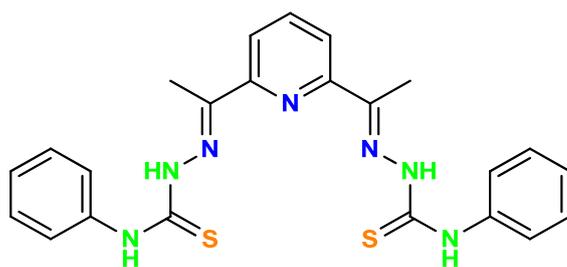
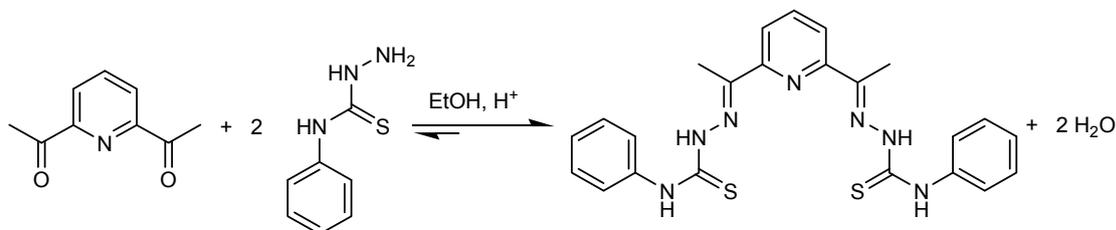


Figura 9-2. Receptor *bistiosemicarbazona* H₂DAPPh.

9.1. Síntesis y caracterización del receptor H₂DAPPh

La obtención de H₂DAPPh se llevó a cabo mediante la condensación de 2,6-diacetilpiridina y 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida. La reacción de condensación se muestra en el Esquema 9-1.



Esquema 9-1. Síntesis del receptor H₂DAPPh.

H₂DAPPh: A una disolución de 2,6-diacetilpiridina (0.528 g, 3.25 mmol) en 200 mL de etanol absoluto se añadió ácido *p*-toluensulfónico en cantidades catalíticas y 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida (1.09 g, 6.50 mmol). La disolución obtenida se mantuvo a reflujo durante ocho horas. La mezcla azeotrópica etanol/agua se purgó periódicamente utilizando un colector Dean-Stark. Finalizada la reacción el volumen de la disolución se redujo aproximadamente hasta 50 mL. El enfriamiento de la mezcla dio lugar a la formación de un precipitado amarillo intenso, que se filtró, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 1.27 g (85%).

El receptor H₂DAPPh se caracterizó utilizando las técnicas habituales para compuestos orgánicos (análisis elemental, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas, RMN de ¹H y ¹³C), las cuales han permitido verificar tanto su formación como su pureza.

9.1.1. Propiedades físicas y análisis elemental

El ligando H₂DAPPh es un sólido amarillo, estable frente a la acción de la luz y del aire a temperatura ambiente, con un punto de fusión de 229-231°C. Presenta solubilidad moderada en dimetilsulfóxido, cloroformo y acetona, mientras que en disolventes como acetonitrilo, etanol y éter etílico es menos soluble. Algunas de las propiedades de este ligando se recogen en la Tabla 9-1

Receptor	Fórmula molecular	Color	R (g, %)	Pf (°C)
H ₂ DAPPh	C ₂₃ H ₂₃ N ₇ S ₂	Amarillo	1.27, 85	229-231

Tabla 9-1. Propiedades físicas de H₂DAPPh.

Los datos analíticos del ligando H₂DAPPh se muestran en la Tabla 9-2. La coincidencia de los valores experimentales con los calculados teóricamente nos indica que el receptor *bistiosemicarbazona* se ha obtenido con un elevado grado de pureza.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
H ₂ DAPPh	59.9 (60.1)	5.1 (5.0)	21.5 (21.4)	13.7 (13.9)

Experimental (Teórico)

Tabla 9-2. Datos analíticos del ligando H₂DAPPh.

9.1.2. Espectroscopia infrarroja

El espectro de IR del ligando H₂DAPPh (Figura 9-3) fue realizado en KBr. Los valores de los principales modos de vibración se recogen en la Tabla 9-3.

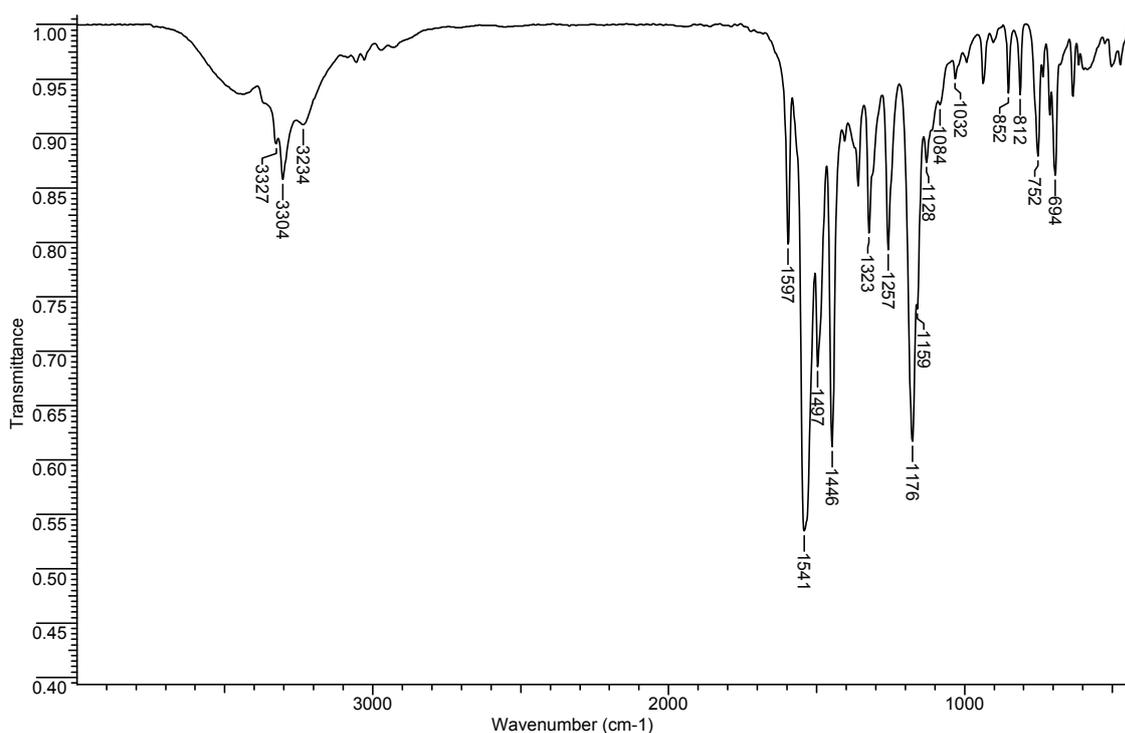


Figura 9-3. Espectro IR (cm⁻¹) del ligando H₂DAPPh.

Ligando	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$
H ₂ DAPPh	3327 d, 3304 m,	1597 m, 1541 f,	1128 d,
	3234 d	1497 m, 1446 f	752 d

Tabla 9-3. Principales bandas de vibración (cm⁻¹) del ligando H₂DAPPh.

La ausencia de la banda característica de los grupos carbonilo alrededor de 1700 cm⁻¹ y la aparición de las bandas correspondientes al grupo imino y a la piridina $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$, confirman la formación de dicho enlace y, por tanto, la obtención del receptor H₂DAPPh.

También cabe destacar la aparición de las bandas correspondientes a la vibración de los grupos amino en torno a 3300 cm^{-1} , así como la aparición de las bandas $\nu(\text{C}=\text{S})$ características de las ramas tiosemicarbazona a 1128 y 752 cm^{-1} .

9.1.3. Espectrometría de masas

Mediante la técnica de electrospray negativo (ESI-) se ha confirmado la obtención del receptor H_2DAPPh por la aparición de un pico a 460.1 m/z que puede ser asignado al fragmento $[\text{H}_2\text{DAPPh-H}]^-$ (Figura 9-4).

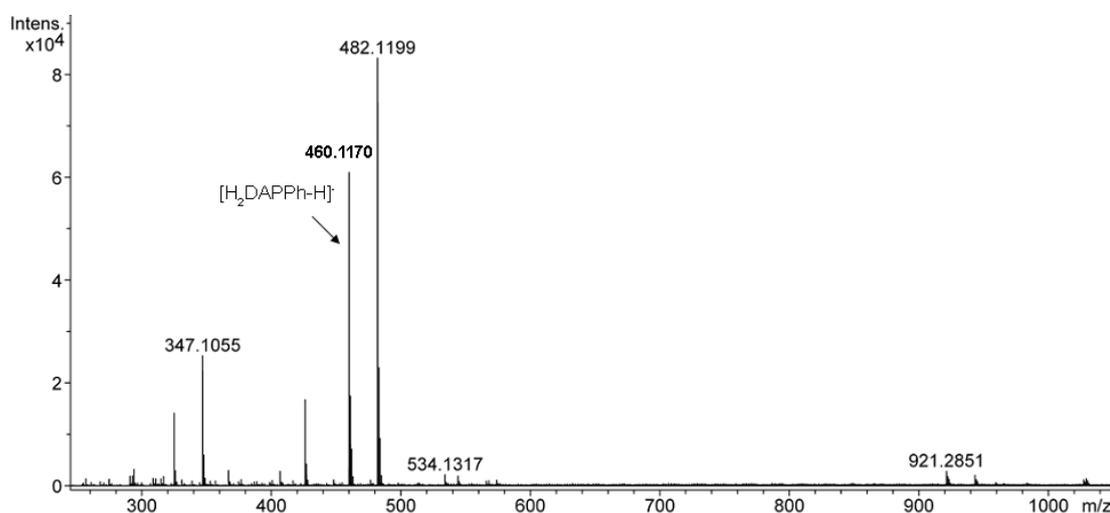


Figura 9-4. Espectro ESI(-) del receptor H_2DAPPh .

9.1.4. Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C

El espectro de RMN de ^1H del receptor H_2DAPPh (Figura 9-5) fue registrado a temperatura ambiente utilizando como disolvente DMSO-d_6 .

A campo bajo se observan las señales correspondientes a los protones de los grupos NH hidrazídicos (H_1) y amídicos (H_2), que se aprecian como dos singletes. En la zona aromática se encuentran las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico, un doblete (H_3) y un triplete (H_4), así como las de los grupos fenilo terminales, que aparecen en forma de doblete (H_5), triplete aparente (H_6) y triplete (H_7). A campo alto aparece la señal correspondiente a los protones de los grupos metilo (H_8) como un singlete.

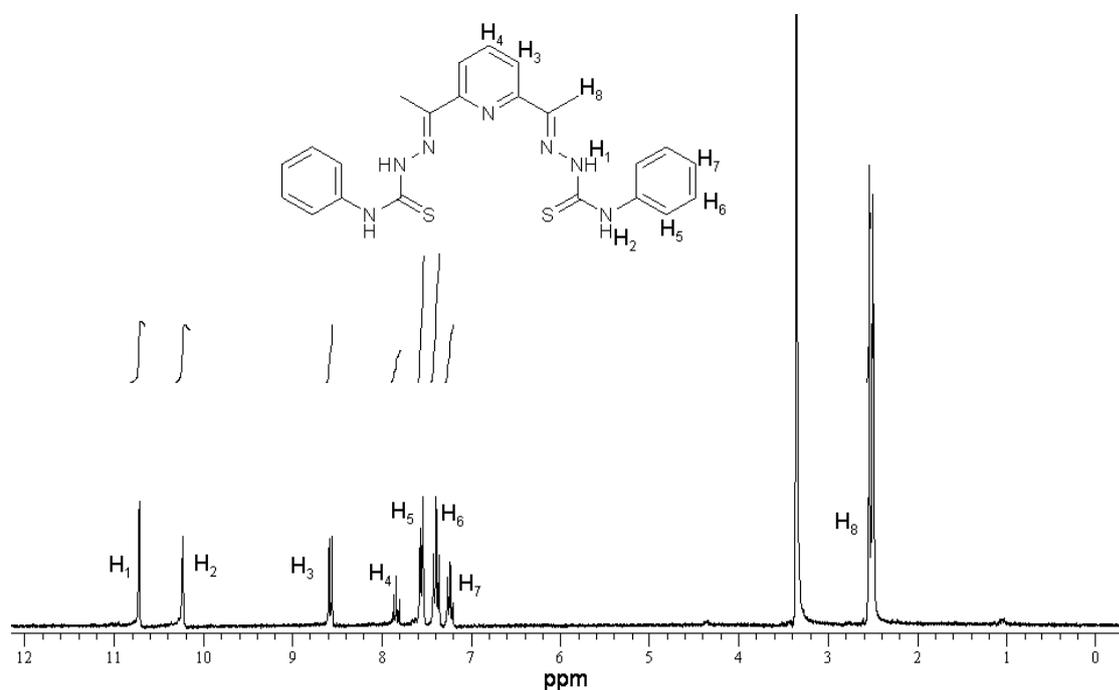


Figura 9-5. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) del receptor H_2DAPPh .

RMN de ^1H [DMSO-d_6 , δ (m, nH, Hx, J)]: 10.71 (s, 2H, H₁), 10.23 (s, 2H, H₂), 8.57 (d, 2H, H₃, J= 7.7 Hz), 7.83 (t, 1H, H₄, J= 7.7 Hz), 7.54 (d, 4H, H₅, J=7.3 Hz), 7.39 (ta, 4H, H₆, J=7.7, 7.3 Hz), 7.23 (t, 2H, H₇, J= 7.3 Hz), 2.54 (s, 6H, H₈).

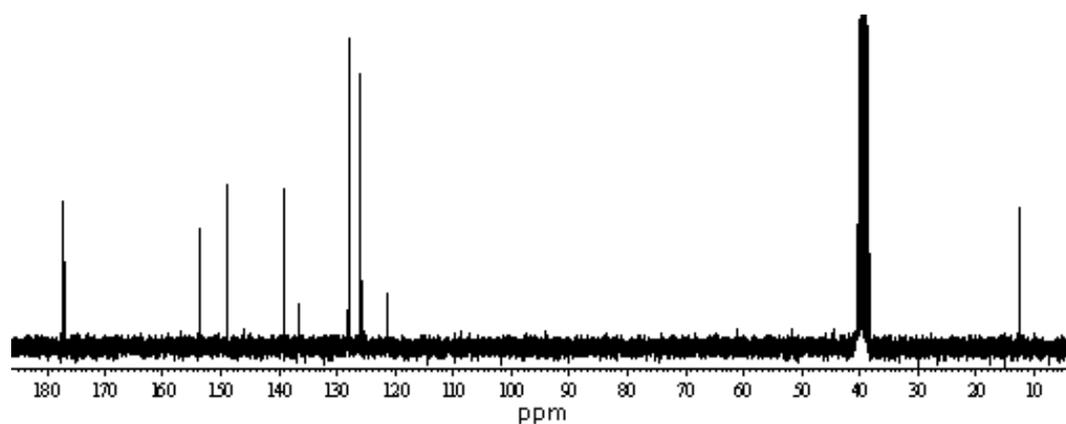


Figura 9-6. Espectro de RMN de ^{13}C (DMSO-d_6) del ligando H_2DAPPh .

RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ (DMSO-d_6 , ppm): 177.2 (C=S), 153.3 (C=N), 148.9 (C_{ar}), 139.1 (C_{ar}), 136.6 (CH_{ar}), 128.1 (CH_{ar}), 126.1 (CH_{ar}), 125.5 (CH_{ar}), 121.4 (CH_{ar}), 12.4 (CH₃).

La técnica de RMN de ^{13}C nos permite confirmar la formación de los enlaces imino, y por lo tanto, la formación del ligando, por la aparición de una señal a campo bajo que se observa alrededor de 153 ppm. Cabe destacar también la aparición de otras señales a campo bajo asignables a los carbonos de los grupos tioamida, en torno a 177 ppm y a los carbonos aromáticos (149-121 ppm). Ya a campo más alto, a 12 ppm, se encuentra la señal correspondiente a los grupos metilo.

9.2. Estudio de las interacciones del receptor H_2DAPPh con aniones mediante UV-vis

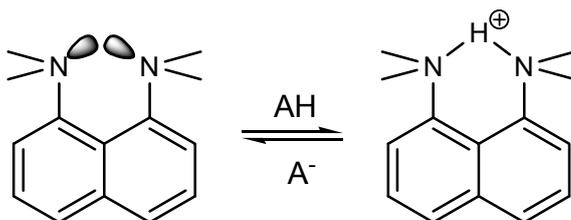
Se realizaron estudios de las posibles interacciones del receptor H_2DAPPh frente a diferentes aniones. Para ello, se realizaron valoraciones mediante espectroscopia UV-vis empleando disoluciones de sales derivadas de tetrabutilamonio $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- y NO_2^-).

Las valoraciones de H_2DAPPh con las distintas disoluciones de aniones (sustratos) se llevaron a cabo utilizando dos disolventes de diferente polaridad, CHCl_3 y CH_3CN , con el objeto de determinar si el disolvente modifica de algún modo las interacciones *receptor-sustrato*. La concentración de H_2DAPPh utilizada en la cubeta fue de $2 \cdot 10^{-5}$ M, mientras que la concentración de la disolución de sustrato se varió en función de las propiedades básicas del mismo, siendo más concentrada cuanto menos básico sea el anión.

Hemos trabajado con disolventes poco polares con la intención de favorecer la formación de complejos *receptor-sustrato* mediante enlaces de hidrógeno. Es sabido que una mayor polaridad del disolvente aumenta la tendencia del receptor a desprotonarse en presencia de aniones básicos.³ En los sistemas derivados de urea, los grupos NH son los que tienen mayor tendencia a desprotonarse, por lo que resulta fundamental la caracterización espectrofotométrica del receptor desprotonado. Es por ello que se ha realizado una valoración preliminar del receptor con la denominada *Esponja de Protones*

³ V. Amendola, M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, L. Mosca, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9683.

(PS) (N^1, N^1, N^8, N^8 -tetrametilnaftaleno-1,8-diamina) (Esquema 9-2) tanto en CHCl_3 como en CH_3CN . Este compuesto tiene una gran afinidad por los protones en un medio no acuoso y, además, no es higroscópico, a diferencia de la base $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$, que es una de las más utilizadas para este fin.³



Esquema 9-2. Neutralización de un ácido monoprótico con la *Esponja de Protones (PS)*.³

9.2.1. Valoración con la esponja de protones

La valoración de una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M del receptor H_2DAPPh con una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de la base orgánica PS, tanto en CHCl_3 como en CH_3CN , dio lugar únicamente a un aumento de la intensidad de la banda de transferencia de carga del receptor. No se observó la formación de ningún punto isobesto. Esto indica que no se han formado nuevas especies, y que la base PS no es capaz de desprotonar al receptor H_2DAPPh .

9.2.2. Valoración con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CH}_3\text{CO}_2$

En la valoración del receptor H_2DAPPh con una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CH}_3\text{CO}_2$ en CHCl_3 , se observó un aumento en la intensidad de la banda de transferencia de carga a 330 nm, hasta la adición de 5 equivalentes de acetato (Figura 9-7). La adición de los siguientes equivalentes de sustrato dio lugar a una disminución de la intensidad de esta banda por efectos de dilución. La formación de una nueva banda a 375 nm es atribuible a la desprotonación de uno de los fragmentos NH de la tiosemicarbazona.^{4,5}

4 V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, F. Sancenón, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1451.

5 a) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16507;

b) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3097; c) M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, F. Tiengo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3567.

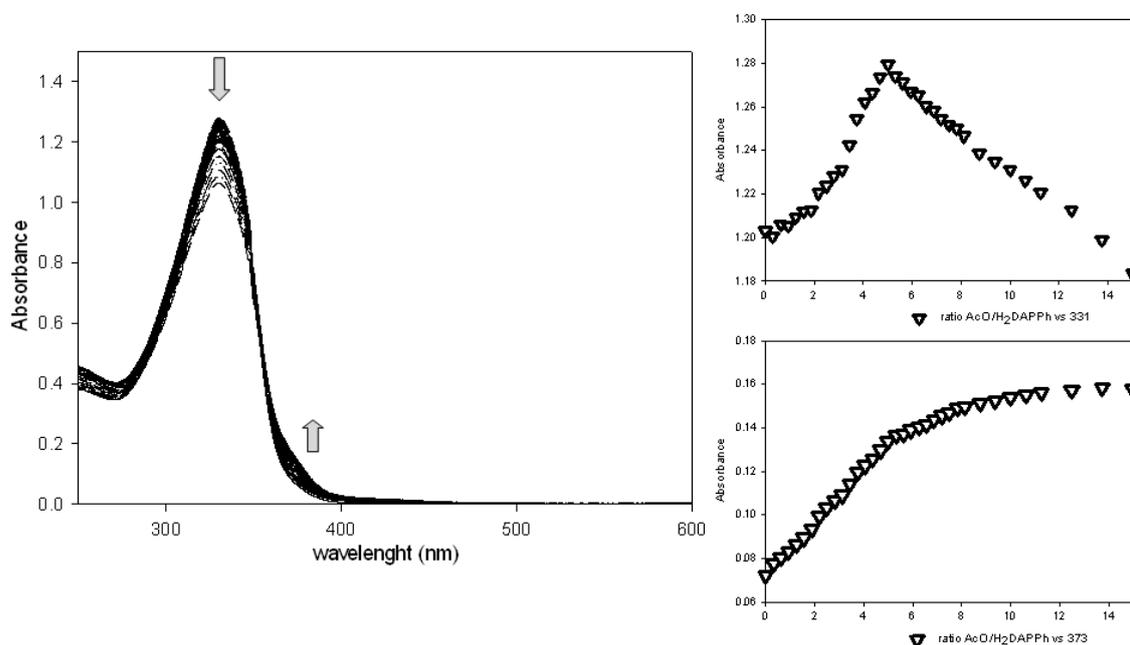


Figura 9-7. Valoración de H_2DAPPh con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CH}_3\text{CO}_2$ en CHCl_3 .

Al realizar la valoración en CH_3CN (Figura 9-8) se obtuvo una familia de espectros significativamente diferentes a los registrados en CHCl_3 . La disminución de la intensidad de la banda de transferencia de carga de la tiourea a 330 nm es mucho más pronunciada que en la valoración realizada en CHCl_3 . Cabe destacar la aparición de una nueva banda centrada a 400 nm y que alcanza el punto de equivalencia tras la adición de 20 equivalentes de sustrato. Esta banda corresponde a la desprotonación de los fragmentos NH de la tiosemicarbazona, que se ve favorecida al aumentar la polaridad del disolvente. Esta banda es asignable a un proceso de redistribución de carga mediante una conjugación π tras la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos.^{4,5} La desprotonación de los grupos NH se percibe además por el cambio de color que experimenta la disolución del receptor, que al final de la valoración es amarilla, como es de esperar dada la posición de la banda a 400 nm.

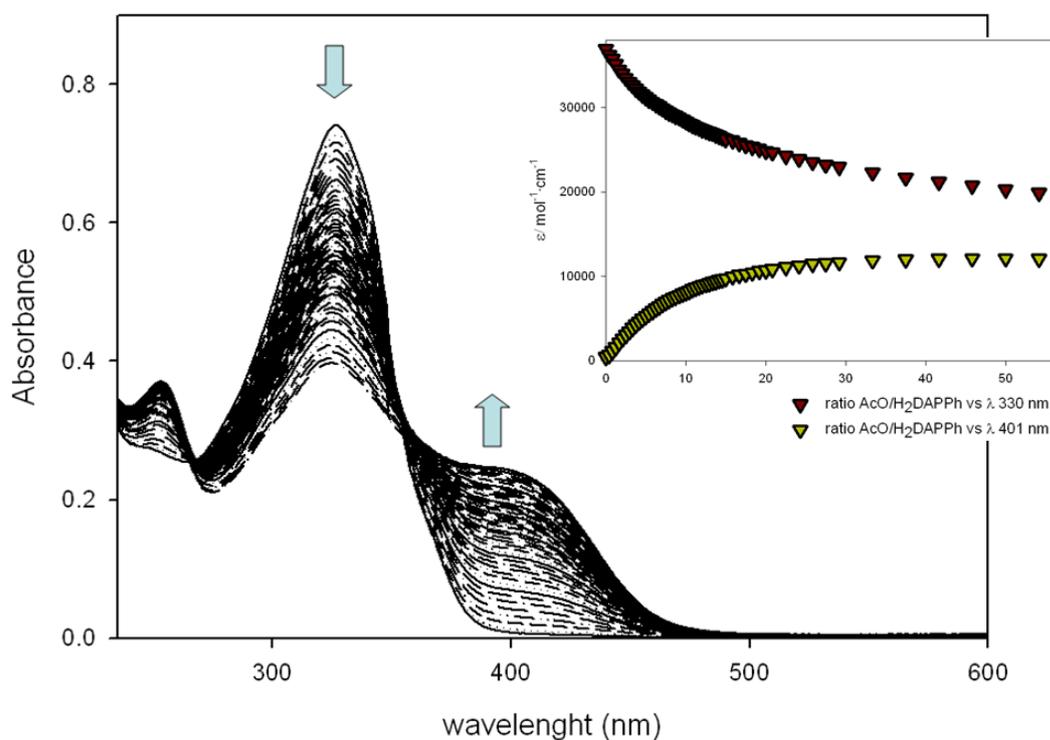


Figura 9-8. Valoración de H₂DAPPh con [Bu₄N]CH₃CO₂ en CH₃CN.

La mayor polaridad del CH₃CN favorece el establecimiento de interacciones electrostáticas más fuertes. Es por ello que el receptor H₂DAPPh muestra una mayor respuesta frente al anión acetato en CH₃CN que en CHCl₃.

9.2.3. Valoración con [Bu₄N]F

En la valoración de H₂DAPPh con una disolución 1·10⁻³ M de [Bu₄N]F en CHCl₃ (Figura 9-9) se observó una disminución en la intensidad de la banda de transferencia de carga a 325 nm, así como la formación de una nueva banda en torno a 400 nm, debida a la conjugación π de la densidad electrónica que tiene lugar tras desprotonación de los fragmentos NH de la tiosemicarbazona.^{4,5} El punto de equivalencia se alcanza después de la adición de 50 equivalentes de fluoruro.

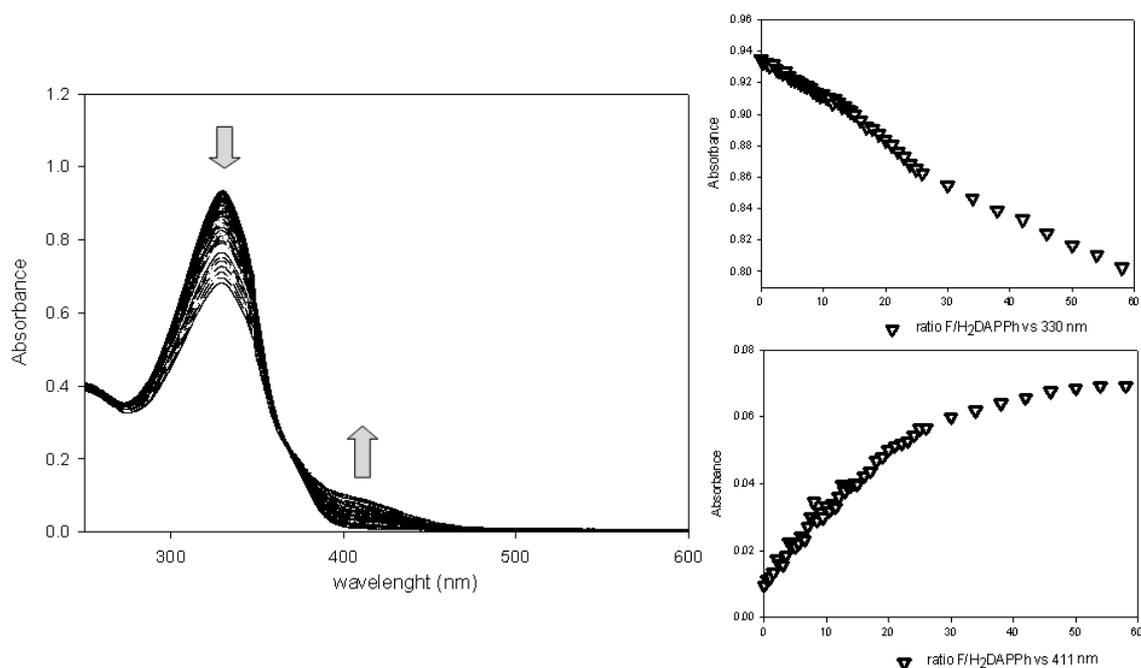


Figura 9-9. Valoración de H₂DAPPh con [Bu₄N]F en CHCl₃.

En la familia de espectros obtenidos tras la valoración realizada en CH₃CN (Figura 9-10), se observa la formación de una nueva banda a 400 nm, atribuible a la desprotonación de los fragmentos NH de H₂DAPPh,^{4,5} que alcanza el punto de equivalencia tras la adición de 20 equivalentes de fluoruro, de modo similar a lo que sucedía en CHCl₃.^{4,5} La adición del primer equivalente de fluoruro no produce variaciones significativas en las bandas UV-vis del receptor H₂DAPPh. Tras la adición de este primer equivalente es cuando se produce la desprotonación inducida del receptor por la formación del auto-complejo [HF₂].³⁻⁶ En los perfiles de la valoración se pueden observar dos cambios en la pendiente de la curva, asignables a la desprotonación de los dos fragmentos NH hidrazídicos.

Como ya se había observado anteriormente con el anión acetato, el disolvente de mayor polaridad favorece la formación de interacciones *receptor-sustrato*, mostrando el receptor H₂DAPPh una mayor respuesta frente al anión fluoruro en CH₃CN.

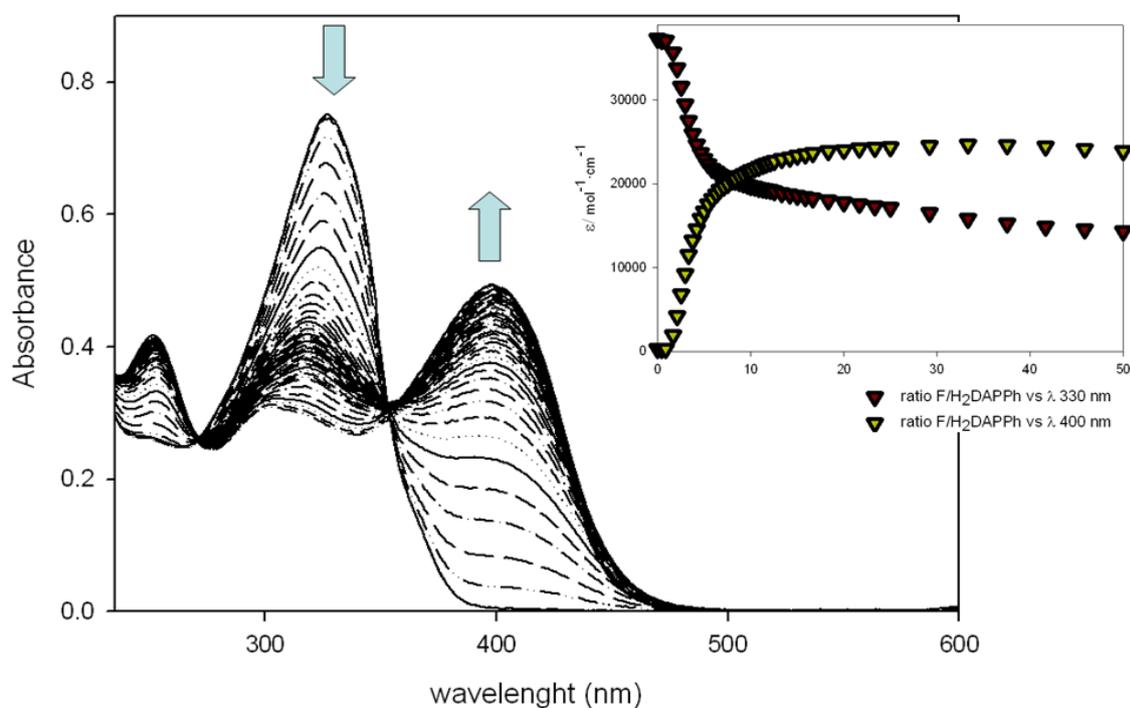


Figura 9-10. Valoración de H_2DAPPh con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ en CH_3CN .

9.2.4. Valoración con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{HSO}_4^-$, H_2PO_4^- , NO_3^- y NO_2^-)

La valoración del receptor H_2DAPPh con disoluciones $5 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{HSO}_4^-$, H_2PO_4^- , NO_3^- y NO_2^-) en CHCl_3 sólo da lugar a una disminución de la intensidad de la banda de transferencia de carga del receptor a 330 nm, por el efecto de la dilución.

En las valoraciones del receptor H_2DAPPh con los aniones HSO_4^- , NO_3^- y NO_2^- en CH_3CN se observó el mismo comportamiento que en CHCl_3 . En el caso de H_2PO_4^- , se observa la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos del receptor, como revela la aparición de una nueva banda centrada a 400 nm, que alcanza el punto de equivalencia después de la adición de 80 equivalentes de sustrato (Figura 9-11). En este caso particular, se puede apreciar la gran influencia ejercida por el disolvente: mientras que en CH_3Cl no se observó ningún tipo de interacción *receptor-sustrato*, en CH_3CN el anión H_2PO_4^- es capaz de desprotonar al receptor H_2DAPPh .

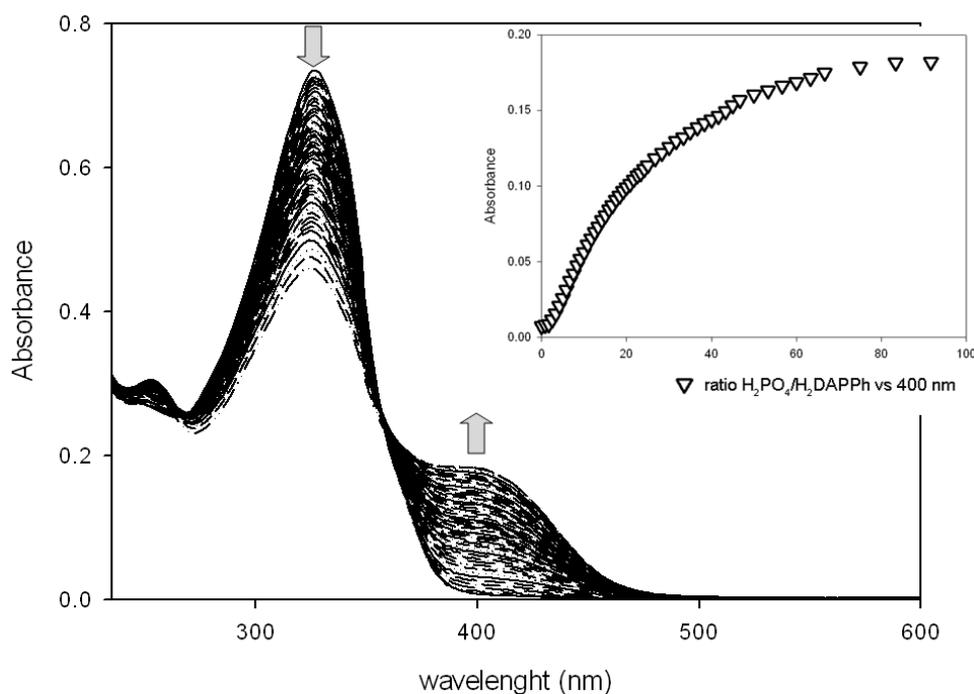


Figura 9-11. Valoración de H_2DAPPh con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$ en CH_3CN .

9.2.5. Constantes de equilibrio

En la Tabla 9-4 se recogen las constantes de equilibrio que han podido ser calculadas por ajuste de los perfiles de las valoraciones de H_2DAPPh con los distintos aniones derivados de las sales $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- y NO_2^-) tanto en CHCl_3 como en CH_3CN . En aquellos casos en los que no se ha alcanzado el punto de equivalencia, no se ha podido realizar el cálculo de las constantes.

Anión/ X^-	CHCl_3		CH_3CN	
	Log K_1	Log K_2	Log K_1	Log K_2
CH_3CO_2^-	4.05 (5)	4.36 (4)	4.74 (1)	3.67 (1)
F^-	2.85 (3)	-	6.67 (4)	4.40 (6)
H_2PO_4^-	-	-	4.25 (5)	3.34 (4)

Tabla 9-4. Constantes de equilibrio de las valoraciones de H_2DAPPh con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$.

En general, se observa que el valor de las constantes es mayor a medida que aumentan tanto las propiedades básicas de los aniones como la polaridad del disolvente en el que se lleva a cabo la valoración.

El receptor H₂DAPPh es sensor de aniones acetato y fluoruro en CHCl₃ y de acetato, fluoruro y dihidrógenofosfato en CH₃CN. En estos casos, se observa el típico cambio de color en la disolución del receptor, de incolora a amarilla, debido a la desprotonación de los grupos NH. Además, su sensibilidad es mayor en CH₃CN que en CHCl₃ (10⁷ veces mayor en el caso del anión fluoruro).

Este comportamiento difiere del observado con el receptor H₂DAPeT, que resultó ser un sensor específico de fluoruro. La diferencia en la especificidad de estos dos receptores radica en la sustitución en la posición terminal de las ramas tiosemicarbazona, ya que los grupos fenilo inducen una mayor transferencia de carga desde el grupo tiourea, que aumenta la acidez de los fragmentos NH y, por tanto, su disponibilidad en procesos de reconocimiento *receptor-sustrato*.

9.3. Estudio de las interacciones complejo metálico-anión mediante UV-vis

En los últimos años los complejos metálicos han comenzado a jugar un papel importante en la química de reconocimiento de aniones. La presencia de un ión metálico puede introducir en los receptores propiedades fisico-químicas ventajosas frente a aquellas de los receptores orgánicos clásicos.⁷ Algunos estudios realizados por L. Fabbrizzi y colaboradores demostraron que la presencia de iones metálicos coordinados a sistemas tiourea aumenta la afinidad de estos receptores neutros por los aniones, llegando a aumentar drásticamente su tendencia dadora de enlace de hidrógeno. La afinidad por los aniones puede llegar a incrementarse entre 10³-10⁶ veces en relación a los

⁷ S. R. Bayly, P. D. Beer, *Structure and bonding*, Springer Berlin, Heidelberg, 2008.

sistemas orgánicos. En presencia de aquellos aniones más básicos, la interacción *receptor-metal* se produce por la desprotonación de los fragmentos NH.⁸

9.3.1. Determinación de la estequiometría de los complejos

Se realizarán las valoraciones UV-vis de disoluciones $2 \cdot 10^{-5}$ M del receptor H₂DAPPh con los iones metálicos Mn(II) y Zn(II), para establecer así las estequiometrías de los complejos formados. Para ello se utilizarán disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M de sales M(OTf)₂ [M= Mn(II) y Zn(II)] en CH₃CN y de Mn(OTf)₂ en CHCl₃.

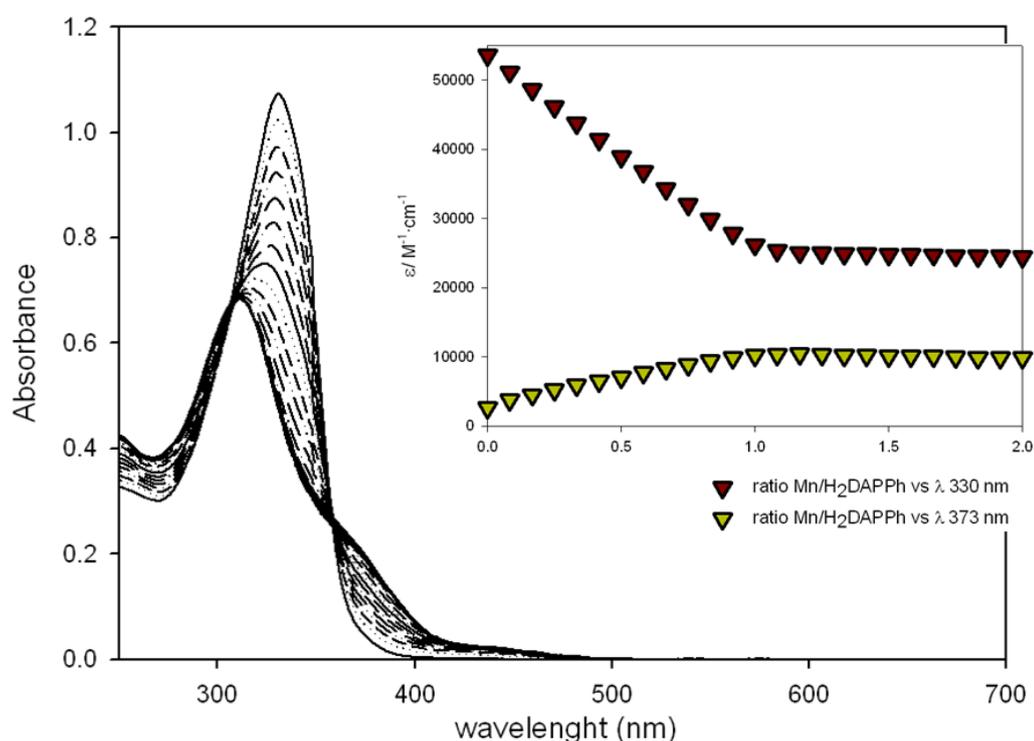


Figura 9-12. Valoración de H₂DAPPh con Mn(OTf)₂ en CHCl₃.

Los espectros obtenidos en la valoración de una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M del receptor H₂DAPPh con otra $1 \cdot 10^{-3}$ M de Mn(OTf)₂, tanto en CHCl₃ (Figura 9-12) como en CH₃CN, muestran un desplazamiento hacia el azul de la banda de transferencia de carga del receptor (310 nm), lo que es indicativo de la coordinación del átomo de azufre al ión

metálico, que modifica la distribución de carga en la rama tiosemicarbazona.⁸ También cabe destacar la aparición de una banda en forma de hombro a 373 nm debida a la coordinación del ligando al ión Mn(II).

En los perfiles de las valoraciones obtenidos para las longitudes de onda 330 y 373 nm, se observa un cambio brusco en la pendiente tras la adición del primer equivalente de sal metálica, lo que indica la formación de un complejo con una estequiometría metal:ligando 1:1, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]\cdot(\text{OTf})_2$. Debido a la falta de curvatura en los puntos de equivalencia de la valoración, no ha sido posible calcular la constante de estabilidad del equilibrio, que puede ser estimada como $>10^6$.⁹

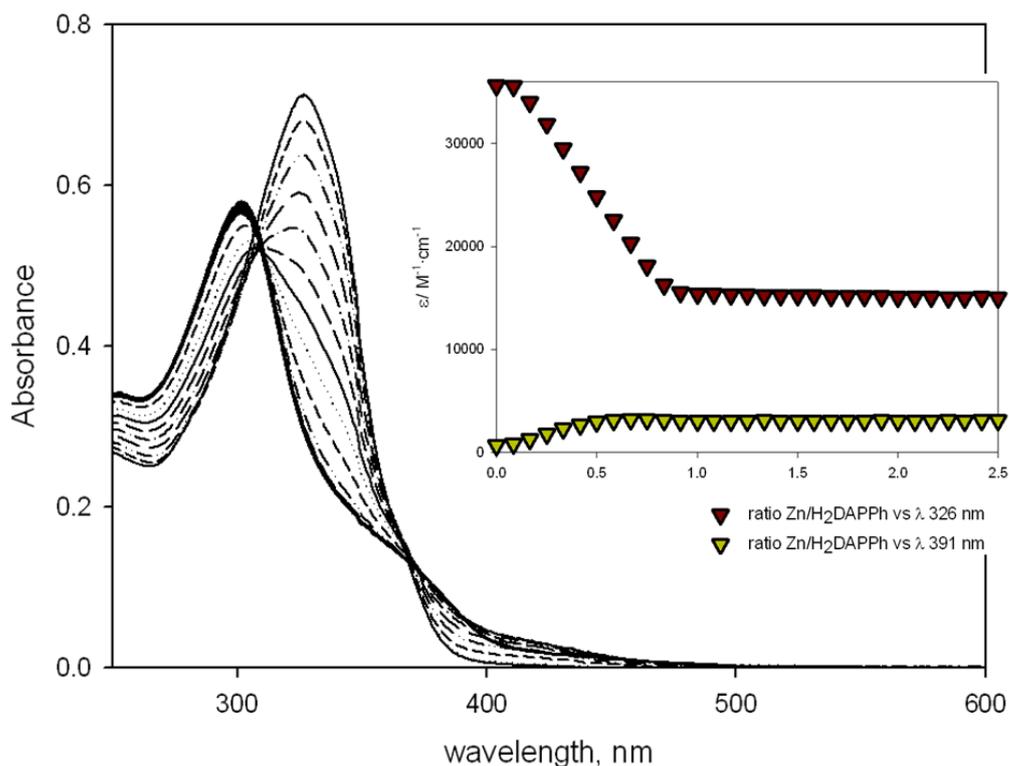


Figura 9-13. Valoración de H_2DAPPh con $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ en CH_3CN .

En la familia de espectros obtenidos de la valoración de una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M del receptor H_2DAPPh con otra $1 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ en CH_3CN (Figura 9-13), se observa

9 V. Amendola, M. Biocchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, E. Monzani, M. J. Rodríguez-Doutón, C. Spadini, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4808.

que la banda de transferencia de carga del receptor experimenta un desplazamiento hacia el azul debido a la formación de la banda LMTC (*ligand to metal transfer charge*) a 310 nm, así como la aparición de una nueva banda en forma de hombro a 360 nm, debido la coordinación del receptor al centro metálico.⁸

A partir de los datos obtenidos de los perfiles de la valoración a 300 y 391 nm, se llega a la conclusión de que se ha formado el complejo $[Zn(H_2DAPPh)] \cdot (OTf)_2$, con una estequiometría metal:ligando 1:1 (Figura 9-13). Se observa además que tras la adición del primer equivalente de sal metálica tiene lugar un cambio brusco en la pendiente. Sin embargo, al igual que ocurría con el derivado de manganeso, la falta de curvatura en el punto de equivalencia nos ha impedido calcular la constante de estabilidad para este equilibrio, que sólo puede ser estimada como $>10^6$.⁹

9.3.2. Estudio de los complejos $[M(H_2DAPPh)]^{2+}$ {M= Mn(II), Zn(II)} como receptores de aniones

Una vez determinada la estequiometría de los complejos metálicos formados, se ha llevado a cabo el estudio de su capacidad receptora frente a diferentes aniones.

Las valoraciones de los receptores metálicos se realizaron utilizando disoluciones $2 \cdot 10^{-5}$ M de los complejos $[M(H_2DAPPh)]^{2+}$ [M= Mn(II) y Zn(II)], a las que se le añadieron disoluciones de sales $[Bu_4N]X$ ($X = CH_3CO_2^-, F^-, NO_2^-, NO_3^-, HSO_4^-$ y $H_2PO_4^-$) y $[BnBu_3N]Cl$. Las concentraciones de las disoluciones de sustrato utilizadas varían entre $1 \cdot 10^{-3}$ y $1 \cdot 10^{-2}$ M, dependiendo de las propiedades básicas de cada anión.

Al igual que con el receptor H_2DAPPh , llevaremos a cabo una valoración preliminar de los complejos $[M(H_2DAPPh)]^{2+}$ (M= Mn^{2+} , Zn^{2+}) en CH_3CN y de $[Mn(H_2DAPPh)]^{2+}$ en $CHCl_3$ con la *Esponja de Protones* (PS) (N^1 , N^1 , N^8 , N^8 -tetrametilnaftaleno-1,8-diamina) (Esquema 9-2).³

9.3.2.1. Receptor $[Mn(H_2DAPPh)]^{2+}$

9.3.2.1.1. Valoraciones con la esponja de protones (PS)

La familia de espectros obtenidos de la valoración del receptor $[Mn(H_2DAPPh)]^{2+}$ con una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de la base PS, tanto en $CHCl_3$ como en CH_3CN (Figura 9-14), muestran la aparición de una nueva banda a 440 nm (coloración amarilla de la disolución) debida a la conjugación π de la carga del receptor tras la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos (Figura 9-14, Esquema 9-3). Se observa a su vez el desplazamiento de la banda LMTC hacia el rojo (de 310 a 350 nm), debido a la inversión de la deslocalización electrónica que tiene lugar tras la formación del complejo receptor.

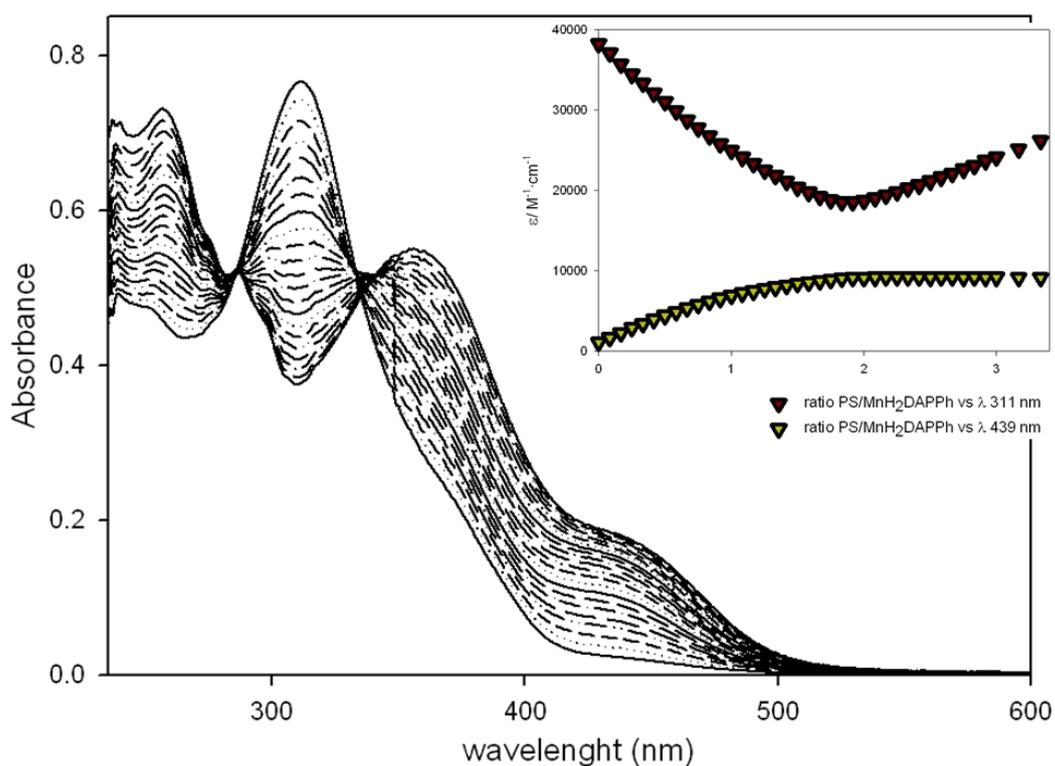
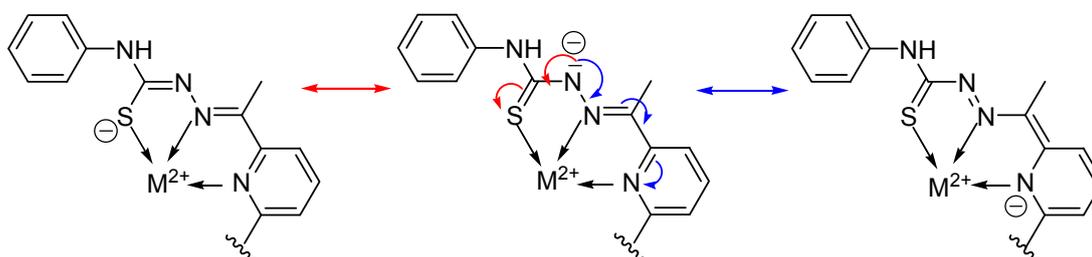


Figura 9-14. Valoración de $[Mn(H_2DAPPh)]^{2+}$ con la base PS en $CHCl_3$.



Esquema 9-3. Conjugación π de la densidad electrónica tras la desprotonación del receptor.

9.3.2.1.2. Valoraciones con disoluciones de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- y NO_2^-)

En las valoraciones realizadas con disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M de sales de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- y NO_2^-), en CHCl_3 y en CH_3CN , se ha observado un comportamiento diferenciado para cada uno de los sustratos dependiendo del disolvente.

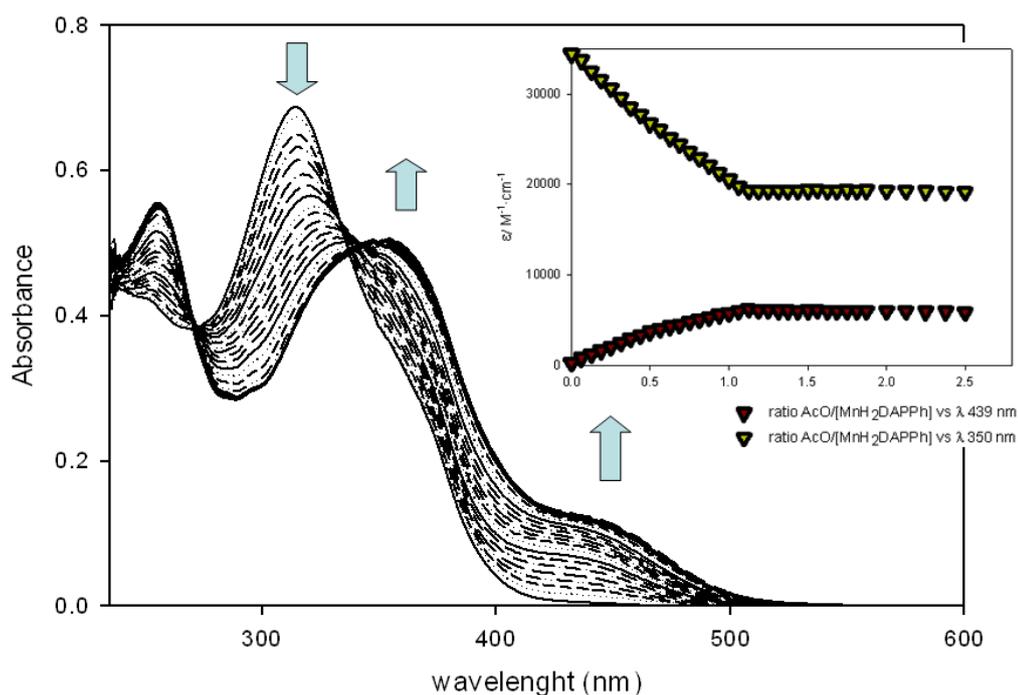


Figura 9-15. Valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CH}_3\text{CO}_2$ en CHCl_3 .

Así, en la valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con una disolución de CH_3CO_2^- en CHCl_3 (Figura 9-15), el punto de equivalencia se alcanza tras la adición de un único equivalente de acetato. Además, se observa un cambio en la pendiente a 0.5 equivalentes.

Esto implica el establecimiento de un primer equilibrio con una estequiometría receptor:sustrato 2:1 ($\log K_{21} = 3.63$ (15)), y de un segundo equilibrio, con una relación 1:1 ($\log K_{11} = 2.26$ (1)). Estos datos sugieren que en el primer equilibrio el anión acetato actúa como bidentado puente entre dos moléculas de receptor, formando un complejo de fórmula $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPh})\cdots\text{CH}_3\text{CO}_2\cdots\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPh})]^{3+}$, mientras que en el segundo equilibrio se forma el complejo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPh})\cdots\text{CH}_3\text{CO}_2]^+$ en el que se transferiría parcialmente un protón al anión acetato.

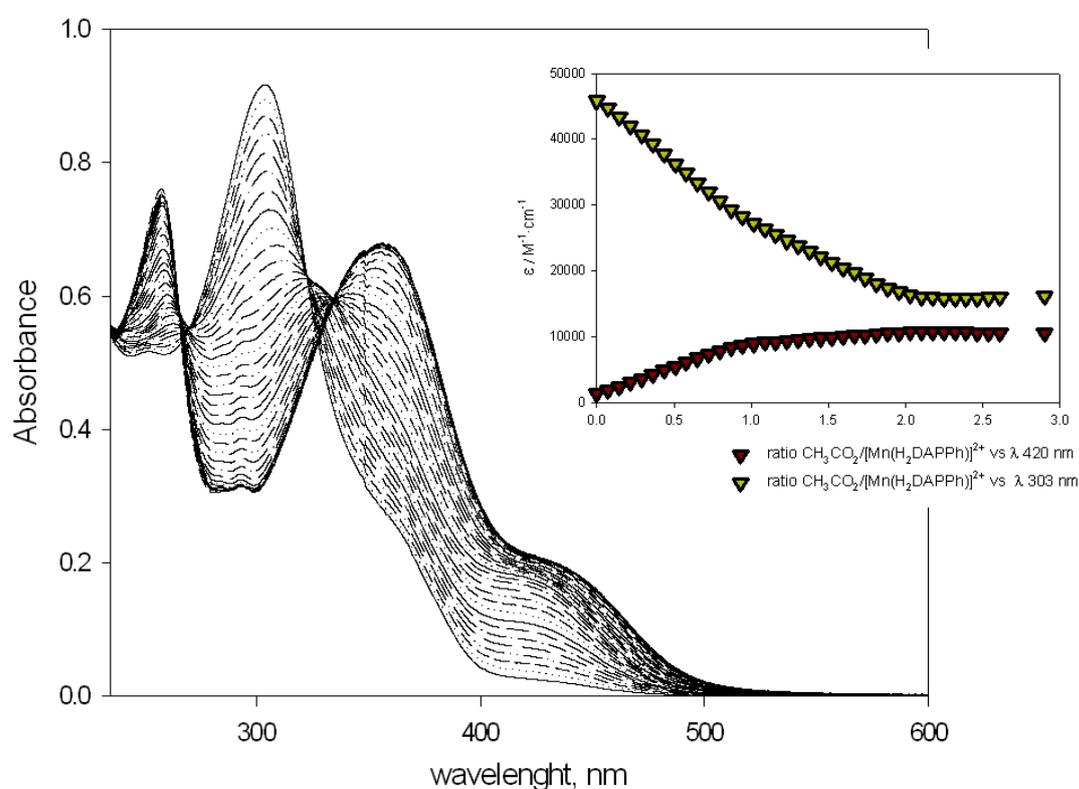


Figura 9-16. Valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CH}_3\text{CO}_2$ en CH_3CN .

En la valoración realizada con CH_3CO_2^- en CH_3CN (Figura 9-16) es posible observar la desprotonación de los dos grupos NH del receptor como se demuestra por la aparición en los espectros de una nueva banda en el intervalo de 400-440 nm, atribuible a la reorganización de carga mediante un mecanismo π -conjugado (Esquema 9-3) que tiene

lugar tras la desprotonación del ligando,^{3-6,10} de modo similar al observado para la *esponja de protones*. Además, en los perfiles de la valoración se observan dos cambios de pendiente, asociados con la desprotonación de los dos protones hidrazídicos.

Una vez más se vuelve a poner de manifiesto la influencia que ejerce el disolvente en las interacciones $\text{H}_2\text{DAPPh}-\text{CH}_3\text{CO}_2^-$. En CHCl_3 se forma un complejo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})\cdots\text{CH}_3\text{CO}_2]^+$, mientras que en CH_3CN tiene lugar la bidesprotonación del receptor.

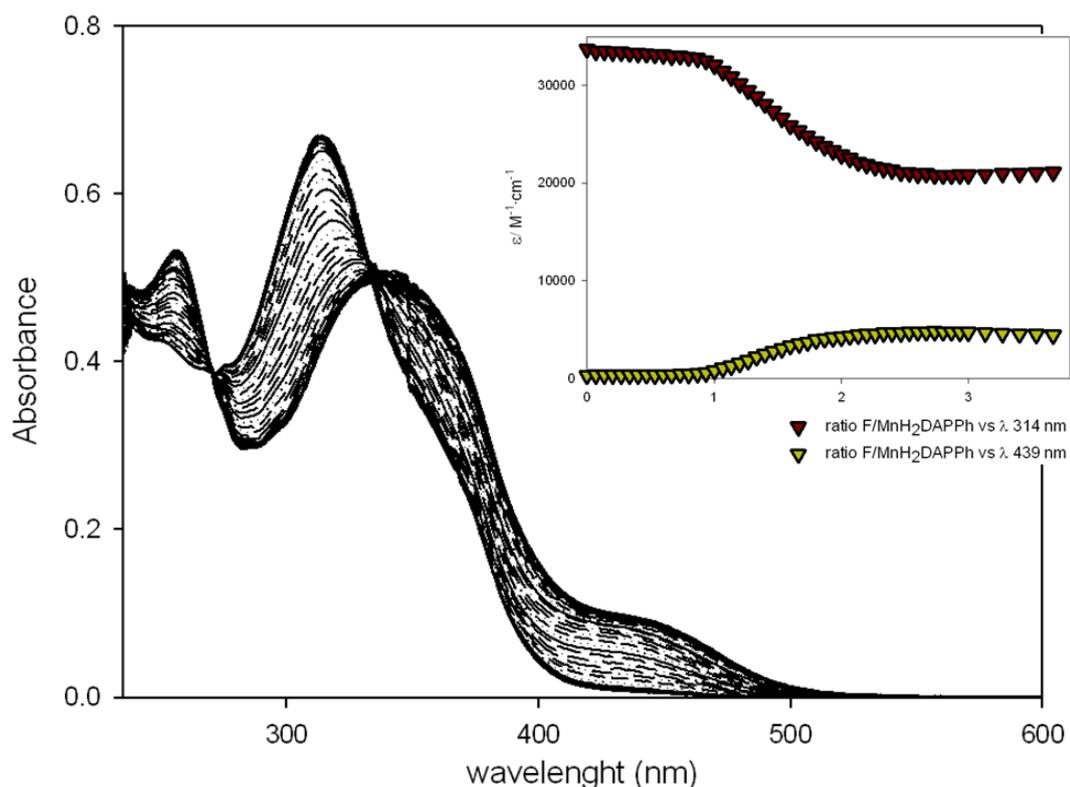


Figura 9-17. Valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ en CHCl_3 .

En el caso del anión fluoruro, también se observa un comportamiento diferente según cual sea el disolvente en el que se lleva a cabo la valoración. En CHCl_3 , la adición del primer equivalente de anión produce un ligero desplazamiento de la banda de transferencia de carga, lo que indica la formación de un débil complejo

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})\cdots\text{F}]^+$ mediante interacción por enlace de hidrógeno (Figura 9-17).⁴ La adición de los siguientes equivalentes de sustrato aniónico producen un desplazamiento hacia el rojo mucho más pronunciado de la banda LMTC, e inducen la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos del complejo por la formación del auto-complejo $[\text{HF}_2]^-$.

En la valoración con fluoruro realizada en CH_3CN (Figura 9-18), la adición del primer equivalente de sustrato da lugar al desplazamiento de la banda de transferencia de carga de 310 a 330 nm, así como a la aparición de una nueva banda a 420 nm, debida a la desprotonación inducida de un protón hidrazídico. Con la adición del segundo equivalente de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ se produce la desprotonación del segundo protón hidrazídico.

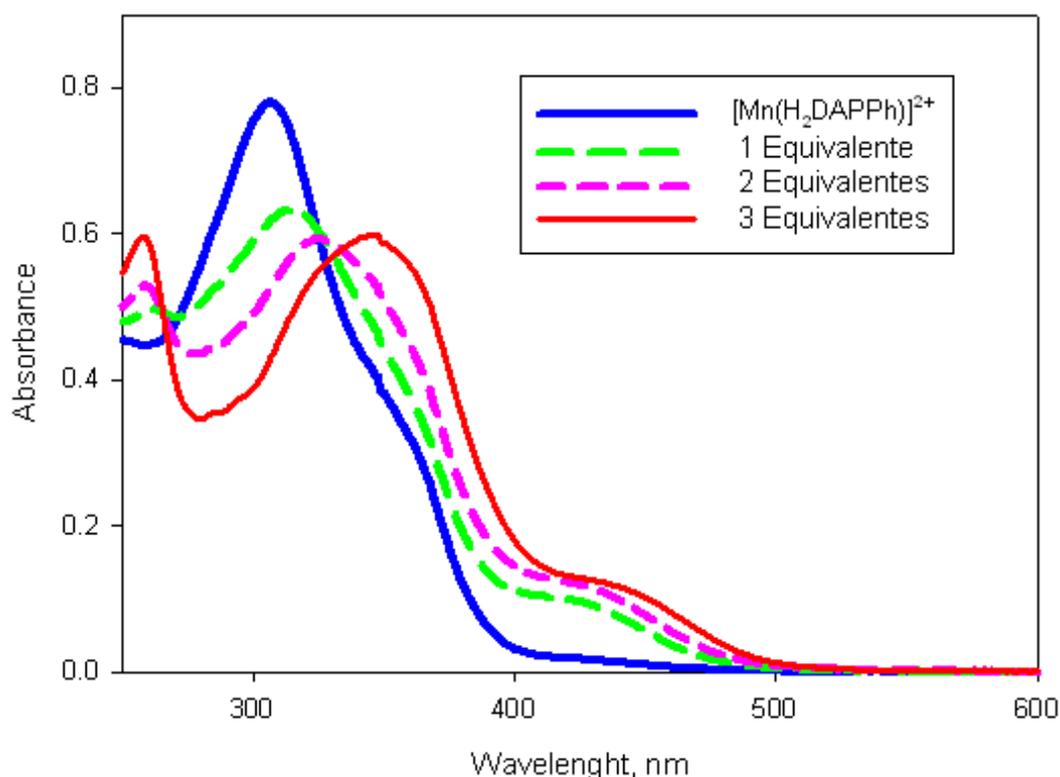


Figura 9-18. Valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ en CH_3CN .

Sin embargo, los perfiles de la valoración revelan la existencia de tres equilibrios. En este tercer equilibrio se observa un notable desplazamiento de estas bandas hacia el rojo, lo que podría ser debido a la formación del complejo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{DAPPh})\cdots\text{F}]^-$ o bien a un

proceso de oxidación del centro metálico dando lugar a la formación del complejo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{DAPPh})\cdots\text{F}]$.

Por último, en las valoraciones realizadas con el anión NO_2^- se observó, en ambos disolventes, un desplazamiento acusado de la banda de transferencia de carga hacia el rojo así como la aparición de la banda típica de conjugación de carga a 400 nm, lo que apunta hacia la bidesprotonación del receptor. Este comportamiento no es el esperado para el anión NO_2^- , al ser éste menos básico que F^- y CH_3CO_2^- . A modo de ejemplo, en la Figura 9-19 se muestra la familia de espectros de la valoración realizada en CH_3CN .

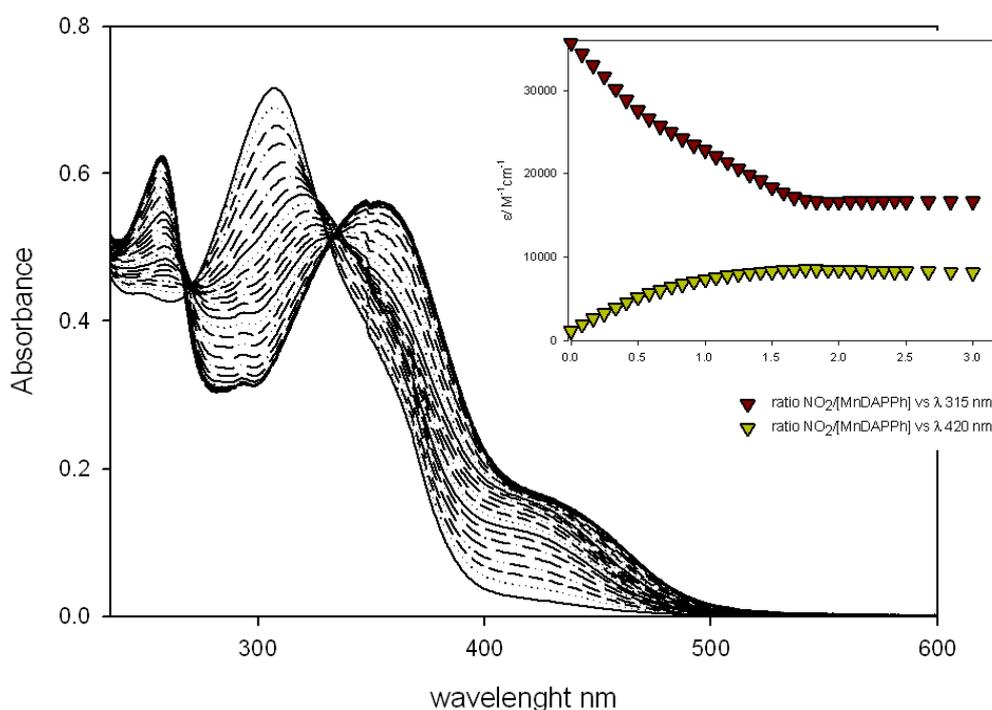


Figura 9-19. Valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{NO}_2$ en CH_3CN .

9.3.2.1.3. Valoraciones con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$ y HSO_4^-)

Las valoraciones del receptor $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con una disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{NO}_3^-$ en CHCl_3 y CH_3CN no mostraron variaciones significativas de las bandas del receptor. Debemos señalar que las valoraciones realizadas con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$ dieron lugar a procesos de descomposición del receptor.

9.3.2.1.4. Valoraciones con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$ y $[\text{BnBu}_3\text{N}]\text{Cl}$

Las valoraciones de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ realizadas con disoluciones de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$ y $[\text{BnBu}_3\text{N}]\text{Cl}$ conducen a distintos resultados en función del disolvente utilizado. En CHCl_3 no se observa ningún tipo de interacción *receptor-sustrato*. En cambio, en CH_3CN tiene lugar un proceso de desmetalación del receptor $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ tras la adición de cuatro equivalentes de sustrato, debido a la mayor estabilidad del anión complejo $[\text{Mn}(\text{X})_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$ y Cl^-) en este disolvente. Este proceso se pone de manifiesto por la aparición de la banda de transferencia de carga del receptor libre H_2DAPPh a 330 nm. A modo de ejemplo, en la Figura 9-20 se muestran los espectros de la valoración con H_2PO_4^- en CH_3CN , indicándose el inicio y el final de la valoración en rojo y en azul, respectivamente.

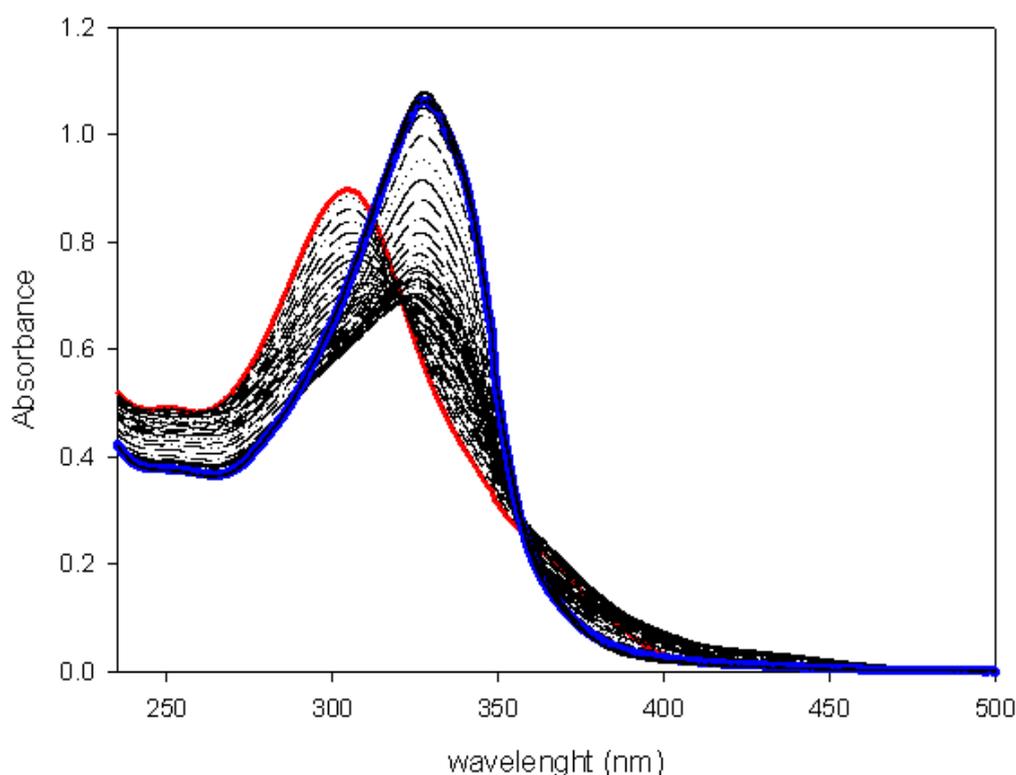


Figura 9-20. Valoración de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$ en CH_3CN .

9.3.2.1.5. Constantes de equilibrio

Las constantes de equilibrio que han podido ser calculadas para las valoraciones del complejo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con disoluciones de las sales $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- , NO_2^- , NO_3^- , HSO_4^- y H_2PO_4^-) y $[\text{BnBu}_3\text{N}]\text{Cl}$ se recogen en la Tabla 9-5.

Anión X ⁻	CHCl ₃		CH ₃ CN	
	Log K ₁	logK ₂	Log K ₁	logK ₂
CH ₃ CO ₂ ⁻	logK ₂₁ =3.63(15), logK ₁₁ =2.26(1)		6.38(1)	5.16(1)
F ⁻	4.334(8)	3.19(3)	>7	>7
NO ₂ ⁻	6.20(3)	6.49(4)	7.00(7)	6.26(11)

Tabla 9-5. Constantes de equilibrio de las valoraciones de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$.

Los valores de estas constantes son, en general, mayores en CH₃CN que en CHCl₃, ya que al ser el CH₃CN un disolvente más polar el establecimiento de interacciones electrostáticas está más favorecido.

Otra conclusión que se puede extraer es que la coordinación al centro metálico da lugar a una fuerte transferencia de carga ligando-metal que aumenta la acidez de los grupos NH hidrazídicos del receptor. Como consecuencia, los valores de las constantes obtenidos para el complejo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ son mayores a los de las valoraciones realizadas para el receptor H₂DAPPh libre.

9.3.2.2. Receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$

9.3.2.2.1. Valoración con la esponja de protones

La familia de espectros obtenidos tras la valoración de una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M del receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de la base PS en CH₃CN (Figura 9-21) muestra la aparición de una nueva banda a 400 nm, que alcanza el punto de equivalencia tras la adición de dos equivalentes de sustrato, lo que sugiere que ha tenido lugar la desprotonación de los dos grupos NH hidrazídicos del receptor (Esquema 9-3).^{3,4} Este hecho se vuelve a poner de manifiesto con un cambio en la coloración de la disolución.

También se observa el desplazamiento de la banda de transferencia de carga ligando-metal de 310 a 350 nm, lo que indica una inversión de la deslocalización electrónica en el sistema, producido tras la coordinación del receptor H₂DAPPh al ión Zn(II).

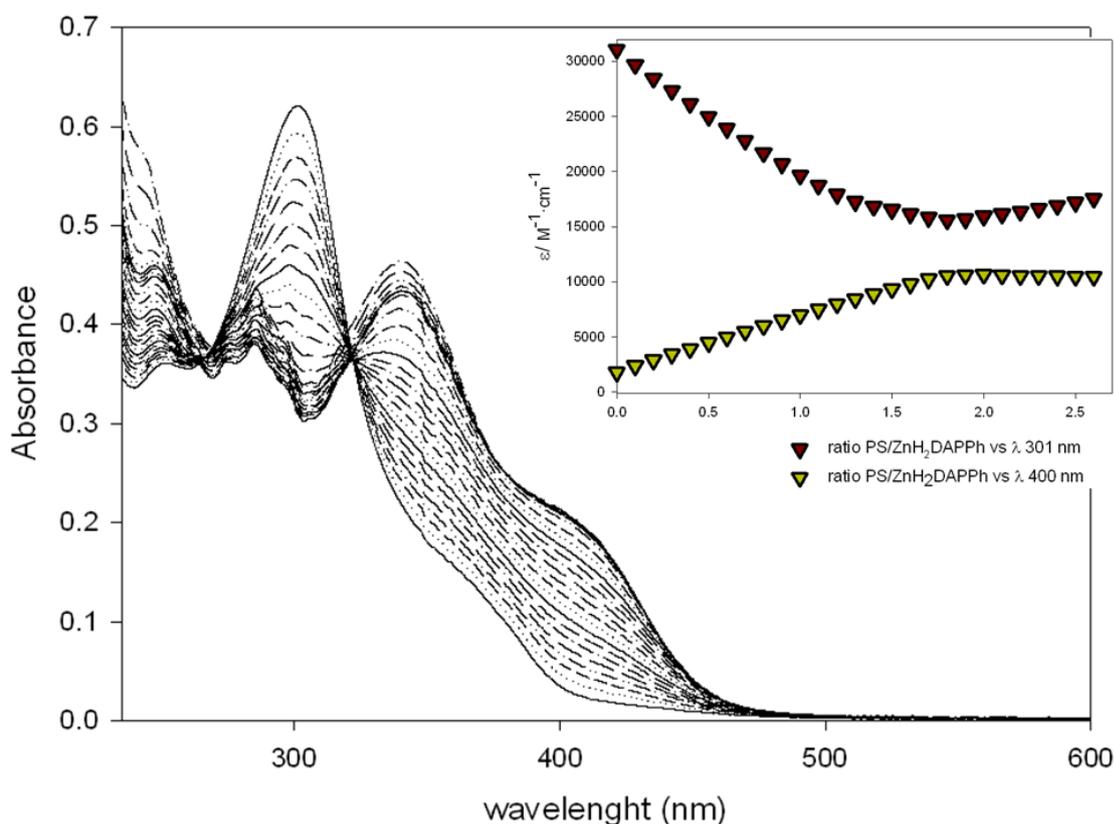


Figura 9-21. Familia de espectros de la valoración de [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ con la base PS.

9.3.2.2.2. Valoraciones con [Bu₄N]X (X= CH₃CO₂⁻, F⁻, NO₃⁻ y NO₂⁻)

Las valoraciones de disoluciones 2·10⁻⁵ M de [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ en CH₃CN con otras 1·10⁻³ M de [Bu₄N]X (X= CH₃CO₂⁻, F⁻, NO₃⁻ y NO₂⁻) dan lugar a procesos de desprotonación de los grupos NH hidrazídicos del complejo.³⁻⁵ Este hecho se demuestra por la aparición de una nueva banda en el intervalo 400-440 nm (disolución amarilla) debida a la reorganización π de la carga electrónica en el receptor tras la desprotonación de los fragmentos NH.

Por tanto, el comportamiento del receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ frente a estos aniones es similar al del derivado de Mn(II), excepto para el caso del anión nitrato. En este caso, el NO_3^- es lo suficientemente básico como para inducir la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos del receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ (Figura 9-22). Debemos recordar que no se llegó a observar ninguna interacción significativa con el receptor $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$. El mayor carácter ácido del catión Zn(II) produce un mayor desplazamiento de la densidad de carga hacia el ión metálico, aumentando a su vez la acidez de los grupos NH del receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ respecto al análogo de manganeso.

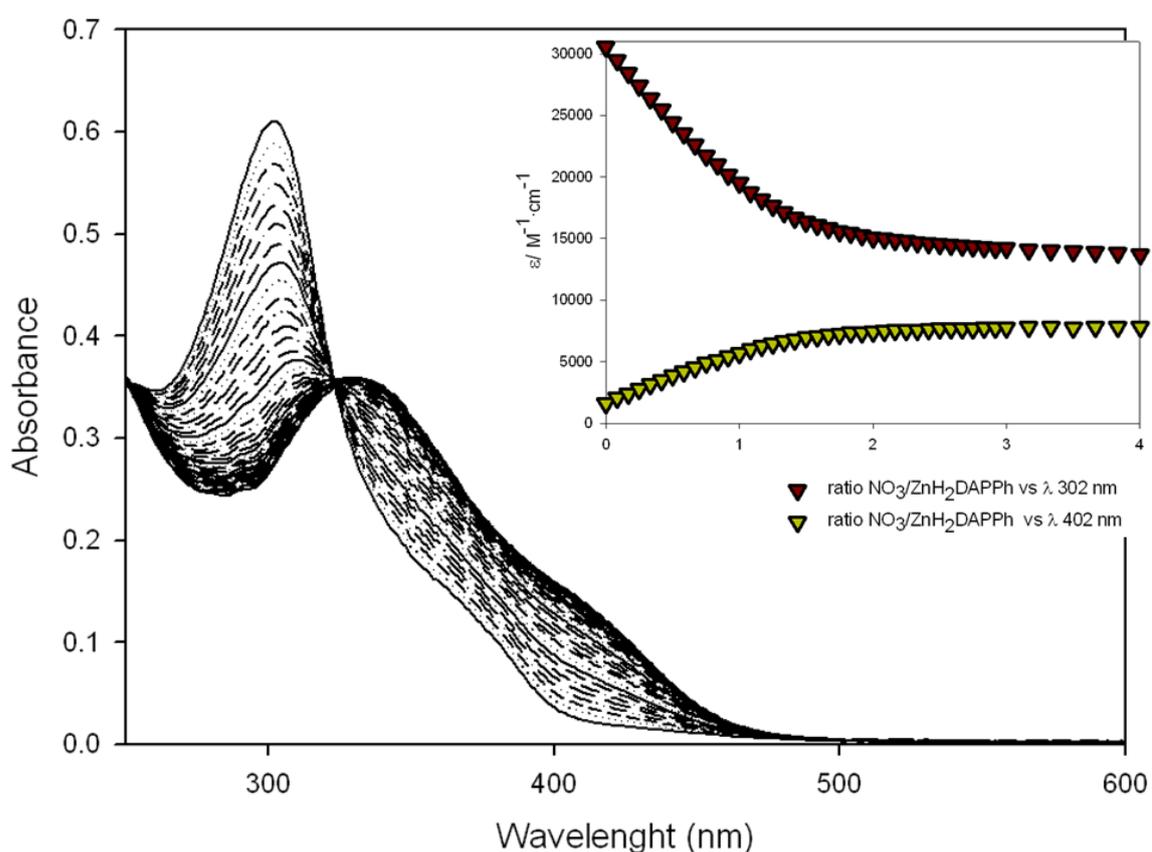


Figura 9-22. Valoración de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{NO}_3$ en CH_3CN .

9.3.2.2.3. Valoración con [Bu₄N]HSO₄

En la familia de espectros UV-vis obtenidos tras la valoración de [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ con una disolución 1·10⁻³ M de [Bu₄N]HSO₄ en CH₃CN, se observa únicamente una disminución de las bandas del receptor por efecto de la dilución.

9.3.2.2.4. Valoraciones con [Bu₄N]H₂PO₄ y [BnBu₃N]Cl

Los resultados obtenidos de las valoraciones del complejo [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ en CH₃CN con disoluciones 1·10⁻³ M de [Bu₄N]H₂PO₄ y [BnBu₃N]Cl ponen de manifiesto que, tras la adición de dos equivalentes de ambos aniones, tiene lugar la desmetalación del receptor. Este hecho se demuestra por la aparición a 326 nm de la banda típica de transferencia de carga tiourea-piridina del receptor H₂DAPPh. Este proceso se comprobará posteriormente mediante RMN de ¹H.

9.3.2.2.5. Constantes de equilibrio

En la Tabla 9-6 se recogen las constantes de equilibrio de las valoraciones de [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ con las disoluciones de las sales de [Bu₄N]X (X= CH₃CO₂⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, HSO₄⁻ y H₂PO₄⁻) y [BnBu₃N]Cl. No se incluyen las constantes de las valoraciones donde no se ha alcanzado el punto de equivalencia, ya que no se han podido calcular.

Los valores de las constantes de las valoraciones con los aniones CH₃CO₂⁻, F⁻ y NO₂⁻ no se han podido calcular puesto que los perfiles de las valoraciones no presentan una curvatura adecuada. En estos casos sólo se ha podido estimar un valor para estas constantes del orden de >10⁶.⁹

Anión X ⁻	Log K ₁	Log K ₂
CH ₃ CO ₂ ⁻	>6	>6
F ⁻	>6	>6
NO ₂ ⁻	>6	>6
NO ₃ ⁻	4.36(3)	1.61(1)

Tabla 9-6. Constantes de equilibrio de las valoraciones del receptor [Zn(H₂DAPPh)]²⁺.

9.3.2.3. Conclusiones de los estudios de reconocimiento de aniones

1) El receptor H₂DAPPh actúa como sensor de los aniones F⁻ y CH₃CO₂⁻ en CHCl₃ y de F⁻, CH₃CO₂⁻ y H₂PO₄⁻ en CH₃CN. En todos los casos, la detección de los diferentes aniones se produce mediante procesos de desprotonación de fragmentos NH.

2) Este comportamiento del receptor H₂DAPPh difiere del observado con el análogo H₂DAPeT, que resultó ser un sensor específico de fluoruro. Esta variación de especificidad es debida a la diferente sustitución terminal de las ramas tiosemicarbazona.

3) Los valores de las constantes de equilibrio son, en general, mayores en CH₃CN que en CHCl₃. Ello es debido a que una mayor polaridad del disolvente favorece el establecimiento de interacciones electrostáticas más fuertes.

4) Las estequiometrías metal:ligando de los complejos derivados de H₂DAPPh obtenidas a partir de las sales M(OTf)₂ [M= Mn(II) y Zn(II)] se han establecido como 1:1.

5) El receptor [Mn(H₂DAPPh)]²⁺ actúa como sensor de los aniones F⁻, CH₃CO₂⁻ y NO₂⁻, mientras que [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ lo es para F⁻, CH₃CO₂⁻, NO₂⁻ y NO₃⁻.

6) Los procesos de reconocimiento de aniones por parte de los receptores [M(H₂DAPPh)]²⁺ [M= Mn(II) y Zn(II)] con los aniones anteriormente indicados, tienen lugar mediante la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos.

7) El hecho de que el anión NO₃⁻ sea capaz de desprotonar los grupos NH hidrazídicos del receptor [Zn(H₂DAPPh)]²⁺ pone de manifiesto su mayor carácter ácido, en comparación con H₂DAPPh y [Mn(H₂DAPPh)]²⁺, que no interaccionaron con este anión.

8) Las valoraciones de los receptores [M(H₂DAPPh)]²⁺ en CH₃CN con los aniones H₂PO₄⁻ y Cl⁻ dan lugar a un proceso de desmetalación del receptor. Este hecho se pone de manifiesto por la aparición de la banda de transferencia de carga del receptor libre H₂DAPPh.

9) Los valores de las constantes de equilibrio para $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ son mayores que para el receptor libre H_2DAPPh , lo que indica una mayor sensibilidad del complejo metálico actuando como receptor.

10) Las constantes de equilibrio para el receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ no se han podido calcular para ninguno de los aniones debido a la falta de curvatura en los puntos de equivalencia, a excepción del anión nitrato.

9.4. Estudio de las interacciones de los receptores H_2DAPPh y $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con aniones mediante RMN de ^1H

Con el fin de recabar mayor información sobre los procesos de interacción *receptor-sustrato* se han llevado a cabo valoraciones RMN de ^1H con los receptores H_2DAPPh y $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$.

9.4.1. Valoraciones de RMN de ^1H de H_2DAPPh con disoluciones de aniones

Los espectros de RMN de ^1H obtenidos tras las valoraciones realizadas con el receptor H_2DAPPh fueron registrados utilizando como disolvente DMSO-d_6 , partiendo de 0.5 mL de disoluciones $8 \cdot 10^{-3}$ M. En las valoraciones se utilizaron disoluciones 0.4 M de las sales $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, F^- , H_2PO_4^- y NO_2^-).

Durante las valoraciones, los protones de los grupos NH hidrazídicos (H_1) experimentan un proceso de desprotonación, mientras que los fragmentos NH tioamídicos (H_2) sufren un proceso de intercambio con moléculas de agua procedentes de la sal de sustrato, impidiendo con ello un seguimiento preciso de su evolución. A modo de ejemplo, en la Figura 9-23 se muestran los espectros de la valoración realizada con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$.

La desprotonación de los grupos hidrazídicos da lugar a un aumento de la densidad electrónica en los anillos aromáticos, como pone de manifiesto el desplazamiento de las

señales de los protones piridínicos (H_3 y H_4) a campo alto, y la del protón H_5 de los grupos fenilo terminales a campo bajo.

En la valoración realizada con la disolución de $[Bu_4N]NO_2$ no se observó ningún tipo de modificación en las señales de los espectros, señalando que no ha tenido lugar ninguna interacción *receptor-sustrato*, lo que está de acuerdo con lo ya observado mediante espectroscopia UV-vis (apartado 9.2.4).

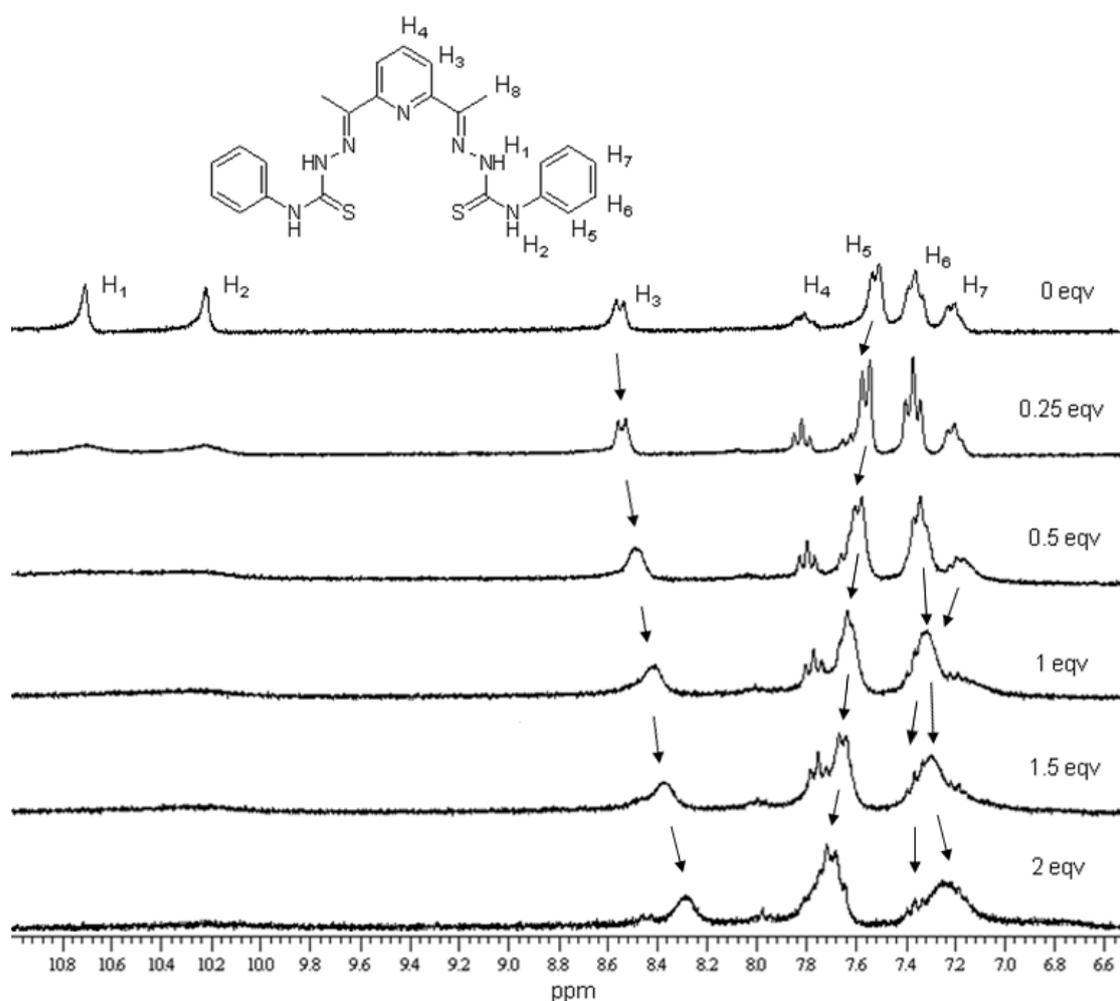


Figura 9-23. Valoración RMN de 1H ($DMSO-d_6$) del ligando H_2DAPPh con el anión F^- .

9.4.2. Valoraciones de RMN de ^1H de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con disoluciones de aniones

Los espectros de RMN de ^1H del complejo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ fueron registrados utilizando como disolvente CD_3CN , partiendo de 0.5 mL de una disolución $6.5 \cdot 10^{-3}$ M de complejo. En las valoraciones se utilizaron disoluciones 0.4 M de las sales de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}^-$, CH_3CO_2^- , H_2PO_4^- , NO_2^-).

Al igual que se observaba para H_2DAPPh , las señales de los protones de los grupos NH hidrazídicos (H_1) experimentan un proceso de desprotonación, mientras que los protones tioamídicos (H_2) se intercambian con moléculas de agua presentes en las sales de sustrato, lo que no permite seguir su evolución durante las valoraciones.

Las señales aromáticas del receptor experimentan un gran desplazamiento, como consecuencia de la reorganización de carga que tiene lugar tras producirse la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos con la adición de sustrato. Se observa, además, un desdoblamiento de las señales, lo que podría ser debido a la formación de un equilibrio entre receptor metálico protonado/desprotonado. Este hecho se aprecia claramente si nos centramos en la señal del protón H_4 piridínico. La intensidad de la señal de este protón disminuye con la adición de sustrato, mientras que a campo alto se observa la aparición de una nueva señal H_4 , atribuible al receptor desprotonado. Tras la adición del segundo equivalente únicamente están presentes las señales correspondientes al complejo desprotonado.¹¹

La desprotonación de los grupos hidrazídicos vuelve a dar lugar a un aumento de la densidad electrónica en los anillos aromáticos, como pone de manifiesto el desplazamiento a campo alto de las señales de los protones piridínicos (H_3 y H_4). Por la misma razón, las señales de los grupos fenilo terminales (H_6 y H_7) se desplazan a campo alto, mientras que la correspondiente a H_5 se desplaza a campo bajo debido a un efecto electrostático de polarización espacial.⁵

11 R. Pedrido Castiñeiras. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. 2002.

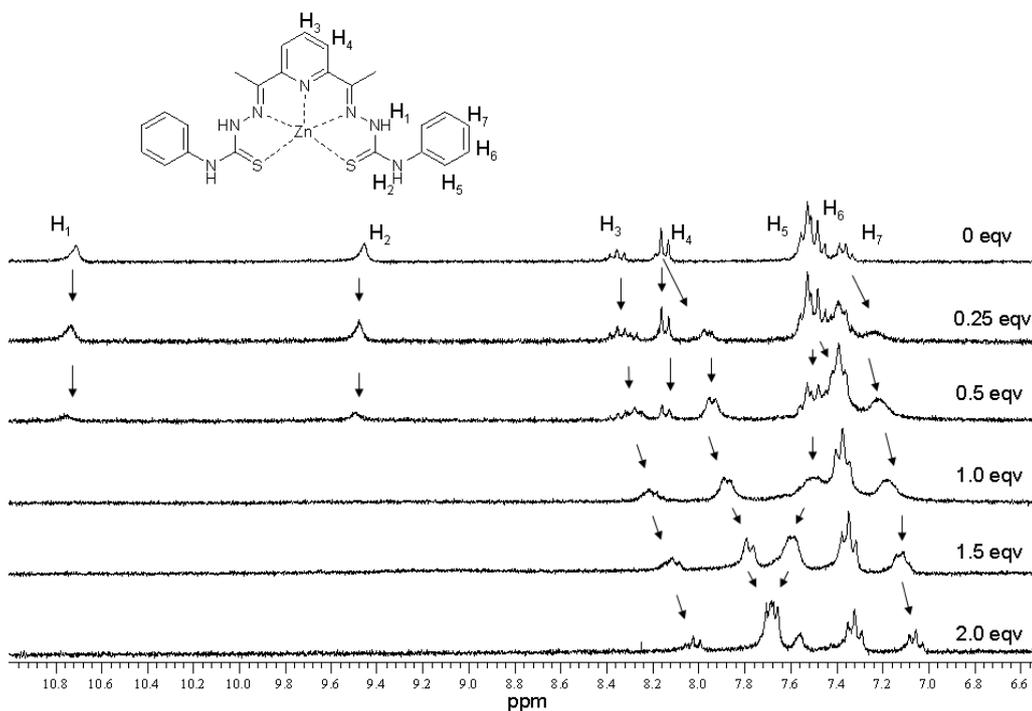


Figura 9-24. Valoración RMN de ^1H (CD_3CN) de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$.

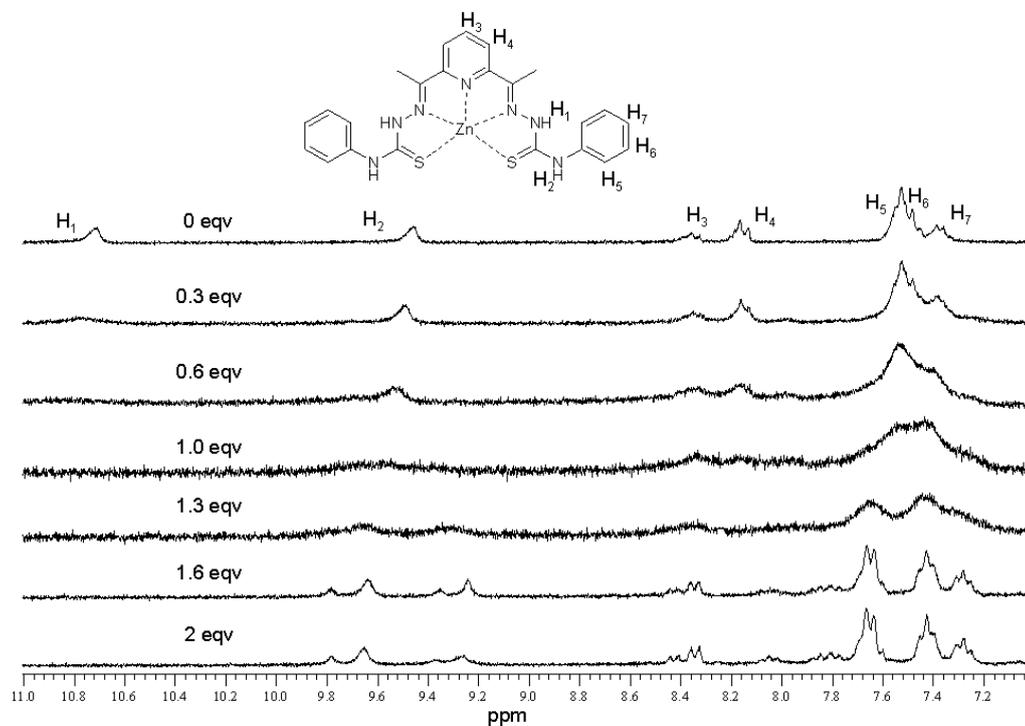


Figura 9-25. Valoración RMN de ^1H (CD_3CN) de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$.

En la Figura 9-24 se muestra, a modo de ejemplo, la valoración llevada a cabo con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$. En las valoraciones realizadas con las disoluciones de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, NO_2^-) se obtienen resultados muy similares.

En el caso de la valoración realizada con una disolución 0.4 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$, el receptor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ parece experimentar un proceso de desmetalación (Figura 9-25). Estos resultados son coherentes con lo observado en las valoraciones de UV-vis (ver apartado **9.3.2.2.4**).

Debemos por tanto concluir, que los estudios de RMN de ^1H realizados con los receptores H_2DAPPh y $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{DAPPh})]^{2+}$ corroboran los resultados encontrados utilizando espectroscopia UV-vis.

10. Conclusions

A) Coordination chemistry of thiosemicarbazone ligands

1) Eleven thiosemicarbazone ligands derived from 4-*N*-R-thiosemicarbazone were synthesised: two *monothiosemicarbazones* [N₂S] (HPcR, R=Me, Ph) containing a pyridine head; seven *bisthiosemicarbazones* [N₂S₂], four derived from 1,3-diacetylbenzene (H₂DABR, R= Me, Ph, PhOMe, PhN) and three from 1,4-diacetylbenzene (H₂pDABR, R=Me, Et, Ph); and one *tristhiosemicarbazone* [N₃S₃] obtained from 1,3,5-triacetylbenzene (H₃TABMe). All of them were isolated with high yield and purity.

2) The crystal structures of the ligands H₂DABMe, H₂pDABMe, H₂pDABEt and H₃TABMe were determined. The structure of these ligands is mainly determined by the establishment of intra- and intermolecular hydrogen bonds. The ligand strands adopt an *E* conformation about the imine bonds and an *anti* disposition, except in the case of the ligand H₃TABMe, in which two of the arms are disposed in an *anti* conformation, whereas the other one adopts a *syn* configuration.

3) The neutral complexes of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I)/Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) and Pb(II) were synthesized by means of an electrochemical method. They were characterized using both solid and solution techniques.

4) The complexes obtained from the tridentate [N₂S] ligands HPcR showed a ML₂ stoichiometry for the divalent metal ions, whereas those Cu(I) and Ag(I) derivatives had a ML stoichiometry.

5) The crystal structures [Mn(PcMe)₂]·H₂O, [Co(PcMe)₂], [Ni(PcMe)₂]·H₂O, [Mn(PcPh)₂]·CHCl₃, [Zn(PcPh)₂]·CH₃CN and [Cd(PcPh)₂]·CH₃CN revealed that the environment around the metal atoms are distorted octahedral, with both ligand molecules

acting as tridentate $[N_2S]$ and monoanionic. The disposition of these ligands results in the formation of *mer* isomers.

6) The crystal structure of the complex $[Pb(PcMe)_2]$ showed that the lead atom is hexacoordinated $[PbN_4S_2]$, with the six coordination sites occupied by two units of the tridentate deprotonated ligand, giving rise to a very distorted octahedral polyhedron. The presence of a void in the coordination sphere of the lead atom in this complex is in agreement with a *hemidirected* structure, being indicative of the lead lone pair acting as stereochemically active.

7) A comparative analysis was performed for the crystal structures of different metal complexes derived from *monothiosemicarbazone* ligands. This study reveals that the synthetic procedure does not affect to the structure of the complexes formed. Besides, a polynuclear structure for the Ag(I) and Cu(I) complexes can be assumed.

8) The tetradentate $[N_2S_2]$ ligands H_2DABR afforded M_2L_2 stoichiometries in the case of divalent metal ions. The existence of two $[NS]$ domains separated by a rigid spacer makes necessary the coordination of a second molecule of ligand to the metal centres. In the cases of Ag(I) and Cu(I) the stoichiometries achieved were $[M_2L]_n$, while for the Cu(II) ion the complex obtained was $[Cu_2L'(OH)]$, where L' is the ligand resulting from a hydroxylation process.

9) The crystal structures $[Zn(DABMe)_2]$, $[Zn_2(DABPh)_2] \cdot 2CHCl_3$, $[Zn_2(DABPhOMe)_2]$, $[Zn_2(DABPhN)_2] \cdot 5(CH_3)_2CO$, $[Co_2(DABMe)_2]$ and $[Co_2(DABPhOMe)_2]$ are dinuclear M(II) mesocate complexes, formed by two dianionic $(L)^{2-}$ bridging ligands that tetrahedrally coordinate both metal centres. Two pairs of imine–thiolate donor atoms from two ligand molecules are bound to each metal centre. The crystal cell of the complex $[Zn_2(DABPhN)_2] \cdot 5(CH_3)_2CO$ exhibits two conformational isomers.

10) The single-crystal diffraction analysis of the complexes $[Cd_2(DABMe)_2] \cdot 2DMSO$ and $[Cd_2(DABPh)_2] \cdot 0.5CH_3CN$ revealed that these complexes are

cadmium(II) double stranded dihelicates. These neutral compounds are constructed by two bideprotonated ligand units (L)²⁻ helicoidally arranged around two cadmium atoms. The crystal packing of the complex [Cd₂(DABMe)₂] \cdot 2DMSO featured a grid disposition of the molecules. The crystal cell of [Cd₂(DABPh)₂] \cdot 0.5CH₃CN showed the assembly of two enantiomers into dihelicate pairs, these pairs being further connected into infinite linear chains. This represents an example of hierarchical assembly.

11) The crystal structure of [Ag₂(H₂DABMe)₂](SO₄) \cdot H₂O showed that this is a dinuclear *bishelical* Ag(I) complex, with a distorted trigonal [NS₂] coordination geometry around the metal centres. The presence of a sulphate anion, not arising from any of the starter reagents, points to a desulfuration process experienced by the complex Ag₄(DABMe)₂ during the crystallization. A mechanism for this process was proposed.

12) The crystal structure of [Cu₆^I(DABMe)₃] \cdot 2CH₃CN comprises six Cu^I ions, three doubly anionic ligands and two solvating molecules of acetonitrile, and can be described as a neutral triple-stranded hexanuclear copper(I) cluster helicate. Two of the thiosemicarbazone units are bound to the Cu₆ central core in a non-helical box-type fashion, with the third strand intertwining them and thus giving rise to the helical structure. To the best of our knowledge, this is the first example of a hexanuclear cluster helicate.

13) The copper(I) cluster helicate [Cu₆^I(DABMe)₃] \cdot 2CH₃CN is capable, in the presence of O₂, of hydroxylating the arene linker of its supporting ligand strands, giving place to the Cu(II) complex [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)]. Mechanistic and kinetic studies were performed for this reaction. The kinetic studies show values of $\Delta H^\ddagger = -70$ KJ/mol, similar to those mediated by the tyrosinase enzymes.

14) The single-crystal diffraction analysis of the complex [Cu₂^{II}(DABMe')(OH)] showed that it consists of a Cu(II) dinuclear complex in which the original ligand has experienced a hydroxylation process in the central carbon atom of the benzene spacer, giving rise to a new hydroxylated ligand H₃DABMe' coordinated to the metal centres.

Each of the two copper ions of the complex is coordinated to an imine nitrogen atom and a sulfur atom from the triple deprotonated ligand (DABMe')³⁻. Moreover, the phenolate oxygen atom arising from the hydroxylation process and one hydroxyl group act as μ_2 -bridges between the metal centres. Thus, the coordination geometry of each copper(II) ion can be described as distorted square planar. Besides, the presence of intermolecular weak contacts between two neighbouring complex units leads to a Cu₄ cluster. The magnetic investigation of this complex showed a strong antiferromagnetic behaviour.

15) The diversity of structures obtained with the ligand H₂DABMe (mesocates with Co(II) and Zn(II), dihelicates with Cd(II) and Ag(I), a cluster helicate with Cu(I) and a μ - η^2 : η^2 hydroxo-phenoxo dinuclear complex with Cu(II)) indicated that the metal ion nature plays a crucial role in the self-assembly of the different architectures.

16) Tetradentate [N₂S₂] ligands H₂pDABR originated metal:ligand stoichiometries 1:1 in the case of divalent metal ions. For Ag(I) the stoichiometry achieved was M₂L.

17) Crystallization of complexes from the series of ligands H₂pDABR was not possible. For that reason we dare to make a proposal for the structure of M(II) complexes. Our proposal consists of a M₃L₃ circular helicate in which the environment around the metal centres should be described as distorted tetrahedral where two pairs of imine-thiolate donor atoms from two ligand molecules coordinate each metal centre. Other possible M₂L₂ structures (mesocate and dihelicate) were discarded due to the great torsion showed by the bonding angles.

18) The hexadentate [N₃S₃] ligand H₃TABMe gave rise to M₂(HTABMe)₂ stoichiometries in the case of divalent metal ions. For Ag(I) the stoichiometry achieved was Ag₄(HTABMe)₂. A complex with formula [Cu₂(HL')(OH)], where L' is the hydroxylated ligand, was obtained for Cu(II).

19) The crystal structure of [Zn₂(HTABMe)₂] was determined. This complex is a dinuclear Zn(II) mesocate formed by two dianionic (HTABMe)²⁻ bridging ligands that tetrahedrally coordinate both metal centres with distorted geometries. Two pairs of imine-

thiolate donor atoms from two ligand molecules coordinate each metal centre. In this complex one of the thiosemicarbazone arms does not participate in the coordination to the metal centres. Therefore, this complex could be used as a building block for the formation of higher nuclearity complexes, both homo- and heteronuclear.

20) The tridentate $[N_2S]$ thiosemicarbazone ligands were able to form stable complexes $[N_4S_2M]$ with Mn(II) and Fe(II) ions, whereas $[N_2S_2]$ bithiosemicarbazone ligands did not stabilize these metal centres. None of the thiosemicarbazone ligands introduced in this Thesis were able to stabilise Sn(II).

B) Multinuclear NMR studies

1) The results obtained by multinuclear NMR of nucleus ^{109}Ag , ^{113}Cd and ^{207}Pb showed that the introduction of shielding atoms (O>N>S>P), in the coordination sphere of the metal ion, give rise to a shift of the NMR signal to high field.

2) An increment of the coordination index give place to the shielding of the metal centre, with the exception of the nucleus ^{109}Ag .

3) The tetranuclear Ag(I) complexes derived from the bithiosemicarbazones $H_2\text{DABR}$ and the trithiosemicarbazone $H_3\text{TABMe}$ have similar values on their ^{109}Ag chemical shifts (983.4 - 959.1 ppm). These values point to a $[NS_2]$ environment for each Ag(I) ion, and a cluster helicate structure for these complexes.

4) Seven complexes were studied through ^{113}Cd NMR. Shifts in the range 525-560 ppm could be assigned to tetrahedral $[N_2S_2]$ environments. In the case of the complexes $\text{Cd}(\text{PcMe})_2$ and $\text{Cd}(\text{PcPh})_2$, with shifts 410.2 and 405.8 ppm respectively, an octahedral kernel $[N_4S_2]$ is proposed. The signal of the complex $\text{Cd}_2(\text{HTABMe})_2$ appears too shifted to high field for a $[N_2S_2]$ donor system, as it could be expected attending to the coordination chemistry of the ligand $H_3\text{TABMe}$. The value of the signal at 372.6 ppm is in agreement with a $[N_2S_2(O_2)]$ environment, with two molecules of solvent taking part in the coordination polyhedron of the cadmium atom.

5) The signals for the Pb(II) thiosemicarbazone complexes are in the range (-207.4) –(-319.0 ppm) and point to different coordination kernels around the metal centres. The highest field value corresponds to an octahedral $[N_4S_2]$ environment for the complex $Pb(PcPh)_2 \cdot 3H_2O$, similar to those found for the methyl and ethyl analogous complexes in the solid state. The signal of the complex $Pb_2(DABPh)_2 \cdot 4H_2O$ (-207.4 ppm) could be assigned to a $[N_2S_2]$ coordination kernel. The values of $Pb_2(DABPhOMe)_2 \cdot 4.5H_2O$ and $Pb_2(DABPhN)_2 \cdot 4H_2O$ are shifted to lower field than the expected value for a $[N_2S_2]$ kernel. This fact is in agreement with the existence of solvent molecules in the coordination sphere of the lead atom.

C) Study of thiosemicarbazone systems as anion sensors

1) The pentadentate thiosemicarbazone ligand H_2DAPPh was chosen to carry out anion sensing studies.

2) The studies about the capability of the receptor H_2DAPPh as anion sensor were performed employing solutions of the anion salts $[Bu_4N]X$ ($X = CH_3CO_2^-$, F^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- and NO_2^-) and solvents of different polarity (CH_3CN and $CHCl_3$) by means of UV-vis spectroscopy. The receptor H_2DAPPh behaved as sensor for $CH_3CO_2^-$ and F^- in CH_3Cl and F^- , $CH_3CO_2^-$ and $H_2PO_4^-$ in CH_3CN .

3) The titration of the receptor H_2DAPPh with the metal salts $Mn(OTf)_2$ and $Zn(OTf)_2$ reveals the formation of complexes with a metal:ligand stoichiometry 1:1.

4) The capability of the receptors $[M(H_2DAPPh)]^{2+}$ ($M = Mn(II)$, $Zn(II)$) as anion sensors toward solutions of the anion salts $[Bu_4N]X$ ($X = CH_3CO_2^-$, F^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- and NO_2^-) and $[BnBu_3N]Cl$ was studied.

5) The receptor $[Mn(H_2DAPPh)]^{2+}$ behaved as sensor for $CH_3CO_2^-$, F^- , and NO_2^- , whereas $[Zn(H_2DAPPh)]^{2+}$ was able to detect $CH_3CO_2^-$, F^- , NO_2^- and NO_3^- . The interaction with NO_3^- indicates that the sensibility of the receptor $[Zn(H_2DAPPh)]^{2+}$ is higher than that of $[Mn(H_2DAPPh)]^{2+}$.

6) The titration of receptors $[M(H_2DAPPh)]^{2+}$ with $H_2PO_4^-$ and Cl^- anions in CH_3CN gave place to the demetallation of the corresponding receptors.

7) The presence of the metallic centre in the receptor enhances its sensibility, as it is showed by the value of the equilibrium constants.

8) A higher solvent polarity increases the sensibility of the receptor, since electrostatic interactions are favoured.

9) 1H NMR titrations with receptors H_2DAPPh and $[Zn(H_2DAPPh)]^{2+}$ were carried out in order to obtain more information about the receptor-anion interaction. All the results achieved corroborated those observed by the UV-vis technique.

