

III
HALUROS

III. 1. Síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de los ligandos HL^0 , HL^1 y Haluros metálicos



a). Presentación:

El trabajo a llevar a cabo en este capítulo, consiste en estudiar el comportamiento de las características físicas y químicas de los compuestos obtenidos a partir de los dos ligandos estudiados anteriormente 3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (HL^0) y 3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil)pirazol (HL^1) con haluros de **Co(II), Ni(II) y Cu(II)**.

Estos ligandos en principio son bidentados, vía (N N) aunque con posibilidades de ser tridentados (N N N) o tetradentados (N N N C) y por tanto permitirían sintetizar compuestos mononucleares, dinucleares y polinucleares [1-11].

En el caso de que el ligando actuara como tetradentado vía (N N N C) sería por ciclometalación, en el que los dos metales tendrían diferentes centros de coordinación uno sería (N N) y otro (N C).

El estudio con los dos ligandos presentados anteriormente se hizo de manera paralela, obteniéndose resultados muy similares.

Variando las relaciones molares metal : ligando y las condiciones de síntesis, se han obtenido una serie de complejos agrupados en la *tabla 1*.

sal metálica	M:HL	complejos	
		HL^0	HL^1
CoCl ₂ . 6H ₂ O	1:1, 2:1	Co(HL ⁰)Cl ₂ . 2H ₂ O	Co(HL ¹)Cl ₂ . H ₂ O
	1:2	Co(HL ⁰) ₂ Cl ₂ . 2H ₂ O [Co(HL⁰)₂Cl(H₂O)]Cl. H₂O	Co(HL ¹) ₂ Cl ₂ .EtOH. 3/2H ₂ O
CoBr ₂ . 6H ₂ O	1:1, 2:1	Co(HL ⁰)(OH)Br. H ₂ O	Co(HL ¹)Br ₂ . 1/2H ₂ O
	1:2	Co(HL ⁰) ₂ Br ₂ . 3H ₂ O	Co(HL ¹) ₂ Br ₂ .EtOH. H ₂ O
NiCl ₂ . 6H ₂ O	1:1, 2:1, 1:2	Ni(HL ⁰) ₂ Cl ₂ . 3H ₂ O [Ni(HL⁰)₂Cl(H₂O)][Ni(HL⁰)₂(H₂O)₂]Cl₃.EtOH. H₂O	Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂ .EtOH. 1/4H ₂ O
	1:1, 2:1, 1:2	Ni(HL ⁰) ₂ Br ₂ . 3H ₂ O	Ni(HL ¹) ₂ Br ₂ .EtOH. 1/2H ₂ O [Ni(HL¹)₂(H₂O)₂]Br₂
CuCl ₂ . 2H ₂ O	1:1, 2:1	Cu(HL ⁰)Cl ₂	Cu(HL ¹)Cl ₂
	1:2	Cu(HL ⁰) ₂ Cl ₂ . 2H ₂ O	Cu(HL ¹) ₂ Cl ₂ .EtOH. H ₂ O [Cu(CIL¹)Cl(DMF)]₂
CuBr ₂	1:1, 2:1	Cu(HL ⁰)Br ₂	Cu(HL ¹)Br ₂
	1:2	Cu(HL ⁰) ₂ Br ₂ . H ₂ O	Cu(HL ¹) ₂ Br ₂ .EtOH

Tabla 1. Esquema de los complejos obtenidos con haluros de Co(II), Ni(II) y Cu(II)

De la observación de esta tabla puede **deducirse**:

1). No hay una diferencia significativa de comportamiento cuando se trabaja con el ligando HL^0 o HL^1 , siendo lo más destacable la diferencia de estequiometría obtenida cuando se utiliza $CoBr_2$.

2). En todos los complejos sintetizados el ligando es neutro, excepto para el compuesto $[Cu(CIL^1)Cl(DMF)]_2$, en el cual es aniónico.

3). En todos los compuestos presentados en este capítulo el ligando actúa como bidentado vía (N N), obteniéndose compuestos mononucleares, a excepción del compuesto $[Cu(CIL^1)Cl(DMF)]_2$ que es dinuclear y el ligando actúa como tridentado vía (N N N).

4). En los compuestos de **Ni(II)** la estequiometría es independiente de la relación M:HL de partida, así como del haluro utilizado.

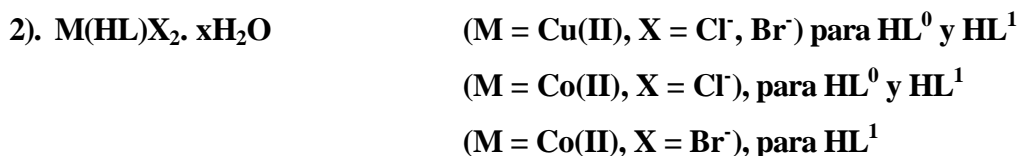
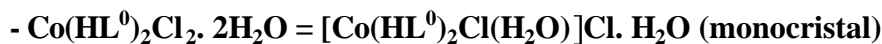
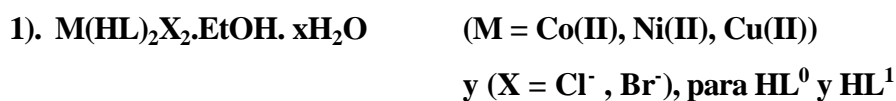
5). Tanto en los compuestos de **Co(II)** como en los de **Cu(II)** la estequiometría depende de la relación M:HL de partida y es independiente del haluro utilizado.

6). En este capítulo se presenta la estructura cristalina del compuesto $[Cu(CIL^1)Cl(DMF)]_2$, en la que es de destacar:

- Ha habido modificación del ligando por halogenación del anillo pirazólico.
- En este complejo el ligando es aniónico y actúa como tridentado vía (N N N).
- El compuesto es dinuclear.

b). Síntesis general de los complejos:

Los compuestos aislados en este caso pueden agruparse según cuatro tipos de estequiometrías diferentes:



1). La obtención de los compuestos de **Co(II)**, **Ni(II)** y **Cu(II)** del tipo **M(HL)₂X₂·xH₂O** (**X = Cl⁻, Br⁻**), sigue la metodología siguiente:

i). Para la obtención de los compuestos de **Cu(II)**, se utiliza como disolvente etanol previamente desoxigenado, adicionando la solución metálica sobre la orgánica.

La relación molar, metal : ligando es **1:2**.

ii). Los complejos de **Ni(II)**, se obtienen tanto a partir de una estequiometría metal : ligando **1:1**, **2:1** como **1:2** en el caso de **HL⁰**, utilizando como medio de reacción agua y etanol (50 %) previamente desoxigenados.

En este caso se añade lentamente la solución etanólica de **HL⁰** sobre la solución acuosa de la sal metálica correspondiente, después de unas horas de reacción se concentra la solución, hasta la aparición de un precipitado.

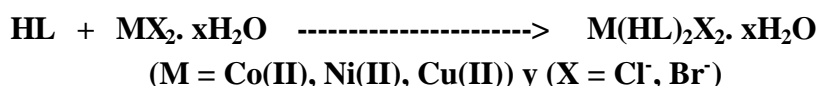
Para el caso de **HL¹**, sólo se ha utilizado la relación molar **M:HL¹ 1:2** y etanol como medio de reacción, adicionando la solución de la sal metálica sobre la solución orgánica.

iii). Los compuestos de **Co(II)**, se obtienen partiendo de una estequiometría metal : ligando **1:2**, añadiendo la solución metálica sobre la solución del ligando.

En el caso de **HL⁰**, el disolvente utilizado es THF el cual ha sido previamente desoxigenado.

En el caso de **HL¹**, el disolvente utilizado es etanol previamente desoxigenado.

En todos los casos, las mezclas resultantes se dejan en agitación constante durante 24 horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

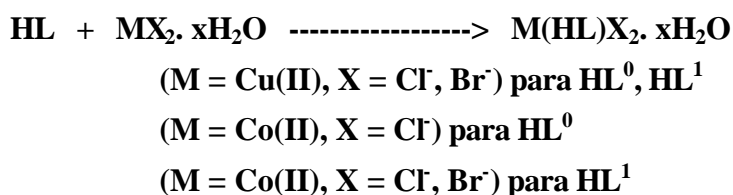


Los compuestos de **Co(II)** y **Ni(II)** con **HL⁰** son muy hidrocópicos.

2). Los compuestos con estequiometría **M(HL)X₂** se han obtenido a partir de una relación molar, metal : ligando **1:1** ó **2:1**.

i). Para la síntesis del compuesto de **Co(II)** con **HL⁰**, se utiliza THF seco como disolvente y se trabaja con especiales precauciones bajo atmósfera controlada de nitrógeno. Para el caso de **CoBr₂** con **HL¹**, se añade en sólido la sal sobre la solución orgánica, pasadas 24 horas de reacción se concentra la solución hasta el 50 %.

ii). En el caso de los compuestos de **Cu(II)** se utiliza como disolvente etanol previamente desoxigenado.



Los complejos obtenidos, en especial los de **Co(II)** son muy hidrosfílicos. No ha sido posible hasta el momento, aislar ningún compuesto de **Ni(II)** con esta estequiometría.

3). La reacción llevada a cabo con CoBr₂ · 6H₂O/HL⁰ utilizando una relación metal : ligando **1:1** ó **2:1** dió lugar a un producto de color azul con estequiometría **Co(HL⁰)Br(OH) · H₂O**.

La reacción se ha realizado utilizando como disolvente THF, añadiendo la solución metálica sobre la solución del ligando y siempre manteniendo todas las precauciones indicadas anteriormente para los otros compuestos de cobalto.



Este producto es sensible al aire.

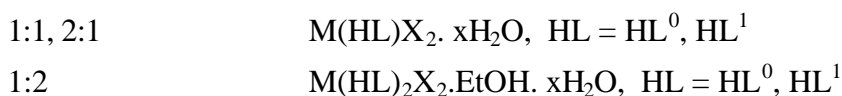
4). Ha sido posible aislar el compuesto de Cu(II) **[Cu(CIL¹)Cl(DMF)]₂**. Este producto ha sido obtenido mediante la recristalización del compuesto Cu(HL¹)₂Cl₂ · EtOH · H₂O en DMF.

A la vista de estos resultados, se puede **concluir**:

1). En todos los casos exceptuando el compuesto **[Cu(CIL¹)Cl(DMF)]₂**, el ligando está protonado.

2). Todos los compuestos tienen una nuclearidad igual a uno exceptuando el compuesto **[Cu(CIL¹)Cl(DMF)]₂**.

3). La relación M:HL utilizada para la síntesis de compuestos de Co(II) y Cu(II) condiciona la estequiometría del producto final:



Mientras que en el caso de Ni(II) no sucede lo mismo, obteniéndose siempre productos de estequiometría Ni(HL)₂X₂ · xH₂O (HL = HL⁰, HL¹) sea cual sea la relación molar de partida.

4). Es de destacar la importancia del disolvente en la obtención de los productos finales.

5). La mayoría de los complejos con HL¹, cristalizan con una molécula de etanol.

III. 2. Conductividad de los complejos con Haluros

a). Introducción:

El objetivo de este estudio, consiste en saber el tipo de electrolito presente en cada compuesto, y de esta forma tener información sobre la coordinación o no del anión. Con este objetivo se han realizado las medidas de conductividad en solución de todos los complejos. Estas medidas se han llevado a cabo con soluciones de concentración $10^{-3}M$.

En la mayoría de los casos, la conductividad se calcula haciendo medidas a una sola concentración, y suponiendo que los valores de los pesos moleculares del soluto son los calculados teniendo en cuenta las estequiometrias halladas a partir de los análisis elementales. Las conductividades molares encontradas, se comparan con los valores de conductividad hallados en la bibliografía para diferentes tipos de electrolitos.

De acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía, los intervalos aceptables de Λ_M para diferentes electrolitos ^[5, 10, 12] se resumen en la tabla siguiente.

	tipo de electrolito			
	1:1	1:2	1:3	1:4
metanol	80 - 115	160 - 220	290 - 350 *	450 *
acetonitrilo	120 - 160	220 - 300	340 - 420	500 *
DMF	65 - 90	130 - 170	200 - 240	300 *
DMSO	50 - 70	***	109	***

Tabla 2. Valores de $\Lambda_M (\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$ para diferentes tipos de electrolitos, en solución $10^{-3}M$

* - Indica poca fiabilidad en los valores dados o no están estudiados.

En este trabajo, se han realizado las medidas de conductividad en solución de todos los complejos sintetizados. Estas medidas se han hecho usando en la mayoría de los casos dos disolventes.

b). Experimental:

🍏 Complejos de Co(II):

Se han hecho las medidas de conductividad molar de los compuestos de **Co(II)** en *metanol* y en *acetonitrilo*.

Los resultados encontrados se encuentran agrupados en la siguiente *tabla*:

complejo	disolvente	concentración molar x 10 ³	conductividad molar (⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	tipo de electrolito
Co(HL ⁰)Cl ₂ . 2H ₂ O	metanol	1,03	132 - 135	(?)
	acetonitrilo	1,30	66 - 71	(no)
Co(HL ¹)Cl ₂ . H ₂ O	metanol	4,44	83 - 90	(1:1)
	acetonitrilo	0,90	17 - 19	(no)
Co(HL ⁰)(OH)Br. H ₂ O	metanol	1,01	144 - 148	(?)
	acetonitrilo	1,26	62 - 68	(no)
Co(HL ¹)Br ₂ . 1/2H ₂ O	metanol	3,67	119 - 125	(?)
	acetonitrilo	0,43	51 - 56	(no)
Co(HL ⁰) ₂ Cl ₂ . 2H ₂ O	metanol	0,99	105 - 110	(1:1)
	acetonitrilo	0,99	52 - 55	(no)
Co(HL ¹) ₂ Cl ₂ .EtOH. 3/2H ₂ O	metanol	3,86	85 - 90	(1:1)
	acetonitrilo	0,29	44 - 47	(no)
Co(HL ⁰) ₂ Br ₂ . 3H ₂ O	metanol	1,12	151 - 154	(1:2)
	acetonitrilo	0,98	112 - 115	(1:1)
Co(HL ¹) ₂ Br ₂ .EtOH. H ₂ O	metanol	3,67	104 - 110	(1:1)
	acetonitrilo	0,28	64 - 68	(no)

Tabla 3. Conductividad molar de los complejos de Co(II) en metanol y acetonitrilo

? - Los valores encontrados no son determinantes.

Como se observa en la *tabla 3*, las medidas de conductividad en *metanol*, no aportan información concluyente en la mayoría de compuestos con estequiometría **Co(HL)X₂**. Para estos compuestos excepto **Co(HL¹)Cl₂** no es posible llegar a ninguna conclusión ya que los valores hallados están entre los correspondientes a un electrolito (1:1) y (1:2), según valores hallados en la bibliografía. Mientras que los compuestos **Co(HL)₂X₂** (X = Cl⁻, Br⁻), son todos ellos conductores tipo (1:1) o (1:2).

Se han repetido las medidas de conductividad usando como disolvente *acetonitrilo* para averiguar la influencia del disolvente y asegurar el tipo de electrolito. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la *tabla 3*.

Para los compuestos de estequiometría **Co(HL)X₂** y **Co(HL⁰)(OH)Br** no se obtenía información al medir la conductividad en *metanol*, si que se obtiene información al llevar a cabo las medidas en *acetonitrilo*, dando para ambos casos soluciones no conductoras, ésto indica que en estos compuestos tanto el grupo hidroxilo como los haluros están coordinados al metal.

Al estudiar la conductividad de los compuestos $\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ y $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) se obtienen resultados contradictorios, al utilizar uno u otro disolvente. Si las medidas se hacen en *metanol* (conductores), si se hacen en *acetonitrilo* (no conductores).

Para el $\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2$, se observa una diferencia en el tipo de electrolito y también en el color de la solución, es conductor tipo (1:2) y de color rosa en *metanol*, mientras que en *acetonitrilo* es conductor tipo (1:1) y de color azul.

En la gran mayoría de los casos, las soluciones en *metanol* o *acetonitrilo* de los complejos de **Co(II)**, estudiados en este trabajo, tienen color diferente que los respectivos productos en polvo. Este hecho puede ser debido o bien a un cambio en los entornos de coordinación, o a las pequeñas diferencias de estabilidad entre los complejos octaédricos o tetraédricos de **Co(II)**. En la bibliografía [13] se han encontrado algunos complejos en la que coexisten los dos tipos de coordinación.

Ha sido posible resolver la estructura cristalina de un complejo $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ recristalizado en acetonitrilo) en la que hay un ion cloruro fuera de la esfera de coordinación, hecho coherente con el tipo de electrolito (1:1) encontrado para este compuesto en metanol.

🍏 Complejos de Ni(II):

Se han hecho medidas de conductividad de los complejos de **Ni(II)** en *metanol* y en *DMF*. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

complejo	disolvente	concentración molar x 10 ³ M	conductividad molar ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	tipo de electrolito
$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	metanol	1,13	140 - 146	(?)
	DMF	1,05	67 - 68	(1:1)
$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	metanol	3,35	111 - 117	(1:1)
	DMF	1,75	56 - 58	(no)
$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	metanol	1,12	160 - 172	(1:2)
	DMF	1,05	136 - 142	(1:2)
$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	metanol	2,93	131 - 135	(?)
	DMF	2,15	125 - 130	(1:1)

Tabla 4. Conductividad molar de los complejos de Ni(II) en metanol y DMF

? - Los valores encontrados no son determinantes.

Igual que para los compuestos de **Co(II)** las conductividades en *metanol* no aportan información en todos los compuestos estudiados. Los complejos $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2$ dan electrolitos (1:2) y (1:1) respectivamente, mientras que para los complejos $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2$ y

$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2$ las conductividades encontradas están entre las correspondientes a un electrolito (1:1) y (1:2).

Para estos últimos no ha sido posible saber el tipo de electrolito con exactitud, por tanto ha sido necesario realizar una segunda medida de conductividad esta vez en *DMF*.

Al analizar los espectros IR de los complejos de **níquel** con **haluros**, se observan unas bandas intensas que se extienden desde 3700 hasta 2500-2400 cm^{-1} , estas bandas se asignan a la vibración de tensión (O-H), y pueden ser debidas a la presencia de H_2O coordinada al metal, desplazando los haluros fuera la esfera de coordinación, hecho que se ha puesto de manifiesto en las estructuras de los compuestos $[\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ resueltas por Rayos-X y descritas en este mismo trabajo, así como, en otros compuestos descritos en la bibliografía ^[11].

🍏 Complejos de Cu(II):

Los disolventes más útiles para llevar a cabo medidas de conductividad de los complejos de Cu(II), son aquellos que tienen una constante dieléctrica elevada y una baja viscosidad, ya que éstos son insolubles en la mayoría de disolventes, excepto la *dimetilformamida* y el *dimetilsulfóxido*. El hecho de que sean solubles en estos disolventes y no en el resto, puede explicarse porque se trata de disolventes con capacidad donadora muy elevada, hecho que hace que puedan intervenir en la coordinación.

Se han hecho medidas de conductividad de los complejos de **Cu(II)** en *DMF* y en *DMSO*. Los resultados encontrados se encuentran agrupados en la siguiente *tabla*:

complejo	disolvente	concentración molar x 10 ³ M	conductividad molar ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	tipo de electrolito
$\text{Cu}(\text{HL}^0)\text{Cl}_2$	DMF	0,98	20 - 25	(no)
$\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$	DMF	1,08	37 - 39	(no)
	DMSO	1,08	35 - 37	(no)
$\text{Cu}(\text{HL}^0)\text{Br}_2$	DMF	1,01	45 - 50	(no)
$\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{Br}_2$	DMF	1,09	95 - 97	(?)
	DMSO	1,09	53 - 57	(1:1)
$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	0,98	25 - 28	(no)
$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	DMF	1,19	53 - 55	(no)
	DMSO	1,19	27 - 31	(no)
$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DMF	1,01	52 - 54	(no)
$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$	DMF	1,08	67 - 70	(1:1)
	DMSO	1,08	66 - 69	(1:1)

Tabla 5. Conductividad molar de los complejos de Cu(II) en DMF y DMSO

? - Los valores encontrados no son determinantes.

Con los datos de conductividad obtenidos, se puede concluir que todos los complejos de **Cu(II)** son no conductores excepto **Cu(HL¹)Br₂** y **Cu(HL¹)₂Br₂** que son electrolitos tipo (1:1) en *DMSO* y (1:1) en *DMF* respectivamente. Los pequeños valores de conductividad encontrados pueden ser atribuidos a una cierta disociación provocada posiblemente por efecto de solvólisis, por tanto se puede considerar que en todos los casos el halógeno se encuentra coordinado al metal.

Ha sido posible resolver por Rayos-X, la estructura cristalina del complejo **[Cu(CIL¹)Cl(DMF)]₂**, observándose que tanto los haluros como la *DMF* están coordinados al metal.

Teóricamente la coordinación del disolvente, no afecta necesariamente al tipo de electrolito. No afecta cuando se reemplaza una molécula de un ligando neutro por una molécula de disolvente, pero sí, cuando el desplazamiento es el de un ligando aniónico.

III. 3. Espectroscopía IR de los complejos con Haluros (4000-400 cm⁻¹)

En este capítulo se estudia la caracterización por IR de los diversos complejos de **Co(II)**, **Ni(II)** y **Cu(II)** con ligandos derivados del pirazol (3-fenil-5-(2-piridil)pirazol, 3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol) y utilizando como aniones Cl⁻, Br⁻.

Se han registrado los espectros IR de toda esta serie de complejos:

- En pastilla de KBr entre el número de onda 4000 y 400 cm⁻¹.
- En pastilla de polietileno entre 700 y 100 cm⁻¹.

Todos estos espectros muestran las bandas características del ligando^[1, 14, 15].

	HL ⁰	HL ¹
(N-H)	3244	3283
(C-H) _{ar}	3062	3067
(C-H) _{al}	---	2920
((C=N), (C=C)) _{ar}	1598	1598
	---	1579
	1565	1564
((C=C), (C=N)) _{ar}	1471	1470
	1450	1459
(C-H) _{ar, ip}	1076	1073
	995	959
(C-H) _{ar oop}	---	789
	759	762
	692	694

Tabla 6. Resumen de las bandas típicas de HL⁰ y HL¹

Una observación de los espectros (*Anexo A1.1, Fig. 1 - 20*), muestra que se produce un desplazamiento, generalmente hacía frecuencias más altas, de las bandas correspondientes a $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$ en los complejos con respecto a sus posiciones en los ligandos libres, estos desplazamientos son mayores cuando el ligando es HL^0 que cuando es HL^1 .

Un ejemplo, es el espectro IR del complejo $Cu(HL^0)Cl_2$.

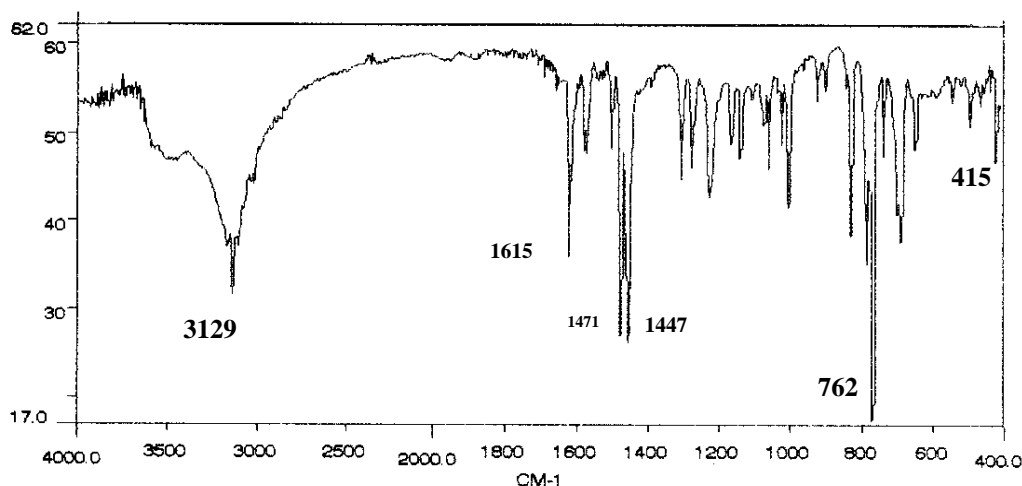


Fig. 1. Espectro IR del complejo $Cu(HL^0)Cl_2$

Estos desplazamientos confirman la coordinación del ligando a los centros metálicos. Las bandas más características se encuentran resumidas en las *tablas 8, 9*.

Para realizar un estudio más detallado, se ha dividido el espectro en varias zonas:

© **Estudio entre 4000 - 2000 cm^{-1} .**

Se observan diferencias significativas en los complejos de $Co(II)$ y $Ni(II)$ con respecto a los de $Cu(II)$ sobre todo debido a la hidrosopicidad de los primeros.

Esta constatación ha llevado a dividirlos en dos grupos de características análogas:

- Compuestos de $Co(II)$ y $Ni(II)$.
- Compuestos de $Cu(II)$.

🍏 **Complejos de $Co(II)$ y $Ni(II)$:**

El caracter hidrosópico de estos compuestos, se manifiesta claramente en los espectros IR tanto en los complejos con HL^0 como con HL^1 .

- Para los complejos con el ligando HL^0 aparece una banda muy intensa y ancha que se extiende desde 3700 cm^{-1} hasta $2500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, hecho que impide la identificación de algunas bandas y en particular de la banda $\nu(N-H)$ del pirazol.

- Para los compuestos con el ligando HL^1 , los espectros son más fáciles de interpretar.

En este caso, se pueden distinguir los complejos con un solo ligando de los complejos con dos ligandos.

- Para los complejos con un ligando, los espectros IR tienen una banda intensa desdoblada y aguda a 3158, 3124 cm^{-1} para los complejos con Cl^- y 3162, 3126 cm^{-1} para los que contienen Br^- atribuibles a la vibración $\nu(\text{N-H})$ y otra banda de intensidad media a 3066 cm^{-1} relativas a $\nu(\text{C-H})$ aromáticas. Las bandas $\nu(\text{C-H})$ del metil son de pequeña intensidad y difíciles de identificar.

- Para los compuestos con dos ligandos, los espectros presentan una banda ancha, de la que puede identificarse la banda $\nu(\text{N-H})$ a 3112 y 3201 cm^{-1} respectivamente para los complejos de Co(II) con Cl^- y Br^- y a 3159, 3208 cm^{-1} en el caso de los compuestos de Ni(II) con Cl^- y Br^- respectivamente^[16].

A número de onda inferior, en el intervalo 3150-2700 cm^{-1} se observan un conjunto de bandas que por su forma y posición pueden asignarse al $\nu(\text{C-H})$ de los anillos aromáticos, y a $\nu(\text{C-H})$ alifáticos^[17].

En los complejos de Co(II) estudiados, las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C-H})$ aromáticas y alifáticas no se observan con claridad aunque aparecen un conjunto de bandas de baja intensidad centradas a 3000 cm^{-1} en el caso del Cl^- y a 3130 cm^{-1} en el caso del Br^- .

En el complejo $\text{Co(HL}^0\text{)(OH)Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (muy hidrocópico), por el que se postula la existencia de un grupo OH, no ha sido posible asignar la banda $\nu(\text{O-H})$ asociada al citado grupo. Banda posiblemente enmascarada por la presencia de una banda muy ancha e intensa entre 3400-3100 cm^{-1} (Anexo A1.1, Fig. 2).

🍎 Complejos de Cu(II) :

Los IR de los complejos con estequiometría $\text{Cu(HL)}_2\text{X}_2$, son muy diferentes a los de estequiometría Cu(HL)X_2 con ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ y $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

-Para los $\text{Cu(HL)}_2\text{X}_2$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ y $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), esta zona es comparable a la de los compuestos de Co(II) y Ni(II) ya comentados anteriormente, tanto en lo referente a la intensidad como posición de las bandas. Las bandas $\nu(\text{N-H})$ del pirazol aparecen alrededor de 3128 cm^{-1} ^[6] para los complejos con HL^0 y 3109 cm^{-1} para los complejos con HL^1 y las $\nu(\text{C-H})$ aromáticas aparecen entre 3065 - 3050 cm^{-1} ^[17] (Anexo A1.1, Fig. 9, 10, 19 y 20). Mientras que las $\nu(\text{C-H})$ alifáticas no se observan con claridad.

-Para los Cu(HL)X_2 ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ y $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), esta zona es distinta a las comentadas hasta el momento, tanto en lo referente al número como a la forma de las bandas.

En todos los casos aparece una banda aguda y de intensidad media, centrada a 3130 cm^{-1} en el caso de Cl^- y a 3225 cm^{-1} en el caso de Br^- , asignable a la vibración $\nu(\text{N-H})$ ^[6, 18]. La aparición de esta banda pone de manifiesto la existencia del enlace N-H y por tanto la no desprotonación del ligando.

En el caso de los complejos con Br^- , la banda $\nu(\text{N-H})$ aparece algo desplazada a frecuencias inferiores (3225 (HL^0), 3233 (HL^1)) respecto al ligando libre (3244 (HL^0), 3283 (HL^1)), mientras que en el caso de los Cl^- este desplazamiento es mucho mayor (3129 (HL^0) y 3126 (HL^1)).

El desplazamiento de esta banda puede ser atribuida a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo N-H y el haluro. En el caso estudiado la formación de estos puentes puede ser intra o intermolecular. Valores comparables a los encontrados en este caso, se han hallado en la bibliografía^[61], en los que también se observa un gran desplazamiento de la banda en el caso de los cloruros y no en los bromuros, aun teniendo estructuras semejantes.

Un ejemplo de este hecho sería el observado en los compuestos de Ni con BBDHP (BBDHP = 1,7-bis(benzimidazol-2-yl)-2,6-ditioheptano)^[61]:

	$[\text{Ni}(\text{BBDHP})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{BBDHP})\text{Br}_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 1/2\text{Bu}^t\text{OH}$
(N-H) en cm^{-1}	3150	3300

Por último las bandas $\nu(\text{O-H})$ del H_2O aparecen entre 3500 - 3400 cm^{-1} .

© Estudio entre 2000 - 700 cm^{-1} .

En esta zona, los espectros son prácticamente idénticos tanto para los compuestos con HL^0 como para los que contienen HL^1 (Anexo A1.1, Fig. 1 -10 y Fig. 11 - 20).

De los análisis de los espectros, se constata la ausencia de bandas entre (2000-1625 cm^{-1}). En el intervalo 1625-1500 cm^{-1} se observan bandas de intensidad y forma comparables a las de los ligandos libres, asignadas de acuerdo con la bibliografía consultada^[18, 19] a los modos stretching $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$ (1610 y 1570 cm^{-1}) de los anillos aromáticos. Estas bandas están desplazadas hacia frecuencias más altas respecto a los ligandos libres. Este hecho es indicativo de la coordinación del metal al ligando.

También aparecen un conjunto de bandas agudas y de gran intensidad entre 1500 - 1440 cm^{-1} . Respecto al ligando libre, estas bandas tienen un ligero desplazamiento hacia frecuencias bajas para los compuestos con el ligando HL^0 , mientras que para los compuestos con HL^1 están ligeramente desplazadas hacia frecuencias altas. Estas bandas se pueden asignar a las vibraciones bending $\delta(\text{C=C})$ y $\delta(\text{C=N})$:

HL^0	complejos con HL^0	HL^1	complejos con HL^1
1471	1466 - 1471	1470	1474 - 1479
1450	1444 - 1449	1459	1460 - 1463

Por debajo de este intervalo (hasta 1000 cm^{-1}), se observan un conjunto de bandas, de intensidad media. Estas bandas se asignan a las vibraciones $\nu(N=N)$, $\nu(C-N)$, $\delta(C-N)$ y $\delta(C-H)$ [8, 18-20].

Entre 804 y 762 cm^{-1} aparecen dos bandas intensas correspondientes a la deformación fuera del plano $\delta(C-H)$ de los anillos aromáticos [19].

En el espectro IR del complejo $\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, no se observa ninguna banda adicional, respecto a los demás compuestos, por tanto no se observa la banda correspondiente a la vibración $\delta(O-H)$ que según la bibliografía aparece próxima a 1000 cm^{-1} [8, 19, 21, 22]. Este hecho, igual que pasaba en las zonas ya comentadas anteriormente, no permite sacar conclusiones, sobre la presencia o no de este grupo en el compuesto.

© Estudio entre $700 - 400\text{ cm}^{-1}$.

En esta zona los espectros presentan una gran similitud, apareciendo bandas pequeñas, agudas y bien definidas características del propio ligando y de la coordinación metal-ligando.

Las más significativas son las vibraciones stretching que se encuentran cerca de 640 , 480 y 410 cm^{-1} para HL^0 , 530 y 495 cm^{-1} para HL^1 [23]. Todas ellas correspondientes a las vibraciones $\nu(M-N)$ [19, 24, 25].

Clasificando los complejos según el metal, las frecuencias promedio se indican en la siguiente tabla:

	Frecuencias [19, 24 - 26] en cm^{-1}					
	HL^0			HL^1		
(Co-N)	640	486	412	530	495	430
(Ni-N)	642	490	415	533	495	---
(Cu-N)	636	488	410	530	500	---

Tabla 7. Frecuencias de las bandas $\nu(M-N)$ de los complejos de Co(II) , Ni(II) , Cu(II) entre 700 y 400 cm^{-1}

Para el complejo $\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, no se ha podido identificar la banda correspondiente a la vibración $\nu(Co-O)$, ya que si se compara el espectro de este complejo con los de los otros compuestos de cobalto, no se observa ninguna diferencia. Según datos hallados en la bibliografía la banda $\nu(Co-O)$ tendría que aparecer alrededor de 500 cm^{-1} [19].

Teniendo en cuenta todos estos estudios, es evidente que los espectros de los complejos presentan modificaciones respecto a los ligandos libres, hecho que implica una participación significativa de éstos en la coordinación.

Tabla 9. Frecuencias de las bandas más características de los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con HL¹ y haluros, entre 4000-400 cm⁻¹

Asignaciones	Co(HL ¹)Cl ₂	Co(HL ¹) ₂ Cl ₂	Co(HL ¹)Br ₂	Co(HL ¹) ₂ Br ₂	Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂	Ni(HL ¹) ₂ Br ₂	Cu(HL ¹)Cl ₂	Cu(HL ¹) ₂ Cl ₂	Cu(HL ¹)Br ₂	Cu(HL ¹) ₂ Br ₂
(O-H)	---	---	---	---	3307	---	---	3400	3400	3399
(N-H)	3158 3124	---	3162 3126	3201 3111	3159 3111	3208 3109	3191 3126	---	3233 3130	3197 3108
(C-H) _{ar}	3066	3059	3065	3058	3061	3061	3067	3061	3060	3059
(C-H) _{al}	---	2723	---	2802	2713	2835	2928	2748	---	2818
(C=C) y (C=N)	1615 1566	1612 1570	1615 1565	1612 1569	1615 1570	1615 1570	1615 1564	1616 1578	1614 1562	1614 1576
(C=C) y (C=N)	1479 1463	1476 1461	1478 1462	1474 1461	1475 1463	1474 1461	1474 1460	1475 1463	1474 1460	1474 1462
(C-H) _{oop}	824 804 --- 764	--- 795 773 765	823 804 --- 763	--- 795 --- 765	--- 794 774 765	--- 795 --- 766	834 799 771 ---	--- 793 --- 764	820 795 --- 762	--- 794 --- 768

III. 4. Espectroscopía IR-lejano de los complejos con Haluros (450-100 cm⁻¹)

Generalidades:

El estudio de esta zona permitirá ver la posible coordinación de los **haluros** al metal y comparar los resultados obtenidos con los hallados en la bibliografía.

El análisis de esta zona se utiliza para determinar los modos vibracionales metal-halógeno para un número de coordinación bien determinado (4, 6 o 8), en complejos metálicos.

Clark, R.J.H y colaboradores [27] han hecho numerosos estudios sobre diferentes metales de la primera serie de transición. El procedimiento se basa en el estudio de moléculas modelo, del tipo MX_nL_m , $n = 2, 3$ o 4 ; $m = 1$ o 2 ; L = ligando mono o bidentado, X = Cl⁻, Br⁻ y I⁻; M: metal de transición. Estos estudios se han llevado a cabo variando el número de coordinación y el grado de oxidación del metal en varios complejos.

A lo largo de este estudio se compararán estos resultados con los hallados en el presente trabajo.

El modo vibracional $\nu(M-X)$ tiene relación con muchos factores, tales como el número de oxidación, el número de coordinación, la estereoquímica y por el último la masa del centro metálico de los complejos [25, 27].

- Dependencia con el número de oxidación, observándose que un aumento del número de oxidación provoca una modificación importante de las frecuencias, decreciendo en el siguiente orden:



- Dependencia con el número de coordinación, permite diferenciar entre complejos octaédricos y tetraédricos, esta diferencia se observa en la forma y número de bandas.

Para los compuestos con grupo puntual C_{2v} se observan 4 bandas.

Para D_{4h} una sola banda.

Para O_h dos bandas, una muy intensa y otra débil.

En general, los trabajos llevados a cabo, han permitido concluir que las vibraciones stretching $\nu(M-Cl)$ y el número de coordinación al metal tienen dos relaciones:

- Un aumento del número de coordinación provoca un desplazamiento hacia frecuencias bajas.

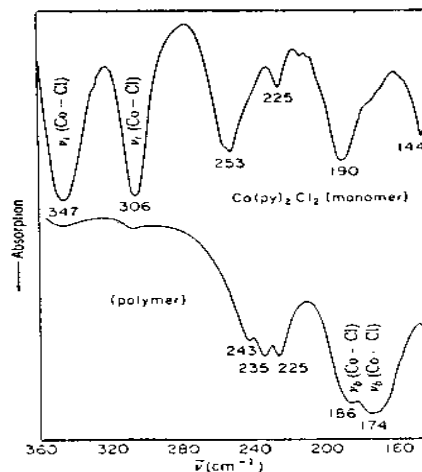
- La sustitución de haluros por ligandos neutros provoca un aumento del número de oxidación del complejo que se refleja en la aparición de nuevas bandas. Comparando los

complejos CoCl_4^{2-} y CoL_2Cl_2 (L = piridina), se observa que las bandas $\nu(\text{Co-Cl})$ aparecen a 324, 300 cm^{-1} para el primero y 295 cm^{-1} para el segundo.

Otros posibles factores que afectan esta vibración son:

- La masa del metal, aunque este hecho no está totalmente probado, algunas observaciones muestran que el aumento de la masa del metal provoca un desplazamiento de las frecuencias hacia número de onda más bajo.
- El radio del catión: Para metales divalentes MX_4^{2-} , la vibración $\nu(\text{M-X})$ se desplaza hacia frecuencias altas para cationes pequeños.
- El tipo de coordinación del haluro: Se observa que las vibraciones de haluros *terminales* aparecen a frecuencias superiores que los haluros *puentes*.

Un ejemplo es el estudio del espectro IR del compuesto CoL_2Cl_2 (L = piridina), compuesto que se obtiene como *monómero* y como *polímero*, estudiando las vibraciones $\nu(\text{Co-Cl})$ para las dos estructuras, se ve que la vibración $\nu(\text{Co-Cl})_{\text{puente}}$ (polímero) aparece 70 cm^{-1} por debajo de la correspondiente al $\nu(\text{Co-Cl})_{\text{terminal}}$ (monómero) [28]:

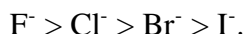


Las vibraciones $\nu(\text{M-N})$ son menos intensas que las correspondientes a las stretching $\nu(\text{M-X})$ (X = halógeno).

El bending metal-halógeno $\delta(\text{M-X})$ aparece por debajo de 200 cm^{-1} y a veces hasta de 100 cm^{-1} .

En este trabajo, se estudiará las vibraciones stretching $\nu(\text{M-X})$, y $\nu(\text{M-N})$.

Según la bibliografía [25], las vibraciones stretching $\nu(\text{M-X})$ permiten distinguir el tipo de anión: fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. Para la primera serie de transición se demuestra que las frecuencias de las vibraciones stretching $\nu(\text{M-X})$ disminuyen en el siguiente orden [28]:

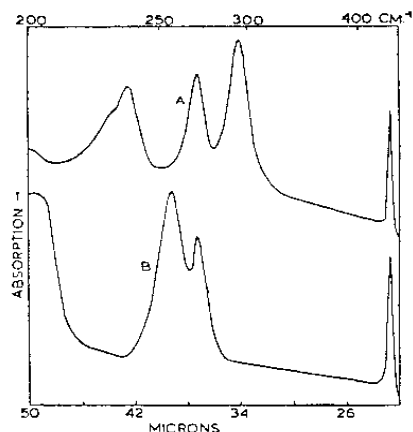


Las vibraciones $\nu(\text{M-X})_{\text{terminales}}$ responden a la clasificación general [25, 28] en cm^{-1} :

M-F	M-Cl	M-Br	M-I
750 - 500	400 - 200	300 - 200	200 - 100

Un ejemplo es el hallado para el compuesto CuL_2X_2 (L = piridina y X = Cl⁻, Br⁻) [25].

	CuL_2X_2
(Cu-Cl)	294, 235 cm^{-1}
(Cu-Br)	255, 202 cm^{-1}



—Far-infrared spectra of (A) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{py}$ and (B) $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{py}$.

A continuación se presenta una tabla, en la que se muestran diferentes complejos hallados en la bibliografía con sus respectivas vibraciones $\nu(M-N)$ y $(M-X)$.

	(M - N) (cm^{-1})	(M - X) (cm^{-1})	bibliografía
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{py}$	252	344, 304	[25]
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{-Clpy}_2$	227	332, 312	[29]
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{hyd}_2$	387, 370	292, 220	[30]
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{-Clpy}_2$	222	259, 254, 243	[31]
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{-py}_2$	224	260, 242	[29]
$\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{-pic}$	239, 227	327, 297	[25]
$\text{trans-NiCl}_2 \cdot 4\text{py}$	236	246	[25]
$\text{NiCl}_2 \cdot \text{quin}_2$	262	222, 195	[32]
$\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{-pic}$	239	256	[25]
$\text{NiBr}_2 \cdot \text{py}_4$	243	143	[30]
$\text{NiBr}_2 \cdot \text{pz}_2$	265, 246	120	[30]
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{-pic}_2$	265	291	[29]
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{-pic}_2$	258	297	[29]
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{-Clpy}_2$	234	316	[31]
$\text{CuBr}_2 \cdot \text{-pic}_2$	269	238	[29]
$\text{CuBr}_2 \cdot \text{-pic}_2$	256	234	[29]
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{-Clpy}_2$	231	253, 246	[31]

Tabla 10. Datos bibliográficos de diferentes complejos entre 400-100 cm^{-1}

Con: py: piridina, hyd: hidrazina, pic: picolínico, quin: quinoleina, pz: pirazol.

El estudio del grupo ($M-X$) realizado en diferentes compuestos con diferentes metales de la primera serie de transición, ha permitido en muchos casos saber el tipo de coordinación y la estereoquímica de los nuevos complejos sintetizados.

Ha sido difícil en este trabajo obtener información sobre la coordinación de los haluros, debido a la presencia en esta zona de numerosas bandas del ligando (Fig. 3) que dificultan la identificación de las bandas $\nu(M-X)$ con absoluta seguridad. No obstante, se pueden observar una serie de bandas que aparecen en los complejos (Anexo A1.2, Fig. 1-20), y que no están presentes en los ligandos, que pueden ser atribuidas a las vibraciones $\nu(M-X)$.

Las frecuencias donde aparecen estas bandas son concordantes con los valores hallados en la bibliografía [25, 29-33].

A continuación y como ejemplo, se presenta el espectro de uno de estos complejos: $Cu(HL^0)Br_2$.

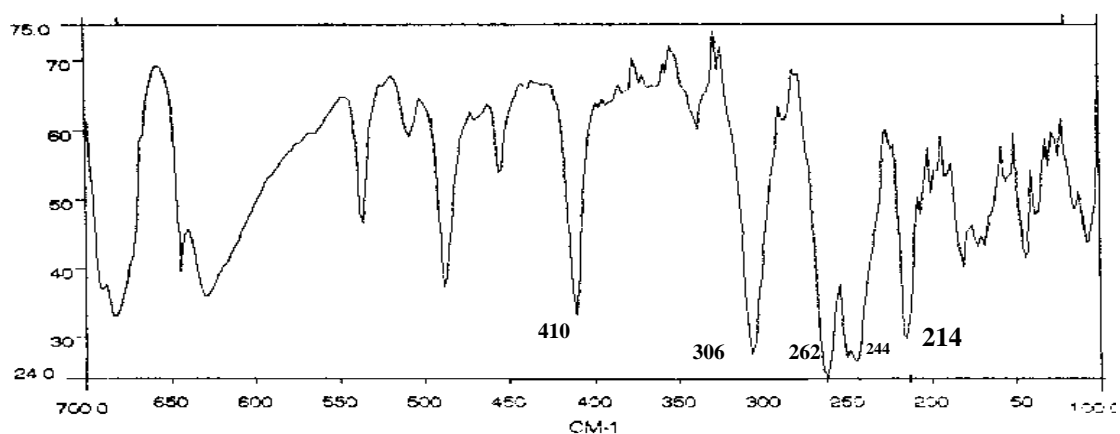


Fig. 2. Espectro IR de $Cu(HL^0)Br_2$

A continuación se muestran los espectros de los ligandos (—: HL^0 , ---: HL^1) en los que se puede ver la aparición de gran cantidad de bandas en los dos casos, aunque todavía mayor en el caso del ligando HL^1 .

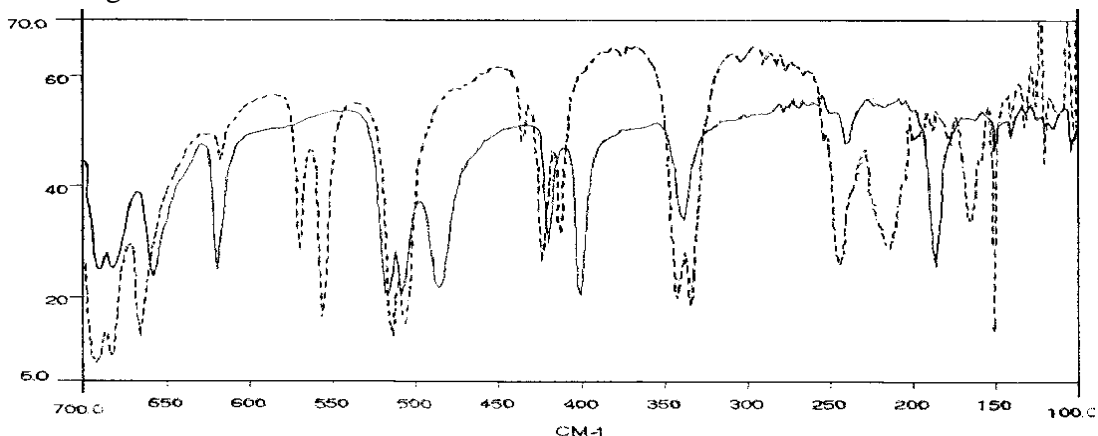


Fig. 3. Espectros IR de los ligandos (—: HL^0) y (---: HL^1).

La asignación de las bandas $\nu(M-N)$ y $\nu(M-X)$ se hará comparando los espectros IR de los complejos a estudiar con los de los ligandos libres con los complejos que sólo contienen ligandos y con otros de estructura conocida como $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para facilitar la interpretación, se analizan los espectros IR de los compuestos según el metal:

🍏 **Cobalto:**

Se han estudiado los espectros de los 8 complejos de Co(II) sintetizados (*Anexo A1.2, Fig. 1-4 y 11-14*).

En la siguiente tabla se encuentran registradas las bandas más importantes:

Complejo	Asignación [16, 18, 23, 25, 29 - 31, 33, 34] en cm^{-1}		
	(Co-N) _{as}	(Co-N) _s	(Co-X, X=Cl ⁻ , Br ⁻)
Co(HL ⁰)Cl ₂ · 2H ₂ O	412	236	296, 270
Co(HL ¹)Cl ₂ · H ₂ O	372	224	326, 268
Co(HL ⁰) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	410	---	280, ---
Co(HL ¹) ₂ Cl ₂ · EtOH · 3/2H ₂ O	372	---	296, 258
Co(HL ⁰)(OH)Br · H ₂ O	414	236	282, 271
Co(HL ¹)Br ₂ · 1/2H ₂ O	374	220	288, 266
Co(HL ⁰) ₂ Br ₂ · 3H ₂ O	412	238	278, ---
Co(HL ¹) ₂ Br ₂ · EtOH · H ₂ O	372	---	280, 260

Tabla 11. Frecuencias de las bandas $\nu(\text{Co-N})$, $\nu(\text{Co-X})$ entre 450 y 100 cm^{-1}

De la observación de la tabla se puede **concluir**:

1). Un desplazamiento de las bandas $\nu(\text{Co-X})$ hacia frecuencias más altas en el caso de X = Cl⁻ que de X = Br⁻.

2). Los complejos que contienen dos ligandos presentan frecuencias $\nu(\text{Co-X})$ algo más bajas que los que contienen un sólo ligando.

Estas dos observaciones son coherentes con los datos bibliográficos mencionados en las generalidades.

3). Para el complejo **Co(HL⁰)(OH)Br · H₂O** no se observa ninguna banda indicativa de la presencia del grupo OH en el complejo (*Anexo A1.2, Fig. 2*).

🍏 Níquel:

Se han estudiado los espectros IR de los 4 complejos de Ni(II) sintetizados (*Anexo AI.2, Fig. 5, 6, 15, 16*).

En la siguiente tabla se encuentran registradas las bandas importantes:

Complejo	Asignación [6, 18, 23, 25, 28, 30, 32, 34 - 36] en cm^{-1}		
	(Ni-N) _{as}	(Ni-N) _s	(Ni-X, X = Cl ⁻ y Br ⁻)
Ni(HL ⁰) ₂ Cl ₂ . 3H ₂ O	416	235	300, ---
Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂ .EtOH. 1/4H ₂ O	372	248	288, 274
Ni(HL ⁰) ₂ Br ₂ . 3H ₂ O	414	235	296, ---
Ni(HL ¹) ₂ Br ₂ .EtOH. 1/2H ₂ O	372	238	270, ---

Tabla 12. Frecuencias de las bandas $\nu(\text{Ni-N})$, $\nu(\text{Ni-X})$ entre 450 y 100 cm^{-1}

Se observa un ligero desplazamiento de bandas hacía frecuencias más bajas en el caso del bromuro que en el del cloruro, hecho totalmente concordante con los datos hallados en la bibliografía [25, 28].

🍏 Cobre:

Se han estudiado los espectros IR de los 8 complejos de Cu(II) sintetizados (*Anexo AI.2, Fig. 7-10 y 17-20*).

En la siguiente tabla se encuentran registradas las bandas más importantes:

Complejo	Asignación [18-20, 23, 25, 29, 31, 34, 37-39] en cm^{-1}		
	(Cu-N) _{as}	(Cu-N) _s	(Cu-X, X = Cl ⁻ y Br ⁻)
Cu(HL ⁰)Cl ₂	414	248	320, 273
Cu(HL ¹)Cl ₂	376	232	276, 254
Cu(HL ⁰) ₂ Cl ₂ . 2H ₂ O	410	258	320, 296
Cu(HL ¹) ₂ Cl ₂ .EtOH. H ₂ O	370	226	281, 266
Cu(HL ⁰)Br ₂ .	410	262	306, ---
Cu(HL ¹)Br ₂	376	232	278, 266
Cu(HL ⁰) ₂ Br ₂ . H ₂ O	408	258	292, ----
Cu(HL ¹) ₂ Br ₂ .EtOH	370	228	278, 266

Tabla 13. Frecuencias de las bandas $\nu(\text{Cu-N})$, $\nu(\text{Cu-X})$ entre 450 y 100 cm^{-1}

De la observación de la tabla puede **concluirse**:

1). Los espectros de los complejos de Cu(II) con HL⁰, son muy similares entre sí, y a los correspondientes de Co(II) y Ni(II) tanto en la forma como en el número de bandas, aunque se diferencian de éstos en la intensidad de las mismas, siendo mas intensas en el caso de los compuestos de Cu(II).

2). Los espectros de los complejos de Cu(II) con HL¹ también son similares entre sí, aunque diferentes a sus correspondientes con HL⁰, presentando numerosas bandas, hecho que ha dificultado el estudio de las vibraciones $\nu(\text{Cu-X})$.

3). Las vibraciones $\nu(\text{Cu-Cl})$ aparecen a frecuencias más altas que las $\nu(\text{Cu-Br})$, hecho totalmente concordante con los datos hallados en la bibliografía.

Todos los datos de IR lejano dados en este capítulo, son concordantes con los hallados en la bibliografía y que se encuentran resumidos en las generalidades de este mismo capítulo.

III. 5. Estructura Cristalina del complejo $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2 \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La estructura cristalina del complejo $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2 \text{Cl} \text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ fue determinada por difracción de rayos-X de un monocristal de color marrón, obtenido por evaporación del producto de fórmula empírica $\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en CH_3CN .

Datos Cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	608,390 g/mol
Tamaño	0,5 x 0,4 x 0,4 mm
Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Parámetros de celda	$a = 10,466(4) \text{ \AA}$ $b = 10,918(5) \text{ \AA}$ $c = 13,436(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 74,99(3)^\circ$ $\beta = 78,02(3)^\circ$ $\gamma = 72,77(4)^\circ$
Volumen de la celda	$1402,0(1) \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 2$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 8,4 \text{ cm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2\sigma(I)$)	$R(F) = 0,035$ $R_w(F^2) = 0,103$
F(000)	626,0
Densidad	$1,441 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

La vista en perspectiva del catión $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2 \text{Cl} \text{H}_2\text{O}]^+$ se muestra a continuación (Fig. 4), en la que los átomos están numerados de acuerdo con la notación usada en la (Anexo II.1, tabla 1, 2). Este dibujo está realizado mediante el programa “éster” [40]. Las distancias y ángulos más relevantes se presentan en las tablas 14 y 15.

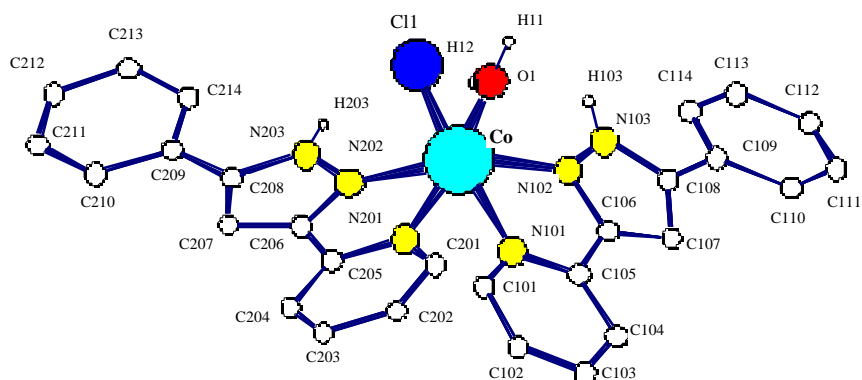


Fig. 4. Estructura del catión $[Co(HL^0)_2 Cl H_2O]^+$

La unidad cristalográfica independiente del complejo $[Co(HL^0)Cl H_2O]^+$ está formada por un ion Co^{2+} unido a dos ligandos, a un átomo de cloro y a una molécula de H_2O , formando un entorno hexacoordinado.

Además de este catión, hay un ion cloruro y una molécula de agua no coordinados al metal.

El centro metálico está enlazado a dos moléculas de ligando, uniéndose a cada una de ellas por un nitrógeno piridínico y uno de los nitrógenos del pirazol. A su vez, los ligandos actúan como ligandos bidentados, mediante sus nitrógenos (un nitrógeno del pirazol y un nitrógeno de la piridina), en una disposición cis.

Las cuatro distancias entre el centro metálico y los nitrógenos enlazados son aproximadamente de 2,12 Å, valor concordante con los valores hallados en la bibliografía para otros complejos de cobalto con un entorno semejante [41, 42].

Los valores de las distancias son variables, por lo que el octaedro de coordinación puede describirse como axialmente alargado en la dirección del cloruro (Fig. 5).

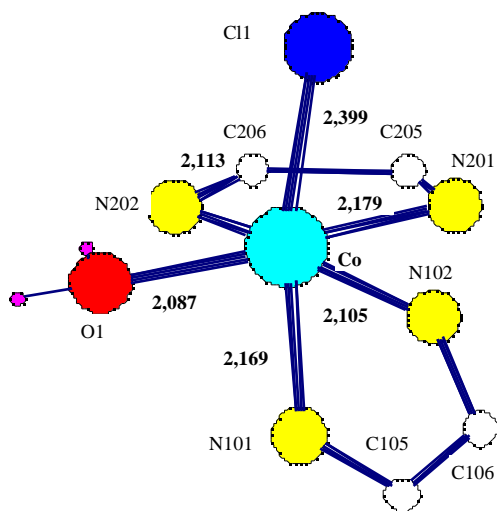


Fig. 5. Una visión simplificada de la esfera de coordinación del Co(II)

Los valores de todas las distancias se encuentran entre la suma de radios covalentes (Co - N = 2,01; Co - O = 1,99; Co - Cl = 2,25) Å y la suma de radios de Van der Waals (Co - N = 2,81; Co - O = 2,70; Co - Cl = 3,01) Å [43].

Por otra parte, la distancia metal oxígeno (2,087 Å) es similar a la encontrada en la bibliografía [41, 42] para otros complejos de Co(II) estudiados y que presentan una molécula de agua coordinada, con una distancia media Co - O(H₂O) de 2,120 Å.

Si un grupo OH forma puente entre dos centros metálicos, las distancias van entre 1,800 Å y 2,110 Å [44, 45], valores ligeramente inferiores a los encontrados para Co - O_{terminal} [41, 42].

El valor de la distancia Co - Cl₁ es de 2,399 Å, comparable con los valores encontrados en la bibliografía para un cloruro en posición terminal (los valores encontrados para Co - Cl_{terminal} son próximos a 2,400 Å [41, 42]).

Las dos distancias Co - N(piridil) son muy similares (2,179 y 2,169 Å), y más largas que las dos distancias Co - N(pirazol) (2,105 y 2,113 Å). Este hecho se describe también en la bibliografía para otros compuestos de la primera serie de transición y ligandos derivados del pirazol sintetizados en nuestro grupo de trabajo [1, 2, 9, 46].

La disposición cis de los dos ligandos, hace que los anillos quelatos se encuentren en dos planos imaginarios: uno en un plano vertical (A') y otro en un plano horizontal (A) como muestra la (Fig. 6). Son aproximadamente perpendiculares, formando entre ellos un ángulo de 92,78°. Los anillos fenilos están a un lado y otro del centro metálico, y forman entre ellos un ángulo ((B) - (B')) = 80,74°.

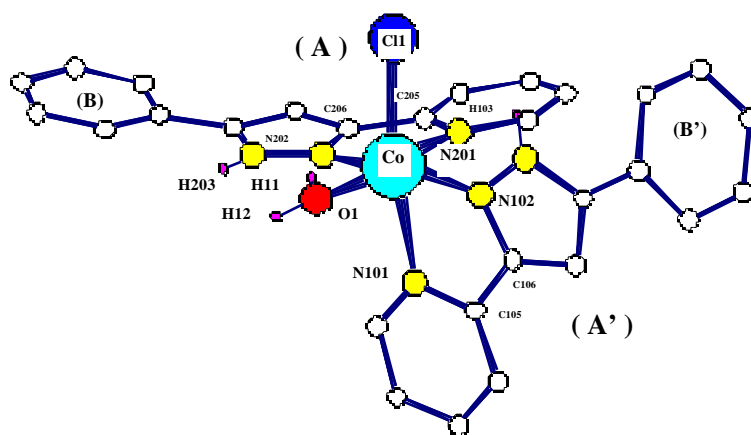


Fig. 6. Perspectiva del catión [Co(HL)₂ Cl H₂O]⁺

La presencia de anillos quelatos de cinco miembros impone una distorsión significativa de la coordinación octaédrica, de manera que los tres ángulos formados por átomos situados en vértices opuestos presentan los siguientes valores (O1-Co-N201 = 170,34°, N202-Co-

N102 = 163,52° y N101-Co-Cl1 = 168,48°), valores todos ellos inferiores a los de un octaedro perfecto que son de 180°.

Los ángulos *axial-Co-ecuatorial* oscilan entre 75,84° y 94,17° y los ángulos *ecuatorial-Co-ecuatorial* van entre 75,26° y 95,15°, valores diferentes de 90° que es el ángulo de un octaedro perfecto.

Debido a la buena resolución del cristal, se ha podido comprobar la no existencia de enlace de hidrógeno intramolecular entre NH(pirazol) y los átomos cloro y oxígeno del H₂O coordinados. Los valores de las distancias son mayores que la suma de radios de Van der Waals, y los ángulos están muy alejados de la linealidad 180°.

También se ha estudiado la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de cloro y el agua coordinada. Se han calculado las distancias y ángulos entre éstos y se ha observado que tanto la distancia O1...Cl1 = 3,292 Å, como H1i...Cl1 = 3,259 Å (i = 1, 2) son superiores a la suma de radios de Van der Waals (O...Cl = 3,27 Å, H...Cl = 2,95 Å). Los ángulos observados son muy inferiores a 180°, y por lo tanto se puede concluir que no hay interacción tipo puentes de hidrógeno entre la molécula de H₂O y el átomo de cloro.

Además del catión comentado, se observan un cloro (Cl2) y una molécula de H₂O no enlazados (*Fig. 7*).

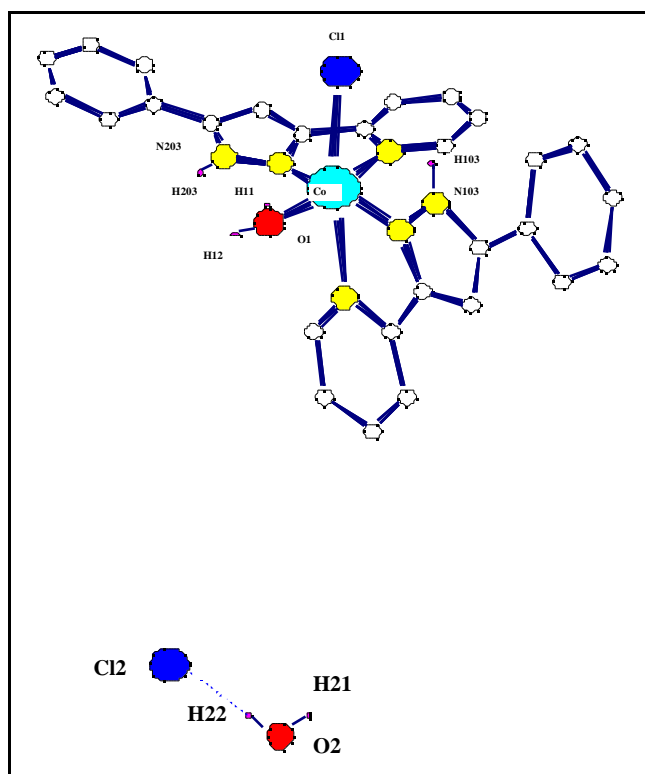


Fig. 7. Perspectiva de la molécula [Co(HL)⁰]₂ Cl H₂O] Cl H₂O

El ión cloruro (Cl2) está a 9,995 Å del ión cobalto, y el oxígeno O2(H₂O) está a 10,390 Å del cobalto.

También se han determinado las distancias entre átomos de diferente electronegatividad, para averiguar las posibles interacciones inter o intramoleculares.

Se ha observado que las distancias calculadas son todas ellas superiores a la suma de radios de Van der Waals, excepto la distancia H22...Cl2 = 2,341 Å que se encuentra entre la distancia covalente y la distancia de Van der Waals. Hecho que indica la interacción entre estos dos átomos. El valor encontrado 2,341 Å es concordante con los valores hallados en la bibliografía para compuestos semejantes [41, 42].

Hay muy pocos compuestos mononucleares de cobalto (II) con derivados pirazólicos descritos en la bibliografía. En concreto, no se han encontrado estructuras de Co(II) con un entorno similar, es decir ligandos derivados del pirazol, y aniones como cloruro y H₂O formando un entorno hexacoordinado.

La estructura encontrada para esta molécula es diferente a la mayoría de estructuras halladas con ligandos semejantes a los estudiados en este caso, tanto si se compara con los resultados del propio grupo de investigación, como con los hallados en la bibliografía.

Uno de los pocos ejemplos hallados en la bibliografía de estructura similar a la presentada en este trabajo, donde aparece un cobalto unido a dos ligandos bidentados, se encuentra en el complejo [Co(pa)₂ Cl (H₂O)] NO₃ · H₂O [41] (Fig. 8), siendo (pa) el ligando N-(2-piridilmetil)anilina:

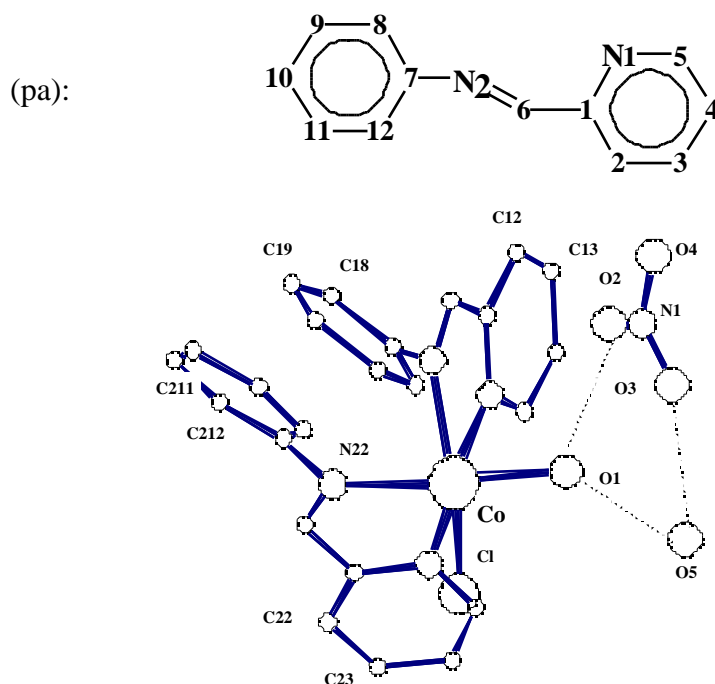


Fig. 8. Estructura de [Co(pa)₂ Cl(H₂O)]NO₃ · H₂O [41]

- En este complejo, al igual que el complejo aquí estudiado, el átomo de Co se encuentra unido a dos ligandos, completando la coordinación octaédrica con un átomo de

cloro y una molécula de H₂O.

- En esta estructura, la molécula de H₂O y el cloro están en posición cis formando un ángulo de 103,50°, valor un poco superior a la del compuesto estudiado en este caso que es de 94,17°.

- En este ejemplo también los fenilos están a un lado y otro fuera de la esfera de coordinación del metal.

- Las piridinas de esta estructura hacen entre ellas un ángulo de 73,20° inferior al ángulo encontrado en la estructura estudiada que es de 92,17°.

Al igual que en el caso estudiado, todas las distancias son comparables con los valores hallados en la bibliografía.

La **celda elemental** del compuesto estudiado está formada por dos moléculas de [Co(HL⁰)₂ Cl(H₂O)]Cl. H₂O. Una molécula se genera a partir de la otra aplicando la relación de simetría relativa al centro de inversión.

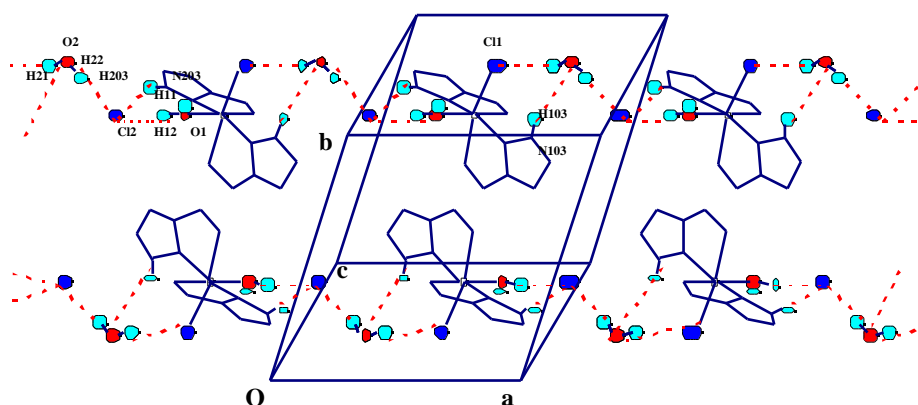
Es oportuno señalar que, al hacer un análisis estructural detallado de la celda elemental, se han dibujado figuras de dicha celda en diferentes direcciones, en las que se ha observado la posibilidad de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los aniones cloruros.

Por traslación a lo largo del eje x, x' = x ± 1, y' = y, z' = z; x' = 1-x, y' = 1-y, z' = 1-z; x' = 2-x, y' = 1-y, z' = 1-z; x' = -x, y' = 1-y, z' = 1-z, se originan cadenas paralelas a dicho eje, en las cuales los aniones [Co(HL⁰)₂(H₂O)Cl]⁺ se encuentran unidos entre sí por una molécula de agua y un anión cloruro.

Las distancias y los ángulos calculados para dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 9).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (C)	Dador-H...Aceptor (°)
O1-H12 0,852	O1...Cl2 3,106	H12...Cl2 2,272	O1-H12...Cl2 166,26
O2-H22 0,849	O2...Cl2 3,189	H22...Cl2 2,341	O2-H22...Cl2 175,63
O2-H21 0,854	O2...Cl1 3,202	H21...Cl1 2,378	O2-H21...Cl1 162,20
N203-H203 0,860	N203...Cl2 3,088	H203...Cl2 2,316	N203-H203...Cl2 149,47
N103-H103 0,860	N103...O2 3,653	H103...O2 3,018	N103-H103...O2 132,27

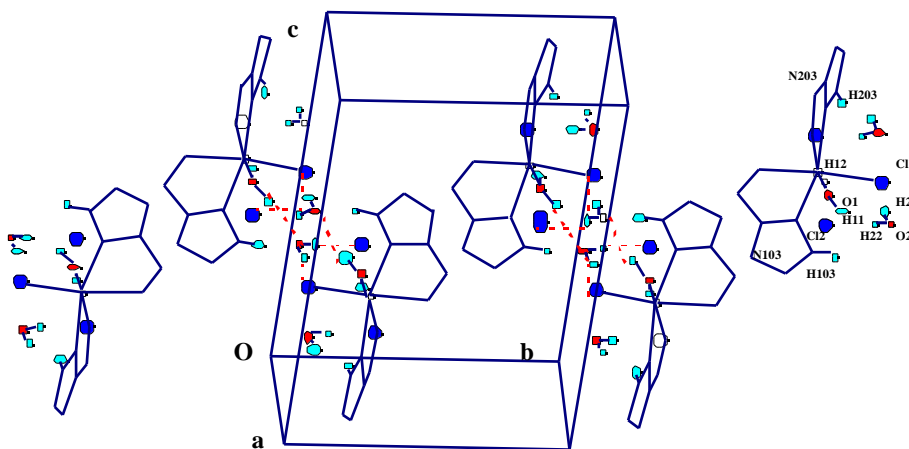
Los valores de las distancias H...Cl son inferiores a la suma de radios de Van der Waals (2,95 Å), mientras que H103...O2, es un poco superior (2,72 Å). Todo esto indica la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares dando lugar a la formación de cadenas infinitas.


 Fig. 9. Traslación de la celda según la dirección *a*

Por traslación a lo largo del eje *y*, $x' = x$, $y' = y \pm 1$, $z' = z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = 1-x$, $y' = 2-y$, $z' = 1-z$; $x' = 1-x$, $y' = -y$, $z' = 1-z$, se generan pares de moléculas paralelas a dicho eje. Estas dos moléculas interactúan entre ellas mediante formación de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de agua coordinada y el oxígeno del agua no coordinada, los hidrógenos de este último forman puentes tanto con el cloruro de la propia molécula como con el cloruro no coordinado. Así, las distancias y los ángulos de dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 10).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (Å)	Dador-H...Aceptor (°)				
O1-H11	0,859	O1...O2	2,717	H11...O2	1,862	O1-H11...O2	173,16
O2-H21	0,854	O2...Cl1	3,202	H21...Cl1	2,378	O2-H21...Cl1	162,20
O2-H22	0,849	O2...Cl2	3,189	H22...Cl2	2,341	O2-H22...Cl2	175,63

Las distancias H...O e H...Cl son inferiores a la suma de radios de Van der Waals (H...Cl = 2,95 Å, H...O = 2,72 Å). Las cuales indican fuertes interacciones de hidrógeno intermoleculares como se observa en la (Fig. 10).


 Fig. 10. Traslación de la celda según la dirección *b*

Por traslación a lo largo del eje z , $x' = x$, $y' = y$, $z' = z \pm 1$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 2-z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = -z$, se generan dos cadenas de moléculas discretas sin ningún tipo de interacción entre sí. También se observa la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o mediante aniones cloruros, como se muestra en la (Fig. 11).

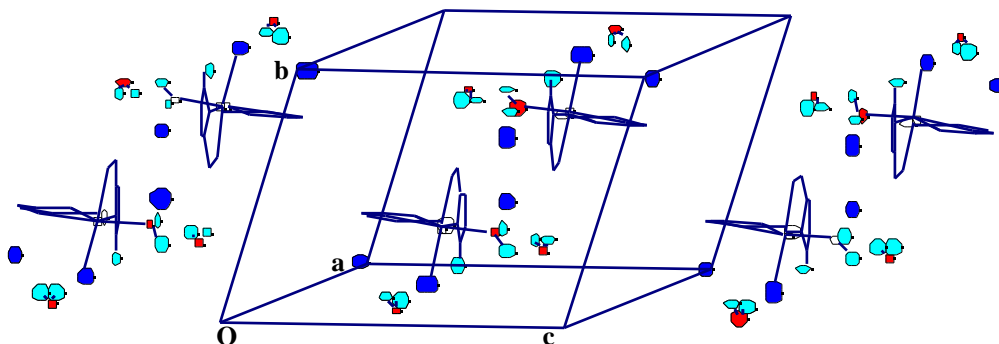


Fig. 11. Traslación de la celda según la dirección c

Así pues, las moléculas consideradas inicialmente discretas, interactúan de manera que cada molécula de una determinada cadena interactúa con otras moléculas pertenecientes a la misma cadena y a las moléculas de la cadena opuesta, ésto mediante los dos cloruros y dos moléculas de agua. Como resultado se origina una estructura polimérica unidimensional en forma de capas infinitas paralelas al plano (a, b) , como se observa en la (Fig. 12). No se observan interacciones entre capas.

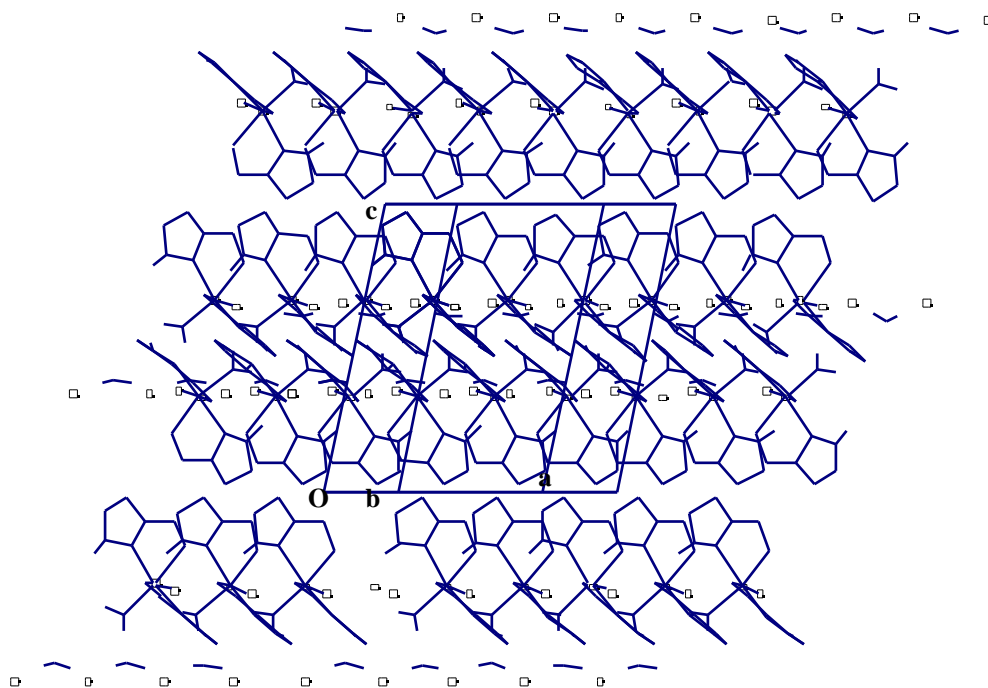


Fig. 12. Visión de la celda elemental del complejo $[Co(HL^0)_2Cl(H_2O)]Cl \cdot H_2O$ proyectada sobre el plano (a, c)

Tabla 14. Distancias (Å) más significativas de la molécula $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Co - Cl1	2,399	C207 - C206	1,380
Co - O1	2,087	C206 - N202	1,326
Co - N101	2,170	C206 - C205	1,458
Co - N102	2,105	C205 - C204	1,383
Co - N201	2,179	C204 - C203	1,371
Co - N202	2,113	C203 - C202	1,373
N102 - N103	1,341	C202 - C201	1,365
N103 - H103	0,860	C201 - N201	1,338
N203 - H203	0,860	N101 - C101	1,327
Co - O2	10,390	C101 - C102	1,368
O2 - Cl2	3,189	C102 - C103	1,375
H22 - Cl2	2,341	C103 - C104	1,374
H21 - Cl2	3,555	C104 - C105	1,378
H11 - Cl2	8,949	C105 - C106	1,463
H12 - Cl2	8,335	C105 - N101	1,348
N202 - N203	1,339	C106 - N102	1,339
N203 - C208	1,353	N103 - C108	1,346
C208 - C209	1,461	C108 - C107	1,376
C209 - C210	1,388	C107 - C106	1,381
C210 - C211	1,366	C108 - C109	1,461
C211 - C212	1,347	C109 - C110	1,400
C212 - C213	1,380	C110 - C111	1,383
C213 - C214	1,389	C111 - C112	1,351
C214 - C209	1,375	C112 - C113	1,371
C208 - C207	1,375	C113 - C114	1,384
		C114 - C109	1,381

Tabla 15. Ángulos (°) más significativas de la molécula $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cl1 - Co - N201	87,35	N202 - Co - N101	92,12
Cl1 - Co - N202	97,67	N202 - Co - O1	95,14
Cl1 - Co - N101	168,48	N202 - Co - N102	163,52
Cl1 - Co - O1	94,18	N101 - Co - O1	90,98
Cl1 - Co - N102	93,76	N101 - Co - N102	75,45
N201 - Co - N202	75,29	O1 - Co - N102	95,83
N201 - Co - N101	89,27	Co - N102 - N103	163,17
N201 - Co - O1	170,43	Co - N202 - N203	163,13
N201 - Co - N102	93,50		

III. 5. Estructura Cristalina del complejo $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2 \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La estructura cristalina del complejo $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2 \text{Cl} \text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ fue determinada por difracción de rayos-X de un monocristal de color marrón, obtenido por evaporación del producto de fórmula empírica $\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en CH_3CN .

Datos Cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	608,390 g/mol
Tamaño	0,5 x 0,4 x 0,4 mm
Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Parámetros de celda	$a = 10,466(4) \text{ \AA}$ $b = 10,918(5) \text{ \AA}$ $c = 13,436(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 74,99(3)^\circ$ $\beta = 78,02(3)^\circ$ $\gamma = 72,77(4)^\circ$
Volumen de la celda	$1402,0(1) \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 2$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 8,4 \text{ cm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2\sigma(I)$)	$R(F) = 0,035$ $R_w(F^2) = 0,103$
F(000)	626,0
Densidad	$1,441 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

La vista en perspectiva del catión $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2 \text{Cl} \text{H}_2\text{O}]^+$ se muestra a continuación (Fig. 4), en la que los átomos están numerados de acuerdo con la notación usada en la (Anexo II.1, tabla 1, 2). Este dibujo está realizado mediante el programa “éster” [40]. Las distancias y ángulos más relevantes se presentan en las tablas 14 y 15.

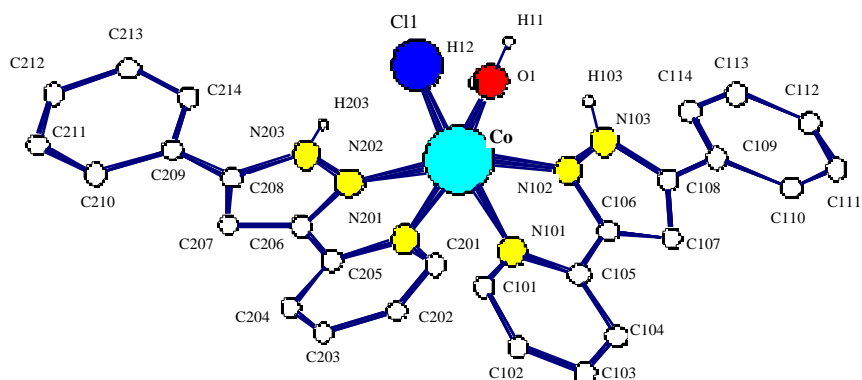


Fig. 4. Estructura del catión $[Co(HL^0)_2 Cl H_2O]^+$

La unidad cristalográfica independiente del complejo $[Co(HL^0)Cl H_2O]^+$ está formada por un ion Co^{2+} unido a dos ligandos, a un átomo de cloro y a una molécula de H_2O , formando un entorno hexacoordinado.

Además de este catión, hay un ion cloruro y una molécula de agua no coordinados al metal.

El centro metálico está enlazado a dos moléculas de ligando, uniéndose a cada una de ellas por un nitrógeno piridínico y uno de los nitrógenos del pirazol. A su vez, los ligandos actúan como ligandos bidentados, mediante sus nitrógenos (un nitrógeno del pirazol y un nitrógeno de la piridina), en una disposición cis.

Las cuatro distancias entre el centro metálico y los nitrógenos enlazados son aproximadamente de 2,12 Å, valor concordante con los valores hallados en la bibliografía para otros complejos de cobalto con un entorno semejante [41, 42].

Los valores de las distancias son variables, por lo que el octaedro de coordinación puede describirse como axialmente alargado en la dirección del cloruro (Fig. 5).

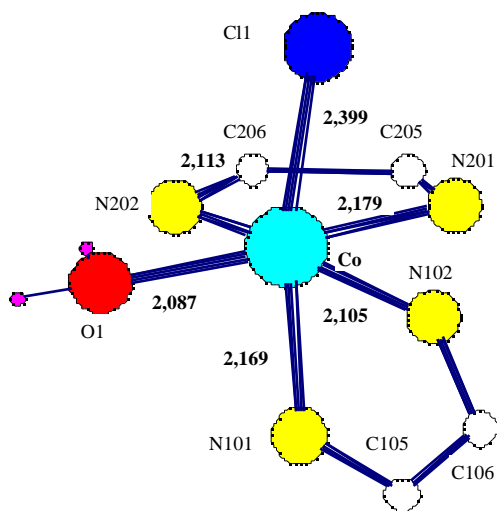


Fig. 5. Una visión simplificada de la esfera de coordinación del Co(II)

Los valores de todas las distancias se encuentran entre la suma de radios covalentes (Co - N = 2,01; Co - O = 1,99; Co - Cl = 2,25) Å y la suma de radios de Van der Waals (Co - N = 2,81; Co - O = 2,70; Co - Cl = 3,01) Å [43].

Por otra parte, la distancia metal oxígeno (2,087 Å) es similar a la encontrada en la bibliografía [41, 42] para otros complejos de Co(II) estudiados y que presentan una molécula de agua coordinada, con una distancia media Co - O(H₂O) de 2,120 Å.

Si un grupo OH forma puente entre dos centros metálicos, las distancias van entre 1,800 Å y 2,110 Å [44, 45], valores ligeramente inferiores a los encontrados para Co - O_{terminal} [41, 42].

El valor de la distancia Co - Cl₁ es de 2,399 Å, comparable con los valores encontrados en la bibliografía para un cloruro en posición terminal (los valores encontrados para Co - Cl_{terminal} son próximos a 2,400 Å [41, 42]).

Las dos distancias Co - N(piridil) son muy similares (2,179 y 2,169 Å), y más largas que las dos distancias Co - N(pirazol) (2,105 y 2,113 Å). Este hecho se describe también en la bibliografía para otros compuestos de la primera serie de transición y ligandos derivados del pirazol sintetizados en nuestro grupo de trabajo [1, 2, 9, 46].

La disposición cis de los dos ligandos, hace que los anillos quelatos se encuentren en dos planos imaginarios: uno en un plano vertical (A') y otro en un plano horizontal (A) como muestra la (Fig. 6). Son aproximadamente perpendiculares, formando entre ellos un ángulo de 92,78°. Los anillos fenilos están a un lado y otro del centro metálico, y forman entre ellos un ángulo ((B) - (B')) = 80,74°.

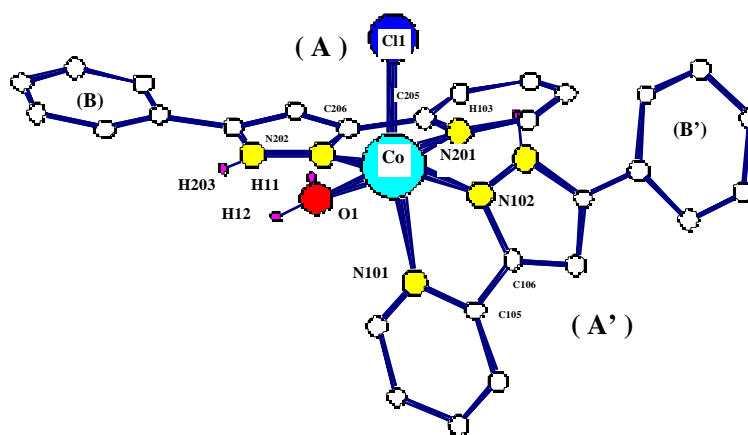


Fig. 6. Perspectiva del catión $[Co(HL)_2 Cl H_2O]^+$

La presencia de anillos quelatos de cinco miembros impone una distorsión significativa de la coordinación octaédrica, de manera que los tres ángulos formados por átomos situados en vértices opuestos presentan los siguientes valores (O1-Co-N201 = 170,34°, N202-Co-

N102 = 163,52° y N101-Co-Cl1 = 168,48°), valores todos ellos inferiores a los de un octaedro perfecto que son de 180°.

Los ángulos *axial-Co-ecuatorial* oscilan entre 75,84° y 94,17° y los ángulos *ecuatorial-Co-ecuatorial* van entre 75,26° y 95,15°, valores diferentes de 90° que es el ángulo de un octaedro perfecto.

Debido a la buena resolución del cristal, se ha podido comprobar la no existencia de enlace de hidrógeno intramolecular entre NH(pirazol) y los átomos cloro y oxígeno del H₂O coordinados. Los valores de las distancias son mayores que la suma de radios de Van der Waals, y los ángulos están muy alejados de la linealidad 180°.

También se ha estudiado la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de cloro y el agua coordinada. Se han calculado las distancias y ángulos entre éstos y se ha observado que tanto la distancia O1...Cl1 = 3,292 Å, como H1i...Cl1 = 3,259 Å (i = 1, 2) son superiores a la suma de radios de Van der Waals (O...Cl = 3,27 Å, H...Cl = 2,95 Å). Los ángulos observados son muy inferiores a 180°, y por lo tanto se puede concluir que no hay interacción tipo puentes de hidrógeno entre la molécula de H₂O y el átomo de cloro.

Además del catión comentado, se observan un cloro (Cl2) y una molécula de H₂O no enlazados (*Fig. 7*).

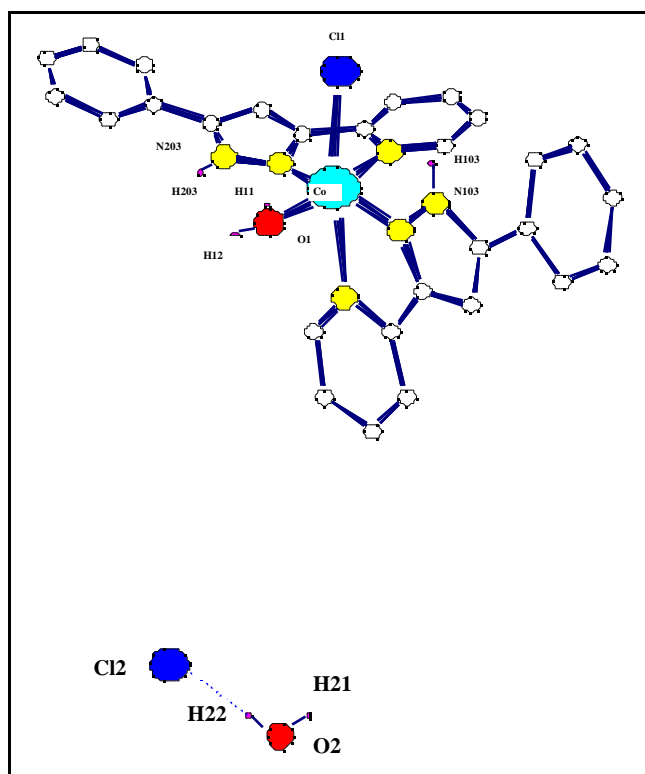


Fig. 7. Perspectiva de la molécula [Co(HL)⁰]₂ Cl H₂O] Cl H₂O

El ión cloruro (Cl2) está a 9,995 Å del ión cobalto, y el oxígeno O2(H₂O) está a 10,390 Å del cobalto.

También se han determinado las distancias entre átomos de diferente electronegatividad, para averiguar las posibles interacciones inter o intramoleculares.

Se ha observado que las distancias calculadas son todas ellas superiores a la suma de radios de Van der Waals, excepto la distancia H22...Cl2 = 2,341 Å que se encuentra entre la distancia covalente y la distancia de Van der Waals. Hecho que indica la interacción entre estos dos átomos. El valor encontrado 2,341 Å es concordante con los valores hallados en la bibliografía para compuestos semejantes [41, 42].

Hay muy pocos compuestos mononucleares de cobalto (II) con derivados pirazólicos descritos en la bibliografía. En concreto, no se han encontrado estructuras de Co(II) con un entorno similar, es decir ligandos derivados del pirazol, y aniones como cloruro y H₂O formando un entorno hexacoordinado.

La estructura encontrada para esta molécula es diferente a la mayoría de estructuras halladas con ligandos semejantes a los estudiados en este caso, tanto si se compara con los resultados del propio grupo de investigación, como con los hallados en la bibliografía.

Uno de los pocos ejemplos hallados en la bibliografía de estructura similar a la presentada en este trabajo, donde aparece un cobalto unido a dos ligandos bidentados, se encuentra en el complejo [Co(pa)₂ Cl (H₂O)] NO₃ · H₂O [41] (Fig. 8), siendo (pa) el ligando N-(2-piridilmetil)anilina:

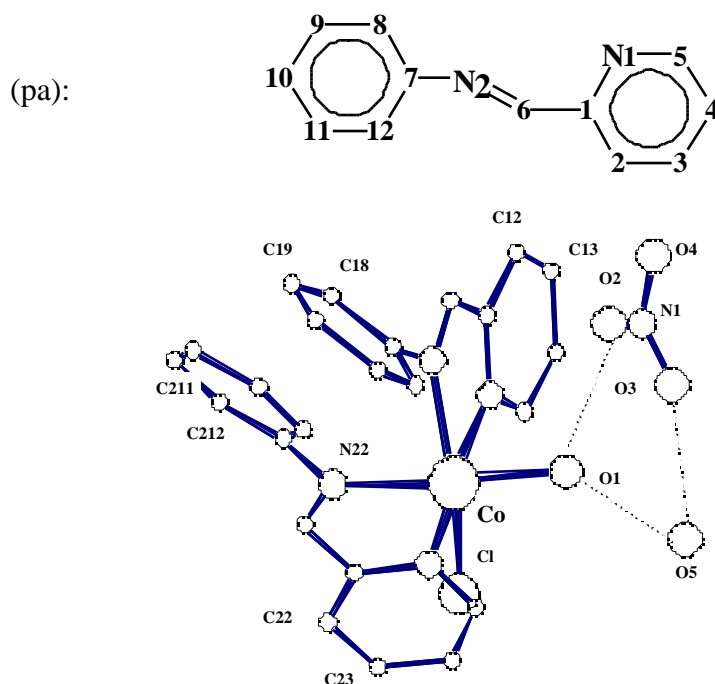


Fig. 8. Estructura de [Co(pa)₂ Cl(H₂O)]NO₃ · H₂O [41]

- En este complejo, al igual que el complejo aquí estudiado, el átomo de Co se encuentra unido a dos ligandos, completando la coordinación octaédrica con un átomo de

cloro y una molécula de H₂O.

- En esta estructura, la molécula de H₂O y el cloro están en posición cis formando un ángulo de 103,50°, valor un poco superior a la del compuesto estudiado en este caso que es de 94,17°.

- En este ejemplo también los fenilos están a un lado y otro fuera de la esfera de coordinación del metal.

- Las piridinas de esta estructura hacen entre ellas un ángulo de 73,20° inferior al ángulo encontrado en la estructura estudiada que es de 92,17°.

Al igual que en el caso estudiado, todas las distancias son comparables con los valores hallados en la bibliografía.

La **celda elemental** del compuesto estudiado está formada por dos moléculas de [Co(HL⁰)₂ Cl(H₂O)]Cl. H₂O. Una molécula se genera a partir de la otra aplicando la relación de simetría relativa al centro de inversión.

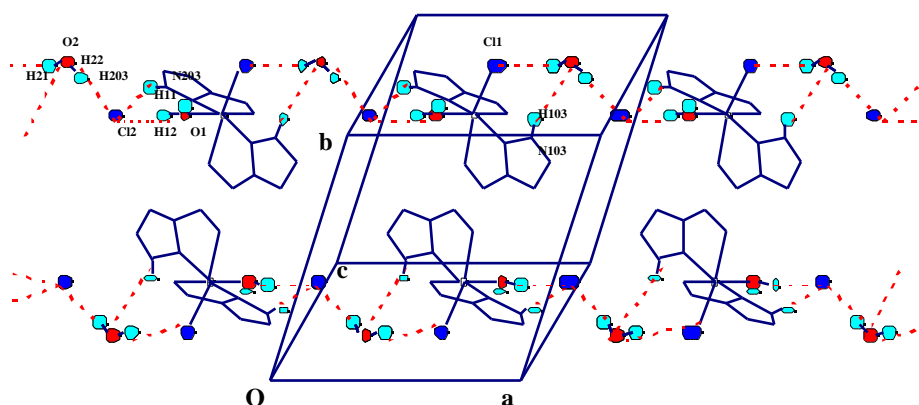
Es oportuno señalar que, al hacer un análisis estructural detallado de la celda elemental, se han dibujado figuras de dicha celda en diferentes direcciones, en las que se ha observado la posibilidad de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los aniones cloruros.

Por traslación a lo largo del eje x, $x' = x \pm 1$, $y' = y$, $z' = z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = 2-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = -x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$, se originan cadenas paralelas a dicho eje, en las cuales los aniones [Co(HL⁰)₂(H₂O)Cl]⁺ se encuentran unidos entre sí por una molécula de agua y un anión cloruro.

Las distancias y los ángulos calculados para dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 9).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (C)	Dador-H...Aceptor (°)
O1-H12 0,852	O1...Cl2 3,106	H12...Cl2 2,272	O1-H12...Cl2 166,26
O2-H22 0,849	O2...Cl2 3,189	H22...Cl2 2,341	O2-H22...Cl2 175,63
O2-H21 0,854	O2...Cl1 3,202	H21...Cl1 2,378	O2-H21...Cl1 162,20
N203-H203 0,860	N203...Cl2 3,088	H203...Cl2 2,316	N203-H203...Cl2 149,47
N103-H103 0,860	N103...O2 3,653	H103...O2 3,018	N103-H103...O2 132,27

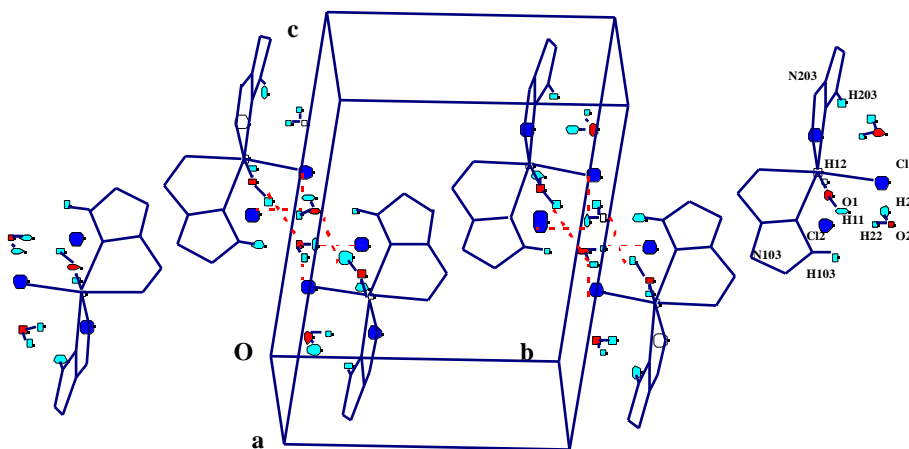
Los valores de las distancias H...Cl son inferiores a la suma de radios de Van der Waals (2,95 Å), mientras que H103...O2, es un poco superior (2,72 Å). Todo esto indica la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares dando lugar a la formación de cadenas infinitas.


 Fig. 9. Traslación de la celda según la dirección *a*

Por traslación a lo largo del eje *y*, $x' = x$, $y' = y \pm 1$, $z' = z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = 1-x$, $y' = 2-y$, $z' = 1-z$; $x' = 1-x$, $y' = -y$, $z' = 1-z$, se generan pares de moléculas paralelas a dicho eje. Estas dos moléculas interactúan entre ellas mediante formación de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de agua coordinada y el oxígeno del agua no coordinada, los hidrógenos de este último forman puentes tanto con el cloruro de la propia molécula como con el cloruro no coordinado. Así, las distancias y los ángulos de dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 10).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (Å)	Dador-H...Aceptor (°)				
O1-H11	0,859	O1...O2	2,717	H11...O2	1,862	O1-H11...O2	173,16
O2-H21	0,854	O2...Cl1	3,202	H21...Cl1	2,378	O2-H21...Cl1	162,20
O2-H22	0,849	O2...Cl2	3,189	H22...Cl2	2,341	O2-H22...Cl2	175,63

Las distancias H...O e H...Cl son inferiores a la suma de radios de Van der Waals (H...Cl = 2,95 Å, H...O = 2,72 Å). Las cuales indican fuertes interacciones de hidrógeno intermoleculares como se observa en la (Fig. 10).


 Fig. 10. Traslación de la celda según la dirección *b*

Por traslación a lo largo del eje z , $x' = x$, $y' = y$, $z' = z \pm 1$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 2-z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = -z$, se generan dos cadenas de moléculas discretas sin ningún tipo de interacción entre sí. También se observa la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o mediante aniones cloruros, como se muestra en la (Fig. 11).

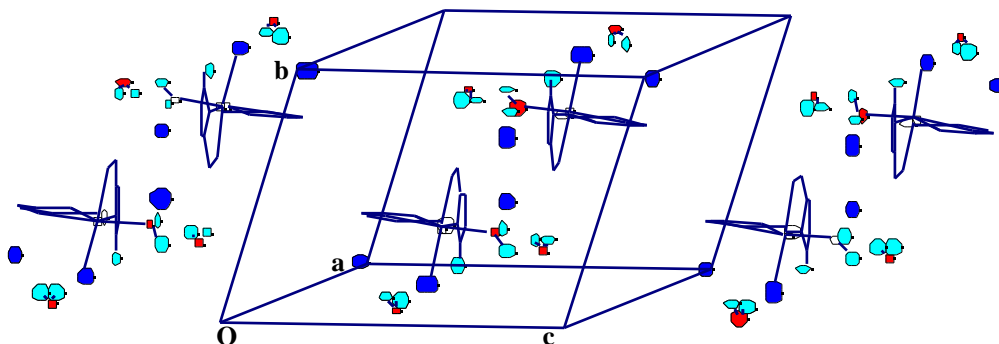


Fig. 11. Traslación de la celda según la dirección c

Así pues, las moléculas consideradas inicialmente discretas, interactúan de manera que cada molécula de una determinada cadena interactúa con otras moléculas pertenecientes a la misma cadena y a las moléculas de la cadena opuesta, ésto mediante los dos cloruros y dos moléculas de agua. Como resultado se origina una estructura polimérica unidimensional en forma de capas infinitas paralelas al plano (a, b) , como se observa en la (Fig. 12). No se observan interacciones entre capas.

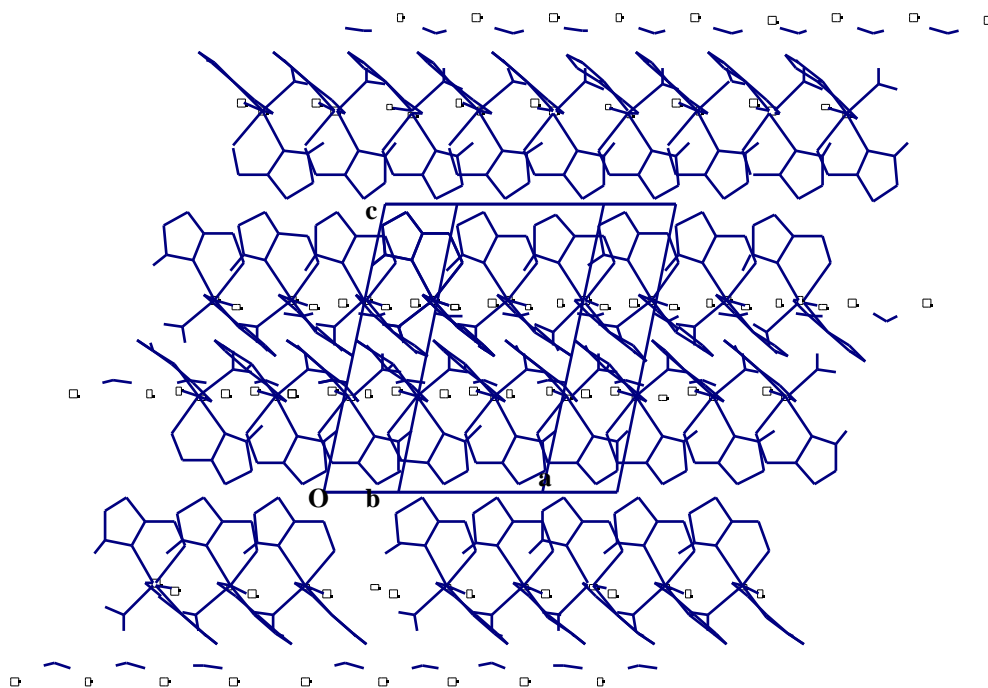


Fig. 12. Visión de la celda elemental del complejo $[Co(HL^0)_2Cl(H_2O)]Cl \cdot H_2O$ proyectada sobre el plano (a, c)

Tabla 14. Distancias (Å) más significativas de la molécula $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Co - Cl1	2,399	C207 - C206	1,380
Co - O1	2,087	C206 - N202	1,326
Co - N101	2,170	C206 - C205	1,458
Co - N102	2,105	C205 - C204	1,383
Co - N201	2,179	C204 - C203	1,371
Co - N202	2,113	C203 - C202	1,373
N102 - N103	1,341	C202 - C201	1,365
N103 - H103	0,860	C201 - N201	1,338
N203 - H203	0,860	N101 - C101	1,327
Co - O2	10,390	C101 - C102	1,368
O2 - Cl2	3,189	C102 - C103	1,375
H22 - Cl2	2,341	C103 - C104	1,374
H21 - Cl2	3,555	C104 - C105	1,378
H11 - Cl2	8,949	C105 - C106	1,463
H12 - Cl2	8,335	C105 - N101	1,348
N202 - N203	1,339	C106 - N102	1,339
N203 - C208	1,353	N103 - C108	1,346
C208 - C209	1,461	C108 - C107	1,376
C209 - C210	1,388	C107 - C106	1,381
C210 - C211	1,366	C108 - C109	1,461
C211 - C212	1,347	C109 - C110	1,400
C212 - C213	1,380	C110 - C111	1,383
C213 - C214	1,389	C111 - C112	1,351
C214 - C209	1,375	C112 - C113	1,371
C208 - C207	1,375	C113 - C114	1,384
		C114 - C109	1,381

Tabla 15. Ángulos (°) más significativas de la molécula $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cl1 - Co - N201	87,35	N202 - Co - N101	92,12
Cl1 - Co - N202	97,67	N202 - Co - O1	95,14
Cl1 - Co - N101	168,48	N202 - Co - N102	163,52
Cl1 - Co - O1	94,18	N101 - Co - O1	90,98
Cl1 - Co - N102	93,76	N101 - Co - N102	75,45
N201 - Co - N202	75,29	O1 - Co - N102	95,83
N201 - Co - N101	89,27	Co - N102 - N103	163,17
N201 - Co - O1	170,43	Co - N202 - N203	163,13
N201 - Co - N102	93,50		