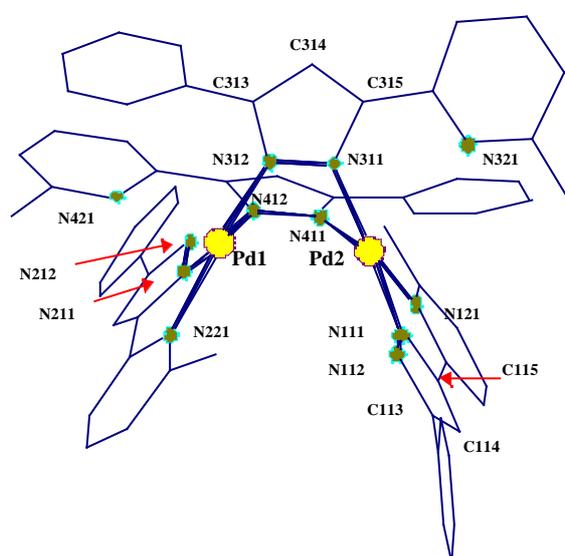




Universitat Autònoma de Barcelona



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS
DE Co(II), Ni(II), Cu(II) Y Pd(II) CON
LIGANDOS PIRAZÓLICOS 3,5-DISUSTITUIDOS**

Arafa CHADGHAN

Tesis Doctoral

Bellaterra (Cerdanyola del Valles), Febrero de 1998

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
قال تعالى:

وما أوتيتم من العلم إلا قليلا



*En el nombre de Dios, el Clementísimo, el
Misericordiosísimo*

Dios dice:

*Por mucho que sepais de
ciencias, sólo es un ínfimo paso
hacia el conocimiento total*



Universitat Autònoma de Barcelona

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS
DE Co(II), Ni(II), Cu(II) Y Pd(II) CON
LIGANDOS PIRAZÓLICOS 3,5-DISUSTITUIDOS**

**Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la
Universidad Autónoma de Barcelona por Arafa CHADGHAN
para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.**

Bellaterra (Cerdanyola del Valles), Febrero de 1998

JOSEFINA PONS PICART, Profesora titular de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona,

CERTIFICA:

Que la presente memoria , titulada “ *Síntesis y Caracterización Estructural de Complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Pd(II) con Ligandos Pirazólicos 3,5-disustituidos*”, ha sido realizada bajo su dirección por Arafa CHADGHAN, Licenciado en Ciencias, sección Química, y constituye su **Tesis Doctoral** para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Para que quede constancia de ello, firma el presente Certificado a Bellaterra (Cerdanyola del Valles), el 30 de Enero de mil novecientos noventa y ocho.

Dra. J. Pons Picart
Departamento de Química
U.A.B.

Por fin...., hoy quedan lejanos los comienzos, las luchas, las reacciones malogradas o no repetitivas, los desánimos frecuentes ante la impotencia de no encontrar respuestas, el caminar a oscuras, las noches de insomnio. Pero también hoy está presente en la imaginación, actualizándose en el presente, el recuerdo de tantos y tantos aspectos positivos y personas conocidas que han hecho de estos momentos la forja de una amistad. Difícilmente se puede expresar, sin faltar a la integridad, el agradecimiento que debo a cada una de ellas. Pero sirvan estas cortas líneas de reconocimiento a esas manos tendidas que han dado seguridad cuando el pie se apoyaba en tierra movediza.

Quiero comenzar expresándome agradecimiento a mi directora de tesis la Dra. Josefina Pons i Picart por aceptarme en su grupo de investigación durante estos cinco años, por su ayuda, apoyo y sus buenos consejos durante la elaboración, así como la valiosa aportación en la corrección de esta tesis.

Al Dr. J.Casabó i Gispert como jefe del proyecto, que ha supuesto un punto de apoyo firme, decidido a llegar al final, a pesar de las dificultades. Además de su constante soporte y sus consejos en momentos difíciles.

A los Dres. Piniella,J.F.; Alvarez,A.; Solans,X. y Font-Bardia,M. por la resolución de las estructuras cristalinas aquí presentadas y que constituyen una parte importante de este trabajo.

Al Dr. Walter,G. (amigo) por la elaboración del programa “éster” y por su constante simpatía, presencia y ayuda a escribir las estructuras cristalinas.

Al Dr. Ramón Yañez por la ayuda y la explicación del funcionamiento de los diferentes programas de ordenador.

Al Dr. Luis Escriche por la ayuda y la explicación del funcionamiento del aparato uv-visible.

Al grupo del Dr. Blanco de la unidad de Q. Analítica y especialmente a Queta por ayudarme a registrar los espectros electrónicos en zona próxima (NIR).

Al grupo de la Dra. Iluminada Gallardo de la unidad de Q. Física y especialmente al Sr. Jordi Puig por permitirme registrar los voltagramas y por su ayuda en la interpretación de los mismos.

A todos los catedráticos, titulares y Dres de la unidad: Pilar, Bayón, Ros, Suades, Sola (compañero de noche), Tere, Juli, siempre dispuestos a ofrecer su ayuda.

A la gente que ha formado parte del grupo de la Fina Pons y en especial a la Dra. Elisenda, a Ricard, Paco,...por su colaboración y compañerismo que en ellos he encontrado y con ellos he convivido. Siempre han estado a mi lado y han puesto la voluntad de crear el buen humor necesario para realizar este trabajo con mayor ilusión.

A mis compañeros de laboratorio, Toni (Chequeten), Mireia y sin olvidar al Dr. Esteve. A la Dra. Consuelo, Toni, Vicenç, Joan (judido).

A los que forman parte de esta unidad y con los que he compartido buenos momentos, Zoraida, Said, Angels, Esteve, Esther, Marta, Nouria, Lourdes, Jose, Jose, Alex, ... sin excepción alguna.

Sin olvidar de dar las gracias a todos los marroquíes que estudian en la Universitat Autònoma de Barcelona; Omar, Souaidi 1,2, Abdelhafid, Mohsin, Rifi, Amrani, Abdelsamad, Khalil, Abderahman, Ahmed... sin excepción alguna. Y sin duda envío desde aquí un gran recuerdo a aquellos amigos íntimos de la carrera El M. Chadghan, A.Boughlala, N.Mchiche, Med. Chedghan, y a todos los profesores con que he estudiado; El hanbali,...etc.

Al Personal de administración y servicios de la unidad de Q. Inorgánica, Isidre, Merce, a los que agradezco su total disponibilidad.

Y tengo el honor hoy de agradecer a “la Agencia Española de Cooperación Internacional” (Instituto de Cooperación con el Mundo Árabe) por la beca que me dió para realizar esta tesis.

En particular, quiero poner como colofón de oro de estas líneas a mi madre Fatima y mis hermanos Najat, Mohamed, Hassan, Hossaen y El-Jader que me han dado la luz de llegar hasta el final.

A todos, y a ti que tienes este libro entre tus manos, gracias.

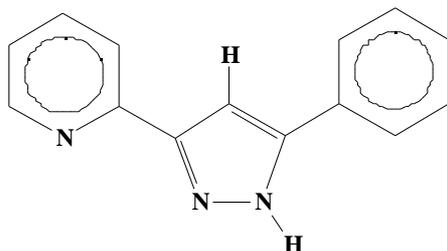




*A mi Madre,
hermanos, hermana
y a toda la familia.*

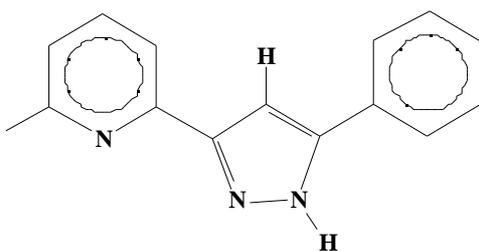
إلى أمي،
إخواني، أختي،
و إلى جميع العائلة.

Abreviaciones



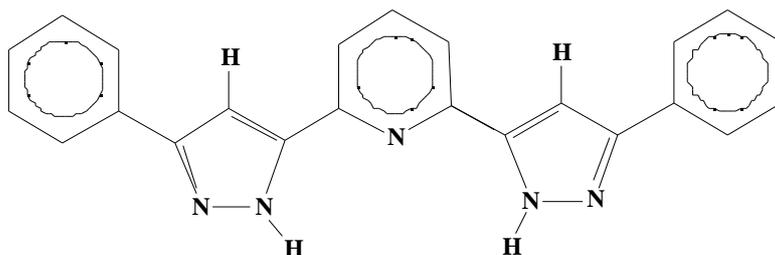
HL⁰

3-fenil-5-(2-piridil)pirazol ($C_{14}H_{11}N_3$)



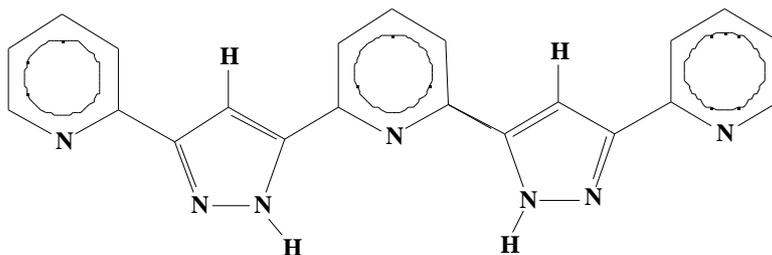
HL¹

3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol ($C_{15}H_{13}N_3$)



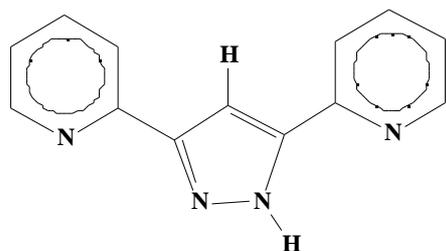
H₂L²

bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol ($C_{23}H_{17}N_5$)



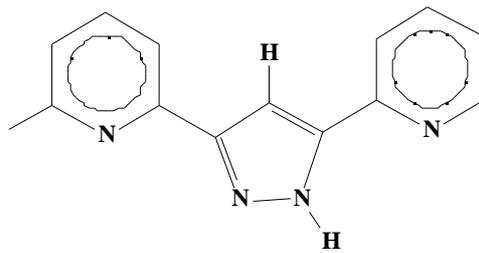
H₂L³

3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil))dipirazol ($C_{21}H_{15}N_7$)



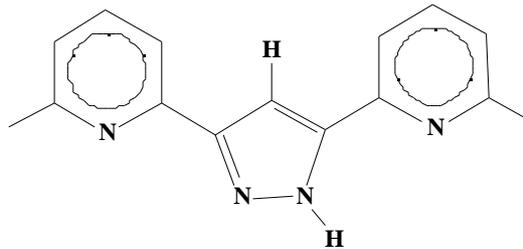
HL⁴

3,5-bis(2-piridil)pirazol ($C_{13}H_{10}N_4$)



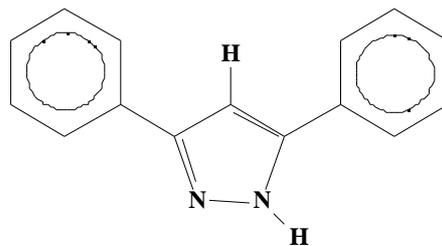
HL⁵

3,5-(6-metil-(2-piridil)-2-piridil)pirazol ($C_{14}H_{12}N_4$)



HL⁶

3,5-bis(6-metil-(2-piridil))pirazol ($C_{15}H_{14}N_4$)



HL⁷

3,5-bisfenilpirazol ($C_{15}H_{12}N_2$)

py: piridina
 bpy: bpiridina
 pz: pirazol
 ph: fenil
 as: asimétrico
 s: simétrico
 ar: aromático
 al: alifático
 h: hombro

a: ancha
 I: intensa
 mI: intensidad media
 bI: baja intensidad
 : vibración de tensión
 ip: deformación en el plano
 oop: deformación fuera del plano
 : vibración de deformación (IR) o
 desplazamiento químico en (RMN)

IR: (Infrarrojo): Absorbancia (en %) en función de la frecuencia (en cm^{-1})

RMN: Intensidad frente a desplazamiento químico (en ppm)

UV-Vis-NIR: Absorbancia en función de la longitud de onda (en nm)

Masas: Intensidad relativa (I/I_0) en función de m/e^+

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO:	1
I.1. Introducción	3
I.2. Objetivos del trabajo	15
I.3. Bibliografía	16
II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS:	19
II.1. Síntesis y caracterización de HL ⁰ (3-fenil-5-(2-piridil)pirazol)	21
1. 1-fenil-3-(2-piridil)-1,3-propanodiona	24
a). Síntesis	24
b). Análisis elemental	24
c). Espectroscopía IR	25
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	26
e). Espectrometría de masas	30
2. 3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (HL ⁰)	31
a). Síntesis	31
b). Análisis elemental	32
c). Espectroscopía IR	32
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	33
e). Espectrometría de masas	37
II.2. Síntesis y caracterización de HL ¹ (3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol)	38
1. Ácido-6-metil-2-picolínico	42
2. 6-metil-2-picolinato de metilo	42
3. 1-fenil-3-(6-metil-(2-piridil))-1,3-propanodiona	42
a). Síntesis	42
b). Análisis elemental	43
c). Espectroscopía IR	43
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	44
e). Espectrometría de masas	47
4. 3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol (HL ¹)	49
a). Síntesis	49
b). Análisis elemental	49
c). Espectroscopía IR	49
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	50
e). Espectrometría de masas	53
II.3. Síntesis y caracterización de H ₂ L ² (bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol)	55
1. Ácido-2,6-picolínico	58
2. 2,6-piridina dicarboxilato de metilo	58
a). Síntesis	58
b). Análisis elemental	58
c). Espectroscopía IR	58
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	59
e). Espectrometría de masas	60
3. bis(1-fenil)-3-(2,6-piridil)-1,3-dipropanodiona	60
a). Síntesis	60
b). Análisis elemental	61
c). Espectroscopía IR	61
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	62

e). Espectrometría de masas	65
4. bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol (H_2L^2)	67
a). Síntesis	67
b). Análisis elemental	67
c). Espectroscopía IR	67
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: 1H -RMN y ^{13}C -RMN	68
e). Espectrometría de masas	70
II.4. Síntesis y caracterización de H_2L^3 (3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil))dipirazol)	73
1. 1-(2,6-piridil)-bis(3-(2-piridil))-1,3-dipropanodiona	76
a). Síntesis	76
b). Análisis elemental	76
c). Espectroscopía IR	76
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: 1H -RMN y ^{13}C -RMN	77
e). Espectrometría de masas	79
2. 3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil))dipirazol (H_2L^3)	82
a). Síntesis	82
b). Análisis elemental	82
c). Espectroscopía IR	82
d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: 1H -RMN y ^{13}C -RMN	83
e). Espectrometría de masas	85
II.5. Bibliografía	87
III. HALUROS:	89
III.1. Síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de HL^0 , HL^1 y Haluros metálicos	91
a). Presentación	91
b). Síntesis general de los complejos	92
III.2. Conductividad de los complejos con haluros	95
a). Introducción	95
b). Experimental	95
- Complejos de cobalto	95
- Complejos de níquel	97
- Complejos de cobre	98
III.3. Espectroscopía IR de los complejos con haluros ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)	99
- Estudio entre $4000-2000\text{ cm}^{-1}$	100
- Estudio entre $2000-700\text{ cm}^{-1}$	102
- Estudio entre $700-400\text{ cm}^{-1}$	103
III.4. Espectroscopía IR en zona baja de los complejos con haluros ($450-100\text{ cm}^{-1}$)	106
- Generalidades	106
- Cobalto	110
- Níquel	111
- Cobre	111
III.5. Estructura cristalina del complejo $[Co(HL^0)_2Cl(H_2O)]Cl \cdot H_2O$	113
III.6. Estructura cristalina del complejo $[Ni(HL^0)_2(H_2O)Cl][Ni(HL^0)_2(H_2O)_2]Cl_3 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$	122
a). catión $[Ni(HL^0)_2(H_2O)Cl]^+ = (A)$	123
a). catión $[Ni(HL^0)_2(H_2O)_2]^{2+} = (B)$	127
c). estudio estructural de la molécula $[AB]Cl_3 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$	131
III.7. Estructura cristalina del complejo $[Ni(HL^1)_2(H_2O)_2]Br_2$	138
III.8. Estructura cristalina del complejo $[Cu_2(CIL^1)_2Cl_2(DMF)_2]$	147
a). Introducción	147
b). Descripción de la estructura $[Cu_2(CIL^1)_2Cl_2(DMF)_2]$	148

III.9. Bibliografía	159
IV. NITRATOS:	161
IV.1. Síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de HL ⁰ , HL ¹ y Nitratos metálicos	163
a). Presentación	163
b). Síntesis general de los complejos	164
IV.2. Conductividad de los complejos con nitratos	165
a). Introducción	165
b). Experimental	166
- Complejos de cobalto	166
- Complejos de níquel	166
- Complejos de cobre	167
IV.3. Espectroscopía IR de los complejos con nitratos (4000-400 cm ⁻¹)	168
- Estudio entre 4000-2500 cm ⁻¹	169
- Estudio entre 2500-1600 cm ⁻¹	170
- Estudio entre 1650-800 cm ⁻¹	174
- Estudio entre 800-400 cm ⁻¹	176
IV.4. Espectroscopía IR en zona baja de los complejos con nitratos (450-100 cm ⁻¹)	176
IV.5. Estructura cristalina del complejo [Cu(HL ⁰)(NO ₃)(H ₂ O) ₂](NO ₃)	181
IV.6. Bibliografía	192
V. ACETATOS:	195
V.1. Síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de HL ⁰ , HL ¹ y Acetatos metálicos	197
a). Presentación	197
b). Síntesis general de los complejos	198
V.2. Conductividad de los complejos con acetatos	200
a). Introducción	200
b). Experimental	201
- Complejos de cobalto	201
- Complejos de níquel	201
- Complejos de cobre	201
V.3. Espectroscopía IR de los complejos con acetatos (4000-400 cm ⁻¹)	202
- Estudio entre 4000-2000 cm ⁻¹	202
- Estudio entre 1650-1350 cm ⁻¹	203
- Estudio entre 1350-400 cm ⁻¹	210
V.4. Espectroscopía IR en zona baja de los complejos con acetatos (450-100 cm ⁻¹)	212
V.5. Estructura cristalina del complejo [Cu(L ⁰) ₂]	214
V.6. Estructura cristalina del complejo [Pd ₂ (L ¹) ₄]	220
V.7. Voltametría cíclica	235
V.8. Bibliografía	239
VI. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA:	241
VI.1. Espectroscopía electrónica UV-Visible e Infrarrojo próximo	243
- Introducción	243
VI.2. Espectros electrónicos de Ni(II)	245
a). Generalidades	245
b). Resultados para los complejos de Ni(II)	250
- En metanol y en dimetilformamida	254
- En sólido	255
VI.3. Espectros electrónicos de Co(II)	258

a). Generalidades	258
b). Resultados para los complejos de Co(II)	262
- En metanol	266
- En acetonitrilo	266
- En sólido	271
VI.4. Espectros electrónicos de Cu(II)	274
a). Generalidades	274
b). Resultados de los complejos de Cu(II)	278
- En sólido	278
- En solución	282
VI.5. Bibliografía	288
VII. RESUMEN PROPUESTAS ESTRUCTURALES Y CONCLUSIONES:	291
VII.1. Discusión de resultados y propuestas estructurales	293
VII.2. Conclusiones	313
VII.3. Bibliografía	315
VIII. PARTE EXPERIMENTAL:	317
VIII.1. Complejos con Haluros	319
a). Síntesis $M(HL)_2X_2 \cdot xH_2O$	319
b). Síntesis $M(HL)X_2 \cdot xH_2O$	329
c). Síntesis $M(HL^0)(OH)X \cdot xH_2O$	335
VIII.2. Complejos con Nitratos	336
a). Síntesis $M(HL)_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	336
b). Síntesis $M(HL)(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	341
VIII.3. Complejos con Acetatos	343
a). Síntesis $M(HL)_2(CH_3OO)_2 \cdot xH_2O$	343
b). Síntesis $M(L)(CH_3COO) \cdot xH_2O$	344
c). Síntesis $M(L)_2 \cdot xH_2O$	346
d). Síntesis $M_2(L)(CH_3COO)_6 \cdot xH_2O$	349
VIII.4. Instrumentación	351
Anexo I. Espectroscopía IR	AI.1-1
Anexo II. Estructuras cristalinas	AII-29