

VII
RESUMEN
PROPUESTAS ESTRUCTURALES
Y
CONCLUSIONES

VII. 1. Discusión de resultados y propuestas estructurales

{ En este capítulo se **resumirán** los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, intentando generalizar estos resultados siempre que sea posible.

Se han sintetizado por primera vez cuatro nuevos ligandos:

- 3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (HL^0).
- 3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol (HL^1).
- bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol (H_2L^2).
- 3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil))dipirazol (H_2L^3).

Estos ligandos han sido caracterizados por las técnicas:

- Análisis elemental.
- Espectroscopía IR.
- Resonancia magnética nuclear: 1H -RMN y ^{13}C -RMN.
- Espectrometría de masas (EM).

Con los ligandos **3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (HL^0)** y **3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol (HL^1)**, se ha ensayado la complejación en sistemas M/HL siendo M los metales **Co(II)**, **Ni(II)**, **Cu(II)** y **Pd(II)**, empleando como aniones Haluros, Nitratos y Acetatos y ensayándose diferentes proporciones M:HL. A partir de estos reactivos se han aislado productos con tres estequiometrías diferentes (1M:1HL), (1M:2HL) y (2M:1HL¹):

⟨⟨ Los **análisis elementales** han permitido tener una primera aproximación al problema, obteniéndose la relación estequiométrica presente en los diferentes productos.

- Para el caso de los **haluros**, la estequiometría encontrada para los complejos de **Ni(II)** es independiente tanto del ligando utilizado como de la relación molar M:HL de partida, dando siempre complejos con estequiometría **Ni(HL)₂X₂ · xH₂O**, mientras que para el **Co(II)** y el **Cu(II)**, la estequiometría obtenida depende de la proporción M:HL. Si se utiliza la proporción 1M:1HL se obtienen complejos de estequiometría **M(HL)₂X₂ · xH₂O**, mientras que si se utiliza la proporción 1M:2HL el complejo final tiene una fórmula empírica **M(HL)₂X₂ · xH₂O**.

- Para el caso de los **nitratos**, tanto para el **Co(II)** como para el **Ni(II)**, los complejos obtenidos son independientes tanto de las relaciones molares M:HL utilizadas como del ligando, obteniéndose siempre complejos de estequiometría 1M:2HL, **M(HL)₂(NO₃)₂ · xH₂O**. Mientras que en el caso de los complejos de **Cu(II)**, se observa que la estequiometría final depende tanto de la proporción M:HL inicial como del ligando, obteniéndose una sola estequiometría en el caso de HL^1 (1metal 2 ligandos y 2 nitratos), en cambio con HL^0 , se han

podido aislar dos compuestos de estequiometrías (1M:1HL) $\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y (1M:2HL) $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dependiendo de la relación metal : ligando de partida.

• Para el caso de los **acetatos**, la estequiometría encontrada para los complejos de **Ni(II)** y **Pd(II)** es independiente tanto del ligando utilizado como de la proporción M:HL. Obteniéndose siempre complejos de estequiometría 1 metal 2 ligandos y 2 acetatos en el caso de Ni(II) y Pd(L)₂ en los complejos de Pd(II). Mientras que para **Co(II)** y **Cu(II)** se han obtenido diferentes estequiometrías:

- El Co(II) depende del ligando, para la proporción 1M:2HL, se obtiene $\text{Co}(\text{L}^0)_2$ y $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

- El Cu(II) es independiente de la proporción M:HL cuando se utiliza como ligando HL^1 , mientras que depende de ésta cuando se utiliza HL^0 , obteniéndose los complejos de estequiometría $\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$) y $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$.

Las estequiometrias obtenidas están recogidas en la siguiente tabla.

	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pd(II)
Haluros ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$)	$\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$	---	$\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2$	---
	$\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{X}$	---	---	---
	$\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2$	$\text{Ni}(\text{HL})_2\text{X}_2$	$\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$	---
	---	---	$[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$	---
Nitratos ($\text{X}^- = \text{NO}_3^-$)	---	---	$\text{Cu}(\text{HL}^0)\text{X}_2$	---
	$\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2$	$\text{Ni}(\text{HL})_2\text{X}_2$	$\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$	---
Acetatos ($\text{X}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$)	$\text{Co}(\text{L}^0)_2$	---	$\text{Cu}(\text{L}^0)_2$	$\text{Pd}(\text{L})_2$
	$\text{Co}_2(\text{L}^1)\text{X}_3$	---	---	---
	---	---	$\text{Cu}(\text{L})\text{X}$	---
	---	$\text{Ni}(\text{HL})_2\text{X}_2$	---	----

Con $\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1, \text{L} = \text{L}^0, \text{L}^1$: ligando desprotonado.

Estas estequiometrias siempre están acompañadas de moléculas de disolvente.

En todos los complejos sintetizados el ligando es neutro, a excepción de los sintetizados con Co(II), Cu(II), Pd(II) y acetatos.

⟨⟨ La determinación de la **conductividad molar** de todos estos compuestos, ha permitido saber si los aniones están coordinados o no al metal.

- Los resultados obtenidos para los **haluros** muestran que:
 - La mayoría de los complejos de **Co(II)** son conductores en metanol y no en acetonitrilo. La conductividad en metanol muestra que son electrolitos (1:1) y algunos complejos electrolitos (1:2).
 - La mayoría de los complejos de **Ni(II)** son conductores en metanol y en DMF, siendo electrolitos (1:1) ó (1:2).
 - Los complejos de **Cu(II)**, son todos no conductores en DMF y DMSO excepto los complejos $\text{Cu}(\text{HL}^1)_n\text{Br}_2$ ($n=1, 2$) que son electrolitos (1:1).
- Los resultados de conductividad molar obtenidos para todos los complejos con **nitratos** muestran que son conductores en diferentes disolventes, dando electrolitos entre (1:1) y (1:2) en el caso de Co(II) y Ni(II) y electrolitos (1:1) en el caso de Cu(II).
- Los resultados de conductividad molar obtenidos para todos los complejos con **acetatos**, muestran que la mayoría de estos compuestos son no conductores.
- * El estudio de la conductividad permite llegar a la conclusión que para los complejos con haluros y nitratos, los aniones pueden estar tanto dentro como fuera de la esfera de coordinación y los compuestos tienen por fórmula $[\text{M}(\text{HL})_n\text{X}_x]\text{X}_y$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{OH}^-$; $x = 0, 1, 2$; $y = 0, 1, 2$). Mientras que para los complejos con acetatos, los aniones se encuentran coordinados al metal.

⟨⟨ Basándonos en el estudio de los **espectros IR**:

- Para los **haluros** y en particular el estudio del intervalo $450\text{-}100\text{ cm}^{-1}$, intervalo en el que aparecen las vibraciones metal halógeno. El estudio de esta zona no aporta información definitiva sobre el tipo de coordinación, ya que en esta zona aparecen gran cantidad de bandas, hecho que hace difícil su asignación. Para el complejo $\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{Br}$ es difícil llegar a una conclusión definitiva ya que no ha podido identificarse por IR la banda $\nu(\text{Co-OH})$, aunque probablemente el grupo OH se encuentra formando puente entre dos metales.
- Para los **nitratos** y en particular el estudio del intervalo $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, ha mostrado la presencia de nitratos monodentados ($\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), iónicos ($\text{Co}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{EtOH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $x=0(\text{HL}^0)$, $x=1(\text{HL}^1)$) y mixtos ($\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).
- Para los **acetatos**, y en particular el estudio del intervalo $1650\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, ha mostrado la presencia de acetatos monodentados ($\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) y bidentados-puente $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

⟨⟨ La técnica *espectroscopía UV-Visible-NIR* realizada en diferentes medios, ha permitido determinar el número de coordinación del metal en la mayoría de los casos.

- Para el caso de los complejos de **Co(II)**, se ha visto la importancia del medio y su influencia sobre la coordinación en cada una de las estequiometrias.

- En metanol, parece ser que todos los complejos tienen número de coordinación 6 y posiblemente geometría octaédrica distorsionada.

- En acetonitrilo, parece que todos ellos presentan un equilibrio entre el número de coordinación 4 y el número de coordinación 6.

- Para el caso del **Ni(II)**, todos los compuestos presentan una gran similitud entre ellos, tanto los espectros registrados en metanol como en DMF, estos espectros parecen indicar que el Ni(II) tiene número de coordinación 6 y posiblemente geometría octaédrica distorsionada.

- Para el caso del **Cu(II)**, ha sido más difícil precisar el número de coordinación para cada compuesto y por tanto poder precisar la geometría. Pero a partir de los estudios hechos se ha llegado a que:

- En sólido, parece ser que:

$\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$) tienen número de coordinación 5 o 6 con geometría bipirámide de base trigonal, pirámide de base cuadrada u octaédrica distorsionada.

$\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) la coordinación es 4 y geometría tetraédrica distorsionada.

$\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$ tiene número de coordinación 4 o 5 (Td, PBC distorsionadas).

- En solución parece ser que en algunos complejos el metal aumenta su número de coordinación, mientras que en otros se mantiene o incluso puede disminuir.

*** La dificultad de la determinación de la coordinación en algunos de los compuestos, podría explicarse, que en medios orgánicos, las moléculas del propio disolvente o las moléculas de agua del mismo, pueden coordinar al metal intercambiándose por los iones Cl^- , Br^- , NO_3^- o completando la esfera de coordinación hasta números de coordinación más elevados, por este motivo, se observa que en algunos de los compuestos estudiados hay un aumento en el número de coordinación del metal, cuando se pasa del producto en sólido al producto en solución.

⟨⟨ Estudio de *la voltametría cíclica*:

En este trabajo se han hecho también unos *estudios preliminares de voltametría cíclica*, con los compuestos $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^0)(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})$ en DMF, realizado con un método transitorio como la voltametría cíclica sobre un electrodo plano de Pt.

En este estudio se ha puesto en evidencia:

- Una transferencia electrónica lenta ($\approx 0,35$) de Cu(II) a Cu(I).
- La sustitución de un ligando L^0 por un acetato es energéticamente mas parecida (sólo difieren en $3,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que no sustituir un L^0 por un L^1 (difieren en $29,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- La adsorción de los compuestos de Cu(I) formados es anormalmente alta, en particular la del compuesto $\text{Cu}(L^1)(\text{CH}_3\text{COO})$ si se compara con procesos parecidos en medios análogos.

« A lo largo del presente trabajo ha sido posible resolver por *difracción de Rayos-X en monocristal* 7 estructuras cristalinas de diferentes complejos, sintetizados con diferentes metales, aniones y ligandos:

- Se ha resuelto la estructura cristalina del complejo $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en el cual se observa que el Co(II) está enlazado a dos ligandos neutros, terminando la coordinación 6 con un Cl^- y un H_2O , formando una geometría octaédrica distorsionada, el otro cloruro y otra H_2O se encuentran fuera de la esfera de coordinación del metal (*Fig. 1*).

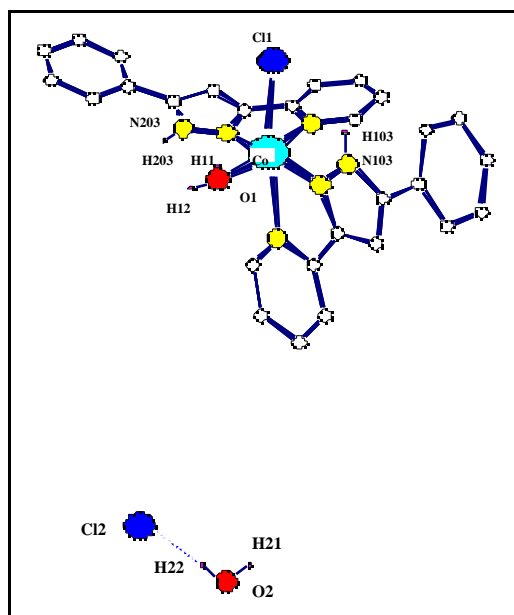


Fig. 1. Estructura cristalina de $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

- Ha sido posible también resolver dos estructuras cristalinas de Ni(II). La primera es $[\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y la segunda es $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ (**2**). Tanto en la primera como en la segunda los centros metálicos están coordinados a dos ligandos neutros, terminando la coordinación 6, sea con $2\text{H}_2\text{O}$ o con un H_2O y un cloruro formando geometrías octaédricas distorsionadas.

Los otros haluros son iónicos.

La primera estructura (**1**) es un dímero de Ni(II), formado por dos unidades cristalográficamente independientes una de otra. Cada unidad monomérica está formada por dos ligandos que coordinan un Ni(II) (*Fig. 2*). Mientras la estructura de níquel con

bromuros (2) es un monómero similar a la unidad de la estructura (1) que tiene dos aguas coordinadas (Fig. 3).

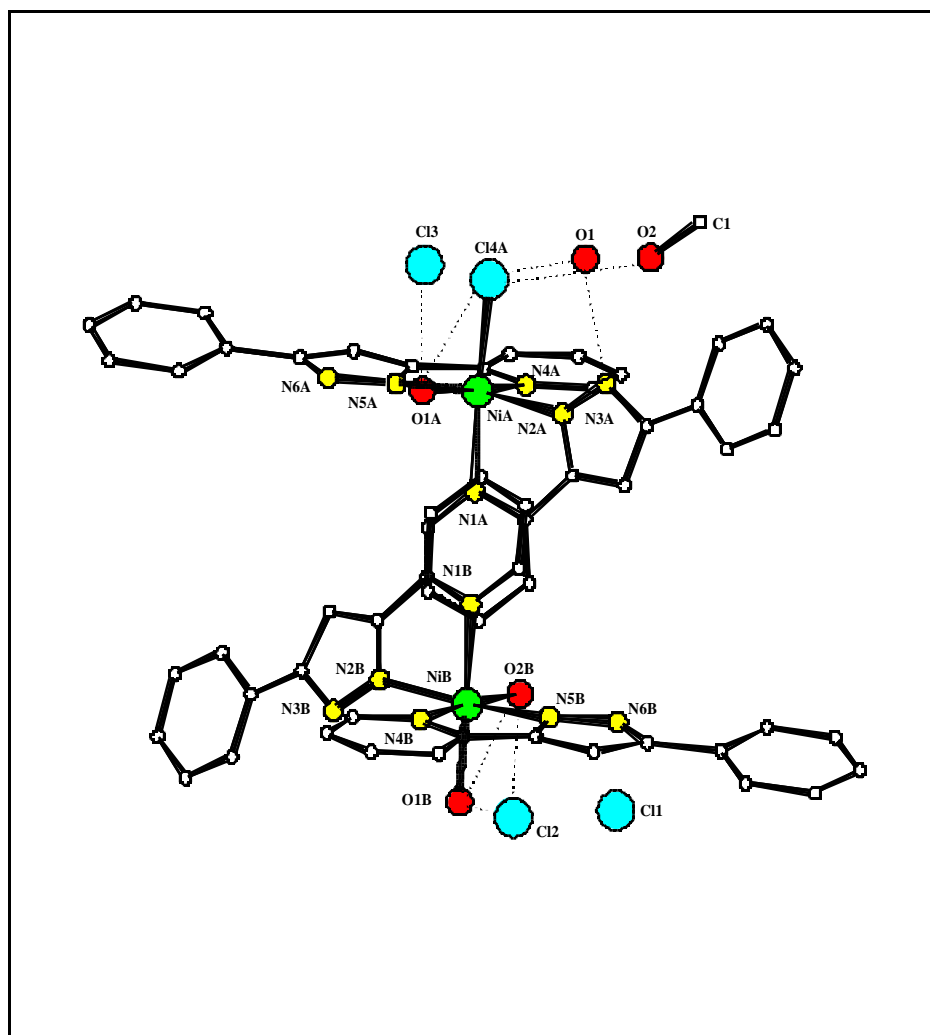


Fig. 2. Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

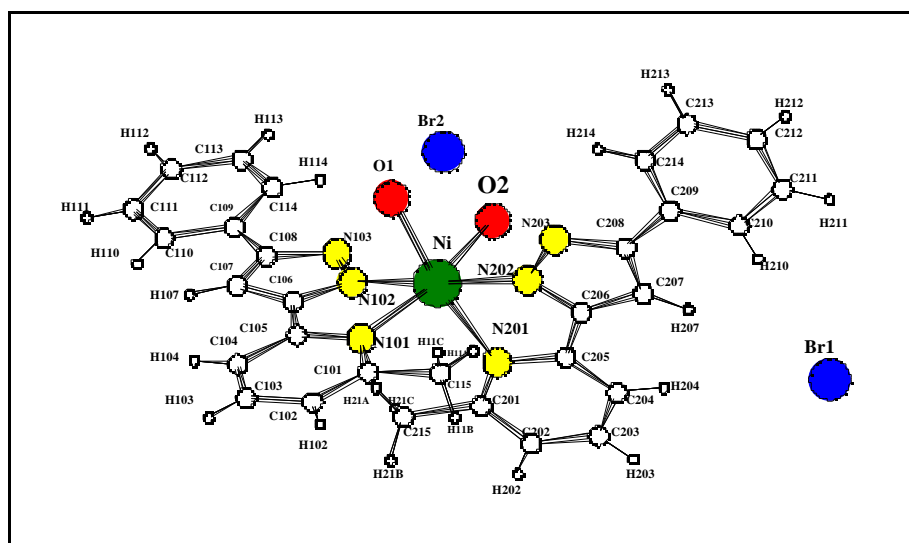


Fig. 3. Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$

- Para los complejos de **Cu(II)**, la recopilación de los datos de difracción de Rayos-X, no permite llegar a generalizar la geometría y el número de coordinación de los complejos en estudio.

- Se han resuelto tres estructuras cristalinas que difieren tanto en la nuclearidad como en el entorno de coordinación del metal y por supuesto en las geometrías:

- El compuesto, $[\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ muestra que el átomo de cobre está enlazado a un ligando neutro, $2\text{H}_2\text{O}$ y un nitrato, presentando el metal número de coordinación 5 y una geometría pirámide de base cuadrada distorsionada (Fig. 4).

El otro nitrato es iónico.

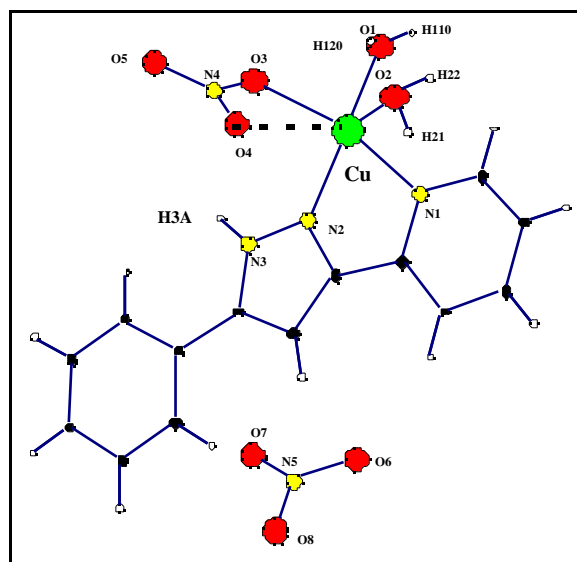


Fig. 4. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$

• El compuesto resultado de reaccionar $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con HL^0 , $[\text{Cu}(\text{L}^0)_2]$, muestra que el Cu(II) coordina a dos ligandos aniónicos y tiene número de coordinación 4 formando en conjunto una geometría plano cuadrada algo distorsionada (Fig. 5).

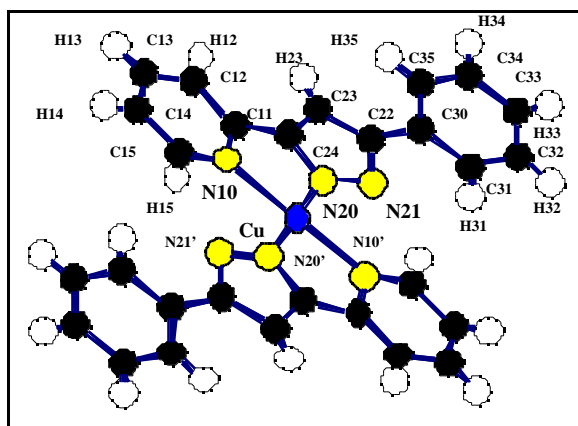


Fig. 5. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{L}^0)_2]$

• El compuesto $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$, es el único dímero de cobre obtenido en este trabajo. Cada cobre coordina a dos ligandos, un Cl y una molécula de DMF formando esferas pentacoordinadas y con geometría pirámide de base cuadrada distorsionada (Fig. 6).

En este caso los ligandos son tridentados vía 3N y actúan como ligandos aniónicos.

Es de destacar que en la obtención de este compuesto ha habido modificación del ligando de partida.

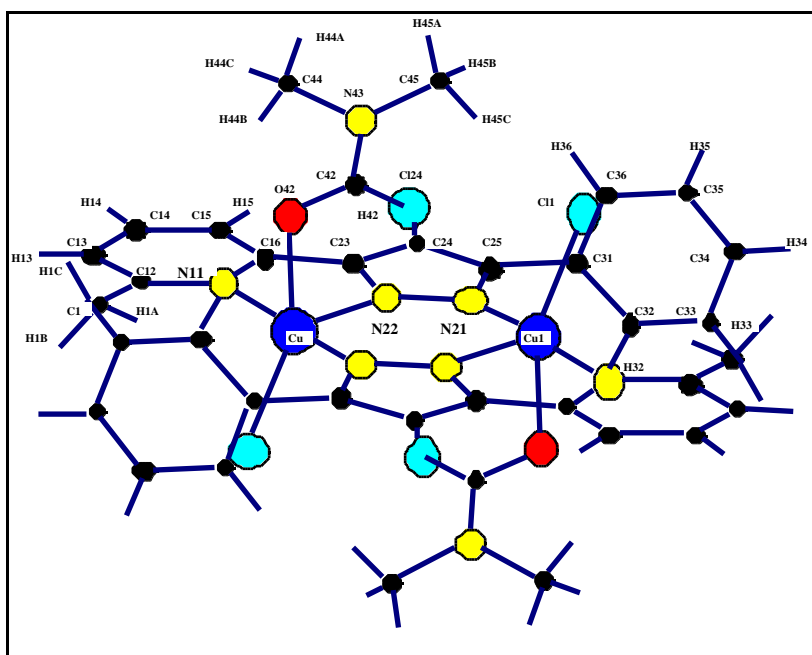


Fig. 6. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$

• Y por el último, se ha resuelto la estructura cristalina del compuesto de Pd(II), resultado de reaccionar $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ con HL^1 . La estructura cristalina está formada por moléculas dinucleares $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$, cada paladio coordina a tres ligandos: dos de ellos vía 1N pirazólico y el tercer ligando vía N pirazólico y N piridínico. Todos los ligandos son aniónicos.

Los tres ligandos son bidentados: dos son diatopirazólicos y uno es monoatopirazólico.

Los dos Pd(II) tiene coordinación cuatro y geometría plano cuadrada distorsionada (Fig. 7).

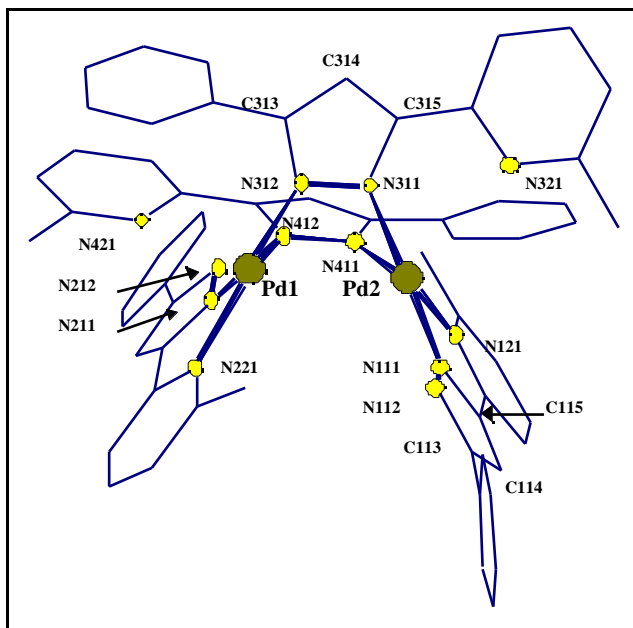
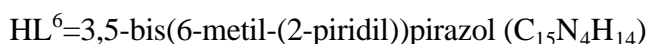
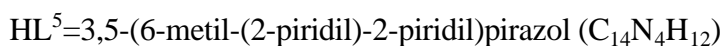
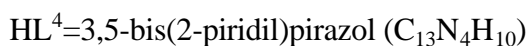


Fig. 7. Estructura cristalina de $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$

⟨⟨ En el mismo grupo de trabajo, se han determinado diferentes estructuras cristalinas con otra familia de ligandos derivados igualmente del 3,5-pirazol y utilizando diferentes metales de la primera serie de transición.



- Con el ligando (HL^4) se han obtenido las estructuras cristalinas $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**); $[\text{Cu}_4(\text{L}^4)_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**); $[\text{Fe}_4(\text{L}^4)_4(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

- Con el ligando (HL^5) se ha resuelto la estructura $[\text{Cu}_4(\text{L}^5)_4(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$ (**4**).

- Y con el ligando (HL^6) se ha resuelto la estructura cristalina del compuesto de Co(II) $[\text{Co}_5(\text{L}^6)_2(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**).

• La primera estructura $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), es un dímero de Ni(II) formado por dos ligandos iónicos que coordinan dos Ni(II), terminando la coordinación octaédrica dos moléculas de metanol. En este caso los cloruros se encuentran fuera la esfera de coordinación (iónicos) (Fig. 8).

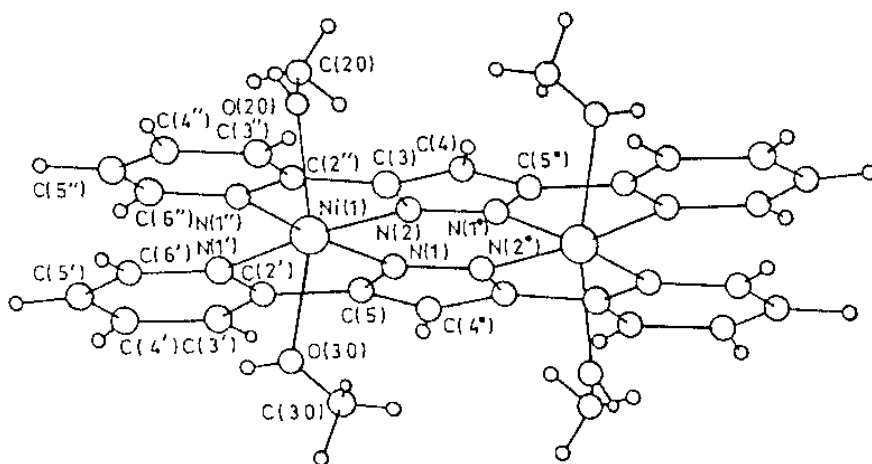


Fig. 8. Estructura cristalina de $[Ni_2(L^4)_2(MeOH)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$ ^[1]

• También se ha obtenido un tetrámero ^[2] de Cu(II) $[Cu_4(L^4)_4(H_2O)_4](NO_3)_4$ (**2**) el cual es un dímero de dímeros, estos dos dímeros están superpuestos uno respecto al otro 90° (Fig. 9).

Cada unidad dimérica está formada por dos ligandos que coordinan dos cobres, cada Cu(II) coordina además una molécula de H_2O y acaba la coordinación octaédrica con el pirazol de la otra unidad. Aunque cristalográficamente es un tetrámero, el estudio magnético muestra que este compuesto es la unión de dos unidades diméricas independientes (Fig. 10).

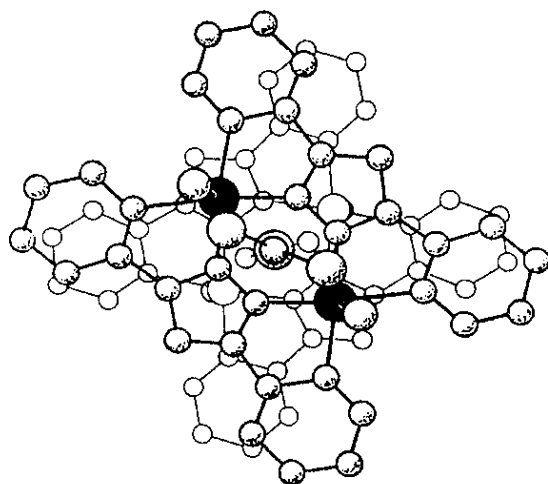


Fig. 9. Estructura cristalina de $[Cu_4(L^4)_4(H_2O)_4](NO_3)_4$ ^[2]

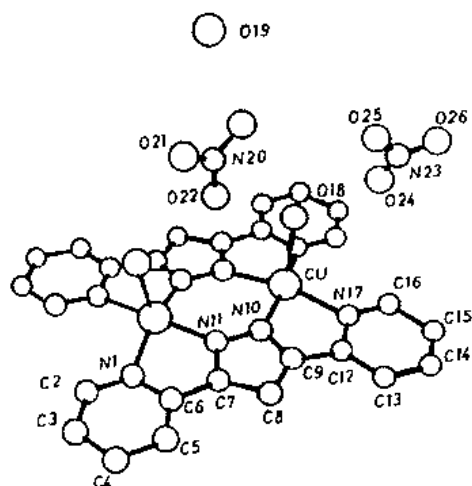


Fig. 10. Detalle de la unidad dimérica

• Se ha resuelto también la estructura cristalina de un complejo de Fe(III) $[Fe_4(L^4)_4(NO_3)_2(\mu-O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (**3**), es un tetrámero formado por dos unidades diméricas paralelas unidas mediante puentes μ -oxo, como muestra la (Fig. 11).

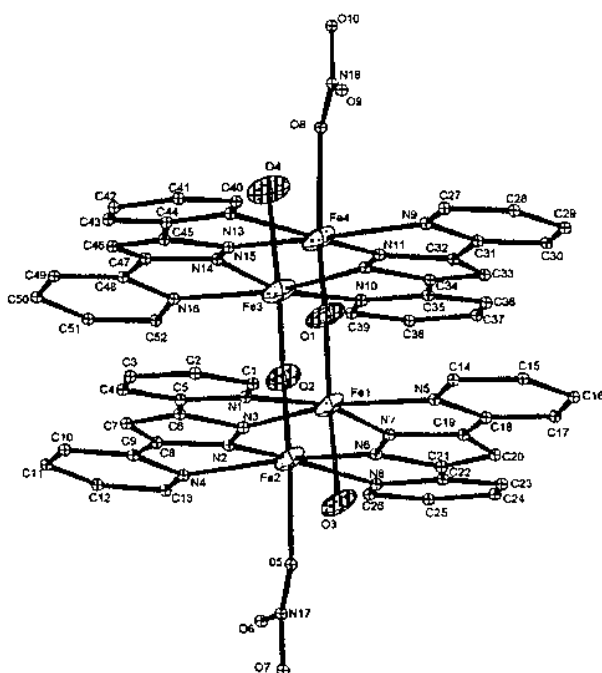


Fig. 11. Estructura cristalina de $[Fe_4(L^4)(NO_3)_2(\mu-O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ [31]

• Con el ligando (HL^5), se ha obtenido también un tetrámero de Cu(II) $[Cu_4(L^5)_4(NO_3)_3](NO_3)$ (**4**), pero en este caso son los ligandos los que unen los centros metálicos, formando una unidad tetramérica con una disposición cíclica (Fig. 12, 13). La figura 13 muestra una visión de esta estructura, en la cual además existen dos nitratos que están coordinados monodentadamente a dos cobres, mientras que el tercero está formando puente entre los otros dos.

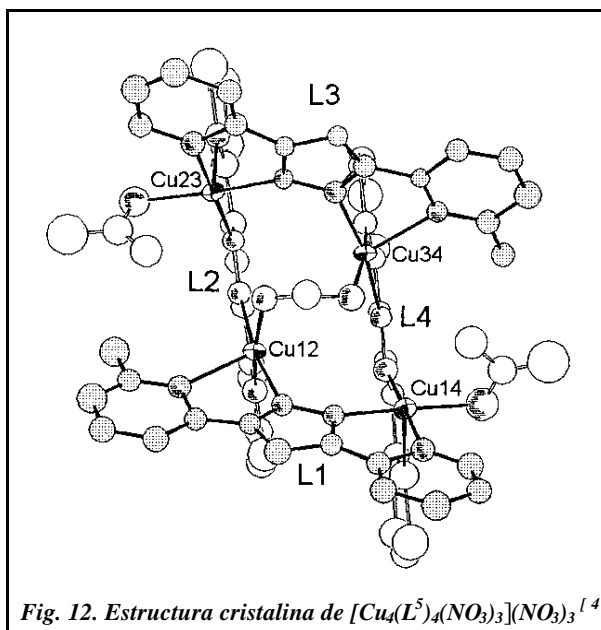


Fig. 12. Estructura cristalina de $[Cu_4(L^5)_4(NO_3)_3](NO_3)$ [4]

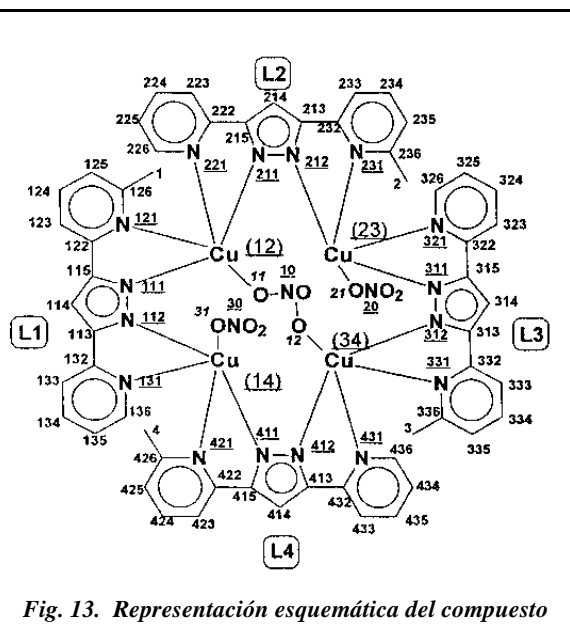


Fig. 13. Representación esquemática del compuesto

- Con el ligando (HL⁶), se ha resuelto una estructura de Co(II) [Co₅(L⁶)₂(CH₃COO)₈(H₂O)₂] (5) [4].

Se trata de un compuesto pentanuclear de Co(II) que contiene además 2 ligandos y 8 acetatos. Cada ligando está unido a 2 cobaltos, y cada uno de éstos a un tercer cobalto mediante acetatos puente, existiendo por tanto un cobalto que no está coordinado directamente a ningún ligando. El número de coordinación de cuatro de los cobaltos es 5, mientras que el del cobalto central es 6. En esta estructura los 8 acetatos presentan diferentes coordinaciones desde monodentados hasta bidentados puente (Fig. 14).

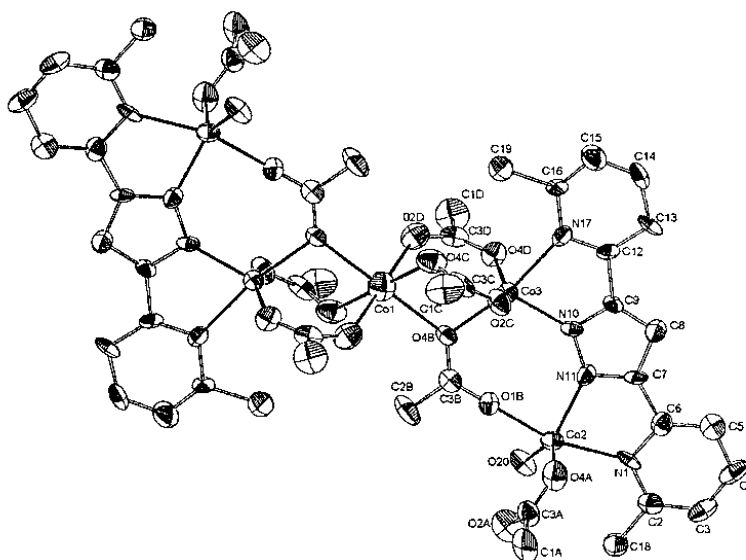


Fig. 14. Estructura cristalina de [Co₅(L⁶)₂(CH₃COO)₈(H₂O)₂] [4]

Últimamente Munakata y sus colaboradores [5] han trabajado con el ligando (HL⁴), obteniendo tres estructuras cristalinas dos con Ag(I) y la otra con Cu(II):

- [Ag₂(HL⁴)₄][ClO₄]₂ · 2Me₂CO: El cual tiene una estructura formada por dos unidades monoméricas cristalográficamente independientes. Estas dos unidades están unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares entre (H-N) pirazol y N piridina. En ellas el ligando es neutro.

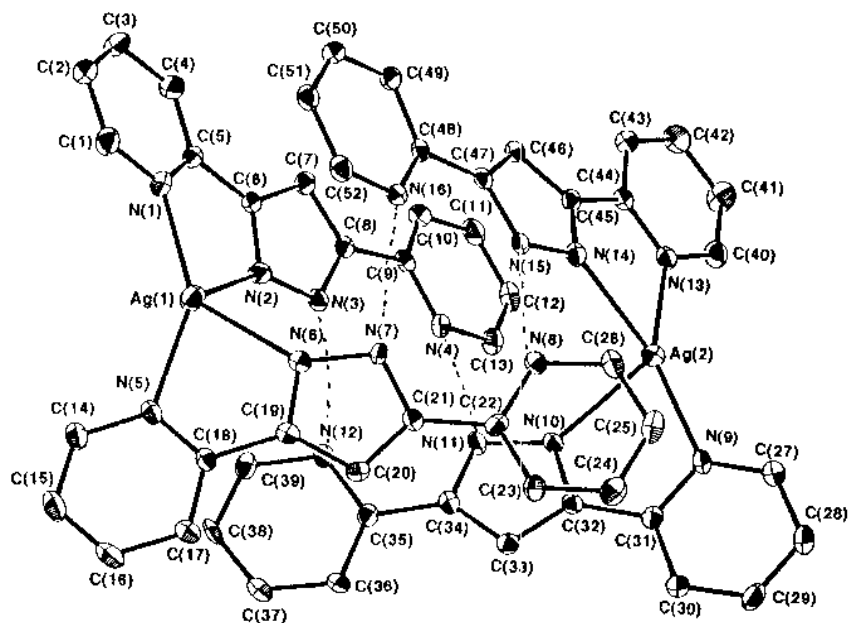


Fig. 15. Estructura cristalina de $[Ag_2(HL^4)_4][ClO_4]_2$ [5]

- $\{[Ag(HL^4)]^+\}$: es una estructura polimérica, cada Ag está coordinada a 3 átomos de N de dos ligandos diferentes. Cada ligando forma puente entre dos átomos metálicos, formando una estructura de cadena infinita.

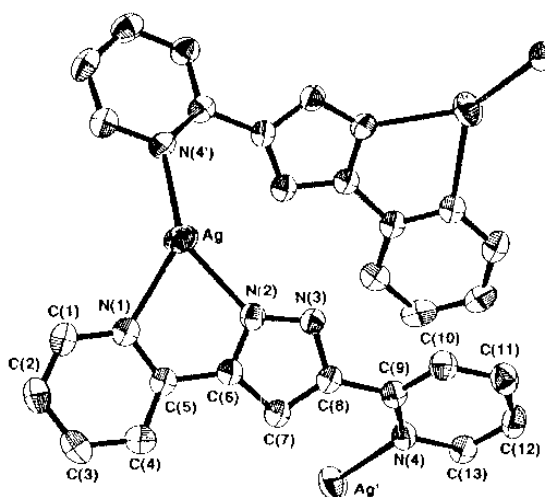


Fig. 16. Estructura cristalina de $\{[Ag(HL^4)]^+\}_n$

- $[Cu_4(L^4)_4(ClO_4)_4] \cdot 2H_2O$: es un tetrámero formado por dos unidades diméricas unidas por interacciones intramoleculares. El estudio magnético demuestra que son dos dímeros independientes.

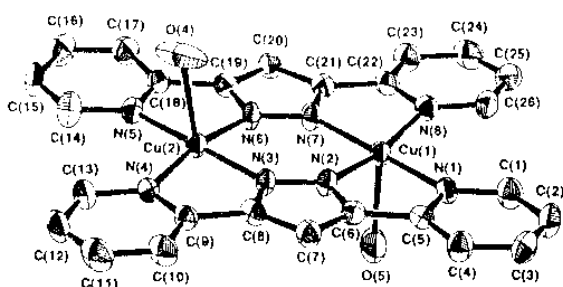


Fig. 17. Estructura cristalina de [Cu₂(L⁴)₂(ClO₄)₂]

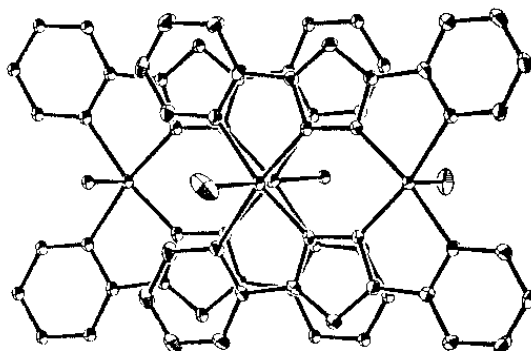


Fig. 18. Estructura cristalina de [Cu₄(L⁴)₄(ClO₄)₄]

{ A la vista de los resultados presentados en este trabajo y con la ayuda de los datos recogidos en el propio grupo de investigación y en la bibliografía, es difícil generalizar el tipo de estructura esperada para el resto de compuestos estudiados, ya que parece ser que ésta depende del metal, del ligando y de los aniones utilizados.

De una forma muy general podría decirse:

- Los complejos de Ni(II) son monoméricos, y en ellos el Ni(II) tiene número de coordinación 6, los ligandos son neutros y actúan como bidentados vía N piridínico y N pirazólico.

- Los complejos de Co(II) y Cu(II) pueden ser monoméricos o diméricos con números de coordinación 4, 5 y 6, pudiendo actuar los ligandos como neutros o aniónicos y como monodentados, bidentados o tridentados.

{ La **propuesta estructural** para cada tipo de compuestos se hará según el metal: Ni(II), Co(II), Cu(II) y Pd(II).

◆ Propuestas estructurales para los complejos de Ni(II).

Teniendo en cuenta los datos bibliográficos [1, 6, 7] y basándonos en los resultados obtenidos en el propio trabajo, se puede proponer que los complejos de Ni(II) tienen una estructura (Fig. 19) análoga a las descritas anteriormente (Fig. 1, 2, 3), ya que todos ellos presentan número de coordinación 6 y geometría octaédrica distorsionada, independientemente del ligando y del anión utilizado. Los aniones haluros y nitratos pueden estar tanto fuera como dentro de la esfera de coordinación, mientras que los acetatos se encontrarían coordinados directamente al metal.

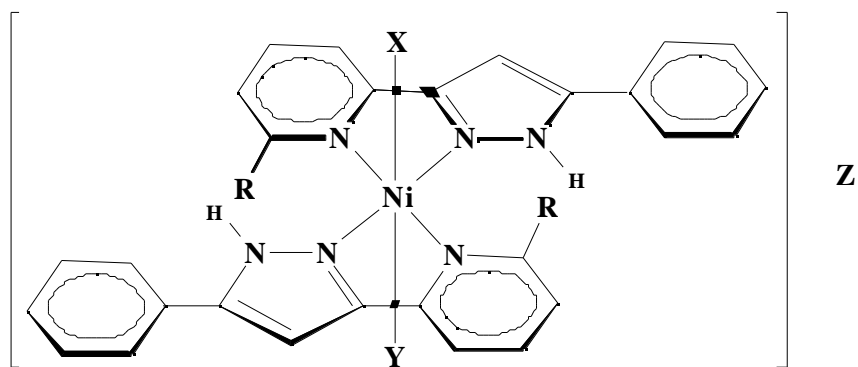


Fig. 19. Propuesta estructural para los complejos $Ni(HL)_2XYZ$

Con $X, Y, Z = Cl^-, Br^-, NO_3^-, CH_3COO^-, H_2O, C_2H_5OH$

$R = H, CH_3$

◆ **Propuestas estructurales para los complejos de Co(II).**

Para los compuestos de Co(II) se van a proponer 5 estructuras dependiendo de las estequiometrias encontradas:

I) $Co(HL)X_2 \cdot xH_2O$; ($X^- = Cl^-, Br^-$)

II) $Co(HL)_2X_2 \cdot xH_2O$; ($X^- = Cl^-, Br^-, NO_3^-$)

III) $Co(HL^0)(OH)Br \cdot H_2O$

IV) $Co(L^0)_2 \cdot 2H_2O$

V) $Co_2(L^1)(CH_3COO)_3$

I) Los compuestos $Co(HL)X_2$ serian monómeros, con el Co(II) coordinado a un ligando neutro y bidentado vía N piridínico y N pirazólico, completando la coordinación 4 con los aniones Cl^- , Br^- o con moléculas de H_2O o del disolvente, formando en conjunto una geometría tetraédrica más o menos distorsionada.

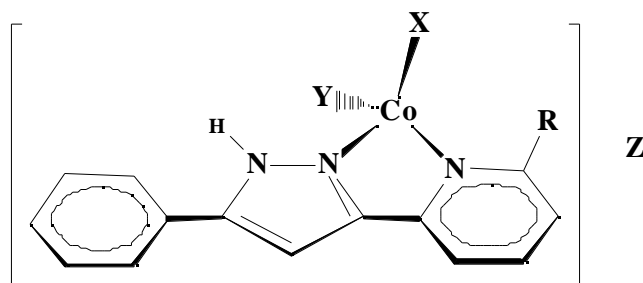


Fig. 20. Propuesta estructural para los complejos $Co(HL)XYZ$

Con $X, Y, Z = Cl^-, Br^-, H_2O$

$R = H, CH_3$

II) Para el grupo de compuestos $\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^-) se propone una estructura análoga a las de $\text{Co}(\text{II})$ (Fig. 1) y $\text{Ni}(\text{II})$ (Fig. 2, 3, 19) descritas anteriormente y resueltas en este mismo trabajo.

III) Para el complejo $\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{Br}$ podría pensarse en un dímero de cobalto con puentes hidróxido (Fig. 21), esta suposición estaría de acuerdo tanto con la estequiometría encontrada, como con las medidas de conductividad, electrolito entre (1:1) y (1:2), además de diversos ejemplos encontrados en la bibliografía [7]. Cada $\text{Co}(\text{II})$ tendría número de coordinación 4 ó 5 (Fig. 21).

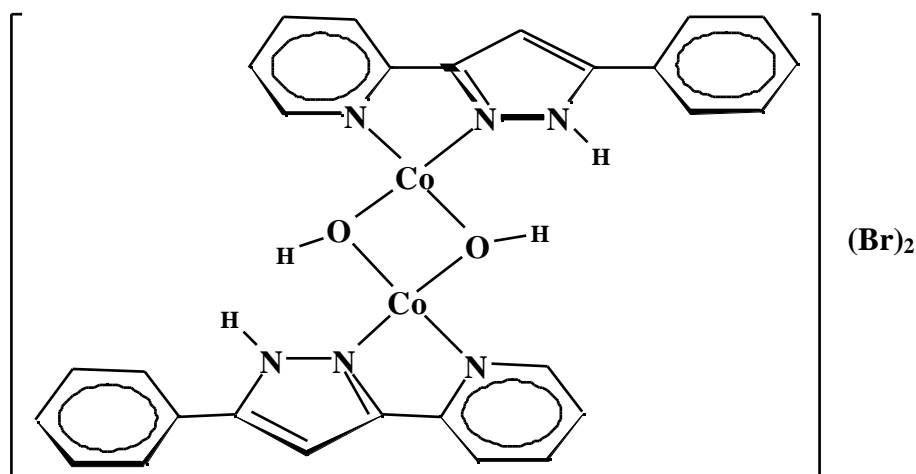


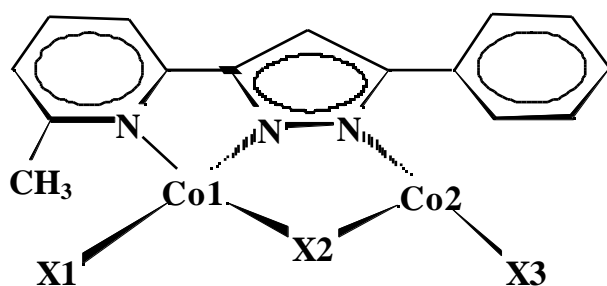
Fig. 21. Propuesta estructural para el complejo $(\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{Br})_2$

IV) Para el compuesto $\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ los dos ligandos son aniónicos. Teniendo en cuenta que por análisis elemental se observa la presencia de dos moléculas de H_2O , pueden proponerse en principio dos estructuras, para ambas el esqueleto básico es el mismo, un $\text{Co}(\text{II})$ unido a 2 ligandos, actuando éstos como bidentados vía N piridínico y N pirazólico, la diferencia estaría en la coordinación o no de las dos moléculas de H_2O al metal. Sinó están coordinadas, el $\text{Co}(\text{II})$ tendría número de coordinación 4 con geometría preferiblemente tetraédrica, mientras que si las H_2O están coordinadas, el $\text{Co}(\text{II})$ tendría coordinación 6 con geometría octaédrica.

En este último caso la estructura sería similar a la del compuesto $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1) sólo que en vez de tener 1 H_2O y 1 Cl^- coordinados, el $\text{Co}(\text{II})$ tendría coordinadas dos moléculas de H_2O .

Esta última propuesta estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en el UV-visible ($\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ octaédrico).

V) El compuesto de $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$ podría tratarse de un dímero en el que cada $\text{Co}(\text{II})$ estaría unido a un ligando y dos acetatos (Fig. 22).


 Fig. 22. Propuesta estructural para el complejo $Co_2(L^1)(CH_3COO)_3$


Según los estudios de IR, este compuesto tiene acetatos bidentados puente aunque no puede descartarse la existencia de acetatos con otras coordinaciones.

Dependiendo de la coordinación de los tres acetatos, los dos cobaltos pueden tener diferentes números de coordinación.

A continuación se muestra una tabla con las posibles coordinaciones de los acetatos y en consecuencia los diferentes números de coordinación de Co(II).

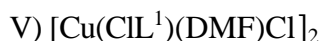
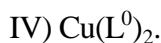
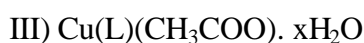
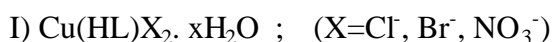
Co1, Co2	X1	X2	X3
4, 4	mono	mono, bi-puente	bi
5, 4	bi	mono, bi-puente	bi
4, 5	mono, bi-puente	mono, bi-puente	bi
6, 5	bi; bi	tetra-puente; mono, bi-puente	bi ; mono, bi-puente
6, 4	bi	tri-puente	bi
5, 5	mono	tetra-puente	bi

mono = monodentado; bi = bidentado; tri = tridentado; tetra = tetradentado.

Tampoco puede descartarse que la estructura fuera un tetrámero de cobalto con una disposición cíclica, en la que los cobaltos estarían unidos por puentes (L^1) y acetatos.

◆ Propuestas estructurales para los complejos de Cu(II).

Las estequiometrias de los complejos de Cu(II) aislados en este trabajo son:



I) Para los complejos de fórmula empírica $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^-). En este mismo trabajo se ha resuelto por difracción de Rayos-X la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ (Fig. 4), en ella el Cu(II) está unido a un ligando neutro de forma bidentada y se completa la coordinación hasta 5 con un NO_3^- (monodentado) y dos moléculas de H_2O , la geometría alrededor del Cu es PBC distorsionada.

Por espectroscopía IR, se deduce que los NO_3^- , en estos compuestos, tienen coordinación mixta (iónico + monodentado), y las medidas de conductividad indican que se trata de electrolitos (1:1). Para los complejos con haluros la información de que se dispone es menor, aunque los valores de conductividad indican que estos compuestos son no conductores, por tanto los haluros estarían coordinados directamente al metal.

Es de destacar que en todas las estructuras resueltas por difracción de Rayos-X con ligandos análogos, el Cu(II) tiene número de coordinación 5. Por tanto, para el resto de complejos estudiados con esta estequiometría, puede proponerse una estructura análoga (Fig. 4), para los NO_3^- sería idéntica, mientras que para los haluros serían éstos los que estarían unidos directamente al metal.

Aunque se apuesta por la coordinación 5 del Cu(II), no se disponen de datos suficientes para poder descartar con toda seguridad la coordinación 4.

II) Para los complejos de estequiometría $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^-), las medidas de conductividad no son definitivas ya que el tipo de electrolito encontrado depende del disolvente y del compuesto en estudio, siendo compuestos no conductores o electrolitos (1:1). Para el caso de los NO_3^- los espectros IR indican que éstos presentan coordinación mixta. Por tanto en este caso la estructura propuesta sería próxima a la presentada en la (Fig. 19), con la única diferencia que el Cu(II) a diferencia del Ni(II) podría tener número de coordinación 5 o 6. El Cu(II) estaría unido a dos ligandos bidentados (vía N piridínico y N pirazólico) y a 1 o 2 aniones o moléculas de disolvente.

III) Para los compuestos de estequiometría $\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})$ los estudios de IR indican que el acetato es monodentado, y las medidas de conductividad que es molecular. Por tanto, y aunque la propuesta es arriesgada, ya que no se disponen de datos suficientes, podría tratarse de un dímero análogo al presentado en este mismo trabajo $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$ (Fig. 6), sería por tanto un compuesto dinuclear en el que cada Cu tendría coordinación 4 y estaría unido a 2 ligandos, a uno de ellos de forma bidentada (vía N piridínico, N pirazólico) y al otro monodentadamente (vía N pirazólico), por tanto en este caso el ligando sería tridentado (diatopirazólico) y se completaría la coordinación del Cu con el grupo acetato

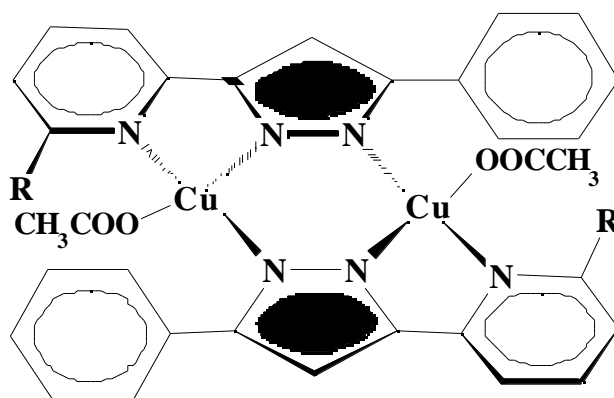


Fig. 23. Propuesta estructural para los complejos $(Cu(L)(CH_3COO)_2)$

R = H, CH₃

◆ IV) Para el compuesto $Pd(L^0)_2$, la propuesta estructural sería análoga a la de la (Fig. 7), descrita anteriormente y resuelta en este mismo trabajo.

*** No puede olvidarse en este capítulo la posible existencia de estructuras más complicadas que las descritas hasta el momento.

Además existe la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre moléculas, tal como se encuentran descritas en la bibliografía^[8-10], y se han hallado en este mismo trabajo.

• Se conocen estructuras cristalinas de complejos con diferentes metales, $[Cu_3(OH)(pz)_3(Hpz)_2(NO_3)_2] \cdot H_2O$ (Hpz = pirazol) (Fig. 24) ^[8] y $[Ni(BBDHP)Br_2] \cdot (C_2H_5OH) \cdot 1/2(C_4H_9OH)$ (BBDHP = 1,7-bis(benzimidazol-2-yl)-2,6-ditioheptano) (Fig.25)^[9] donde se han observado formación de puentes de hidrógeno entre el anión y el hidrógeno (N-H) del grupo pirazol o del grupo imidazol respectivamente, dando compuestos altamente poliméricos, en los cuales los aniones no actúan como terminales, sino que forman puentes entre los átomos metálicos y los grupos citados anteriormente, de manera que se favorece su polimerización.

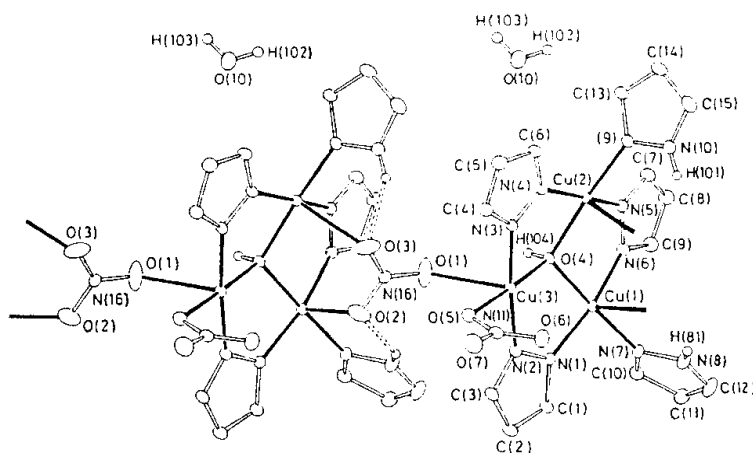


Fig. 24. Estructura cristalina de $[Cu_3(OH)(pz)_3(Hpz)_2(NO_3)_2] \cdot H_2O$ ^[8]

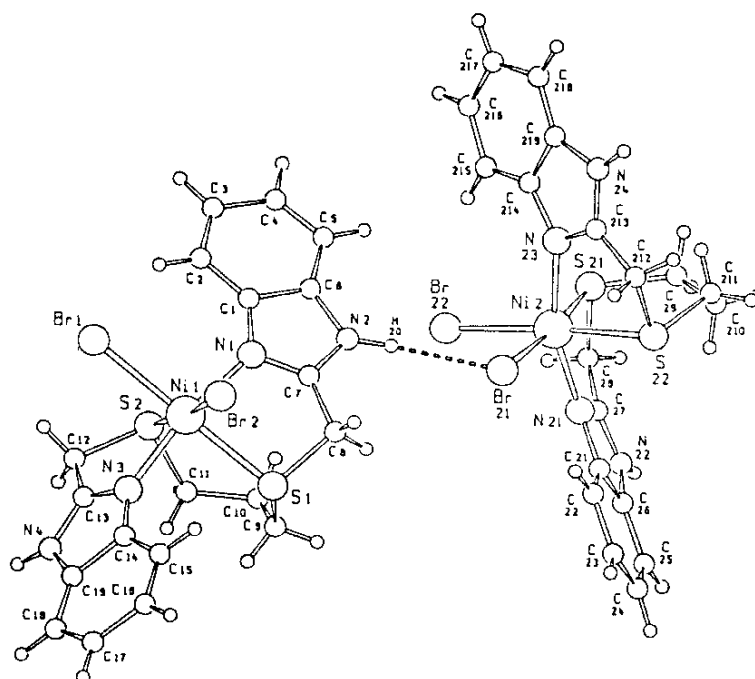


Fig. 25. Estructura cristalina de $[Ni(BDDHP)Br_2]$ ^[9]

• También se encuentran descritos en la bibliografía unos polímeros de Cu(II) del tipo $[Cu_2L(OH)X_3]_n$ ($X = Cl^-$, Br^- , NO_3^- , CH_3COO^-) ($L = 3,6$ -bis-(2'-piridil)piridazina) (Fig. 26)^[11].

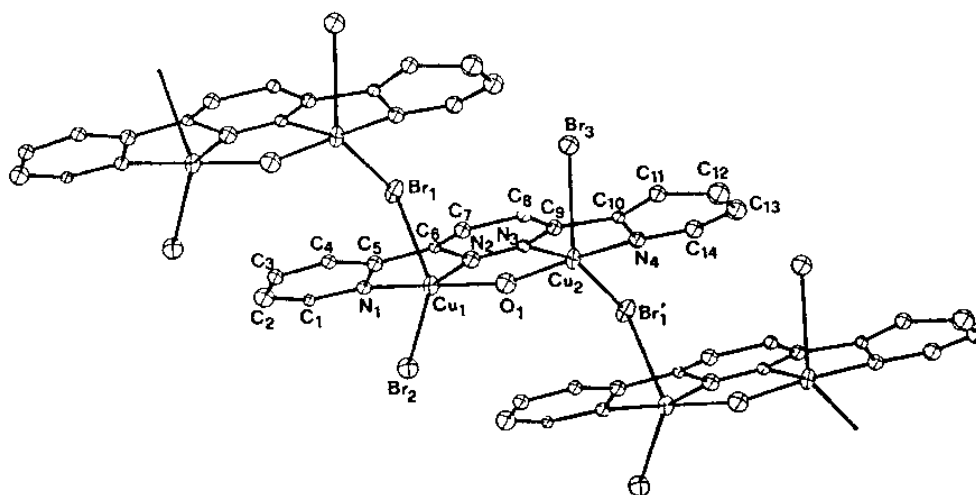


Fig. 26. Estructura cristalina de $[Cu_2L(OH)Br_3]_n$ ^[11]

Este tipo de estructuras se corresponden con las características observadas en algunos complejos sintetizados de Co(II), Ni(II) o Cu(II) en este trabajo. Por ésto, entre las muchas estructuras que podrían imaginarse, es posible la existencia de un complejo con estructura como la propuesta en la (Fig. 27).

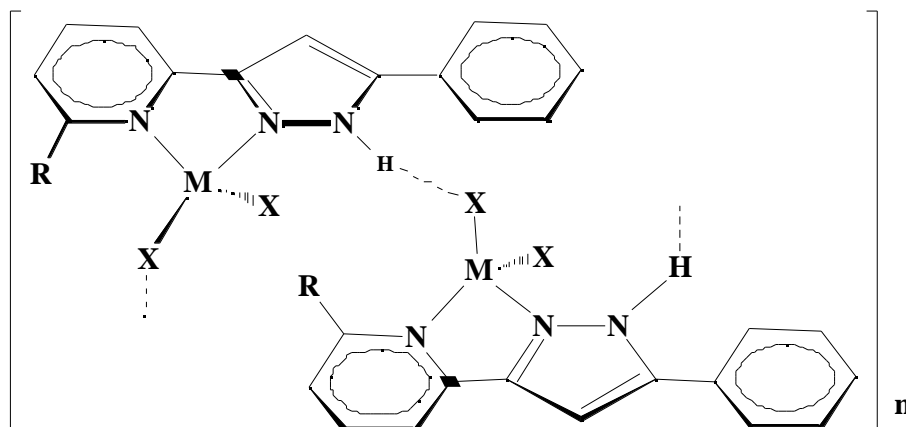


Fig. 27. Propuesta estructural polimérica para los complejos $(M(HL)X_2)_n$

$X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, CH_3COO^-$

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

$R = H, CH_3$

VII. 2. Conclusiones

1). Desde el punto de vista estrictamente sintético se observan diferencias significativas de comportamiento de los ligandos HL^0 y HL^1 , ya que los complejos obtenidos con el segundo ligando son más solubles y mucho menos hidrofóbicos, por lo que su manipulación es más fácil. Es de destacar la importancia del disolvente en la obtención de los productos finales.

2). -Partiendo de la misma sal metálica, se han obtenido complejos en general con diferente estequiometría cuando se hacían reaccionar con HL^0 o con HL^1 , dependiendo del anión (haluros, nitratos, acetatos) y del catión ($Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ y $Pd(II)$) utilizados.

a). En todos los compuestos de $Ni(II)$ la estequiometría del producto final es independiente tanto del ligando como de la relación $M:HL$ de partida.

b). En los compuestos de $Co(II)$ el comportamiento es diferente si se trabaja con haluros, nitratos o acetatos. Mientras que en el caso de utilizar nitratos la estequiometría es independiente del ligando y de la relación $M:HL$ de partida, si se utilizan haluros o acetatos es dependiente de ambos.

c). En los compuestos de $Cu(II)$ la estequiometría del producto final depende del ligando y de la relación $M:HL$ de partida en el caso de los nitratos y acetatos, siendo independiente de éstos en los haluros.

d). En el caso del $Pd(II)$, sólo se ha trabajado con acetatos siendo la estequiometría de los productos finales independiente del ligando y de la relación $M:HL$ de partida.

3). En este trabajo ha sido posible resolver por Difracción de Rayos-X en monocristal, la estructura cristalina de 7 compuestos, demostrando la existencia de una gran diversidad estructural, hecho que ya se había manifestado en los otros estudios realizados.

Esta diversidad estructural se manifiesta a diferentes niveles:

I. Respecto a los ligandos:

a). En la mayoría de los compuestos el ligando es bidentado vía (N N) excepto en el complejo $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$ que es tridentado. No se ha aislado ningún compuesto en el que el ligando sea tetradentado vía (N N N C).

b). En la mayoría de los compuestos los ligandos actúan como quelatos vía (Npiridil Npirazol), excepto el compuesto de $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$ en el que 2 de los ligandos son quelatos pero no los otros dos.

c). En la mayoría de los compuestos, el grupo pirazol es monohaptopirazólico, excepto en el complejo $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$ en el que los dos pirazoles son dihaptopirazólicos y en el complejo $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$ en el que dos de los ligandos son monohaptopirazólicos y los otros dos dihaptopirazólicos.

d). En la mayoría de los complejos aislados el ligando es neutro, excepto en el compuesto $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$ y en los compuestos (de Co(II), Cu(II), Pd(II)) obtenidos a partir de los acetatos que son aniónicos.

II. Respecto a la coordinación del anión de la sal metálica:

En algunos compuestos éste forma parte de la esfera de coordinación y en otros no. Encontrando también compuestos en los que hay a la vez aniones iónicos y coordinados (Éstos últimos y según el anión con diferentes tipos de coordinación).

En particular se observa que:

- Aquellos que contienen como aniones haluros y nitratos, presentan en un mismo compuesto aniones iónicos y coordinados.

- Para los complejos obtenidos a partir de acetatos, éstos están coordinados, o no aparecen en el producto final.

III. Respecto al catión metálico:

a). Para un determinado catión se obtienen compuestos con diferente número de coordinación así como diferente geometría.

- Los compuestos de Ni(II) tienen todos ellos número de coordinación 6 y geometría octaédrica distorsionada.

- Los compuestos de Co(II) tienen:

número de coordinación 4 y geometría tetraédrica distorsionada para los complejos $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$).

número de coordinación 6 y geometría octaédrica distorsionada para los complejos $\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$) y $\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- Los compuestos de Cu(II) tienen:

número de coordinación 4 y geometría tetraédrica distorsionada para los complejos $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

número de coordinación 4 o 5 y geometría tetraédrica distorsionada o PBC, BPT distorsionadas para el complejo $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$.

número de coordinación 5 o 6 y geometría PBC, BPT u octaédrica distorsionadas para los complejos $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$ ($\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$).

- Los compuestos de Pd(II) tienen número de coordinación 4 y geometría plano cuadrada.

b). Todos los compuestos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) en los que ha sido posible resolver la estructura cristalina son mononucleares excepto el complejo $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)(\text{DMF})\text{Cl}]_2$. En este compuesto ha habido modificación del ligando, y es con este nuevo ligando que se ha obtenido el único compuesto dinuclear de Cu(II) presentado en este trabajo.

El único compuesto de Pd(II) resuelto por difracción de Rayos-X es dinuclear.

VII. 3. Bibliografía

- [1]- Casabó,J.; Pons,J.; Siddiki,K.S.; Teixidor,F.; Molins,E., and Miravittles,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1401
- [2]- Pons,J.; Sánchez,F.J.; Labarta,A.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Caubet,A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1993**, 208, 167.
- [3]- Benet,E.; *Tesis Doctoral*; **1996**.
- [4]- Sánchez,F.J.; *Trabajo de Licenciatura*; Diciembre de **1995**.
- [5]- Munakata,M.; PingWu,L.; Yamamoto,M.; Kuroda-Sowa,T.; Maekawa,M.; Kawata,S., and Kitagawa,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 4099.
- [6]- Rosenberg,L.; Thompson,L.K.; Gabe,E.J., and Lee,F.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 625.
- [7]- Graham,B.; Arthur,C.; Aiden,F.; Lisa,R., and Laurence,T.; *Inorg. Chim. Acta*; **1985**, 103, 207.
- [8]- Hulsbergen,F.B.; Hoedt,R.W.M.; Verschoor,G.C.; Reedijk,J., and Spek,A.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1983**, 539.
- [9]- Carballo,R.; Castiñeiras,A.; Hiller,W., and Strähle,J.; *Polyhedron*; **1993**, 12, 9, 1083.
- [10]- Bartroli,J.; Casabo,J., and Ribas,J.; *Revue de Chimie Minéral*; **1976**, Tome.13, 3, 245.
- [11]- Dapporto,P.; Munno,G.; Segá,A., and Mealli,C.; *Inorg. Chim. Acta*; **1984**, 83, 171.