

00585 2  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Síntesis y Caracterización de Compuestos  
Bimetálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con  
Ligantes Macrocíclicos Compartimentados  
Donadores  $N_4O_2$  y  $N_4S_2$

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(QUIMICA INORGANICA)**

P R E S E N T A

**M. en C. ARMANDO MARIN BECERRA**

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1979

274178



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## *Jurado Asignado:*

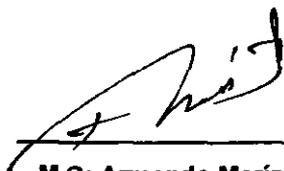
Presidente:	Dr. Jacobo Gómez Lara
Primer Vocal:	Dr. Hugo Torrens Miquel
Segundo Vocal:	Dra. Noráh Barba Behrens.
Tercer Vocal:	Dra. Martha E. Sosa Torres
Secretario:	Dra. Ma. de Jesús Rosales Hoz
Primer Suplente:	Dr. David Díaz
Segundo Suplente:	Dra. Ericka Martin Arrieta

Lugar donde se desarrolló el tema :

Departamento de Química Inorgánica,  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México.

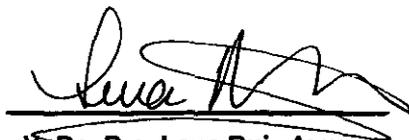
En el período mayo 1993 – mayo 1994.

Departamento de Química  
Universidad de Edimburgo  
Escocia, Reino Unido.



**M.C: Armando Marín Becerra**

**Sustentante.**



**VoBo. Dra. Lena Ruiz Azuara**

**Directora de Tesis**

## Agradecimientos:

La realización de la presente tesis fue posible gracias al apoyo financiero de:

- Proyecto CONACYT PE3700
- Proyecto DGAPA IN10496, IN100893.
- The British Council.
- Proyecto PADEP 5340
- Beca otorgada por la DGAPA para realizar una estancia en el Reino Unido en el período mayo 1993 - mayo 1994.

Quisiera agradecer a la Dra. Lena Ruiz A. por todo el apoyo y la confianza que he recibido durante todos estos años.

I would like to specially thank Prof. Martin Schröder, without whom this thesis would have been entirely different.

A Sebastián Marín H. porque nada, absolutamente nada se compara a la maravillosa oportunidad de redescubrir este mundo a través de tus ojos nuevos....

No sólo cambias la decoración de las paredes, sino la perspectiva misma desde la cual se miran.

A Norma A. Hernández. Amiga, compañera y pareja, sin cuya paciencia infinita, apoyo, comprensión y empuje, este trabajo jamás se hubiera realizado. Nada de lo que pudiese decir en este corto espacio, pude agradecerte lo suficiente todo lo que has hecho por mi.....

A la memoria de mi padre: Salvador Marín F.

# Indice General

	Página
<b>Abreviaturas</b>	i
<b>Advertencia</b>	ii
<b>Resumen</b>	iii
<b>Abstract</b>	iv
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	6
1.1 Compuestos con ligantes derivados de aminas simétricas.	7
1.2 Compuestos con ligantes derivados de aminas asimétricas.	19
1.3 Compuestos macrocíclicos con grupos amino parcial o totalmente saturados	22
1.4 Compuestos con ligantes que presentan otros grupos funcionales	29
1.5 Compuestos con ligantes derivados de tiofenol	38
<b>Capítulo 2. Objetivos</b>	42
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión</b>	45
3.1 Síntesis de compuestos dicarbonílicos	46
3.2 Síntesis de precursores macrocíclicos	50
3.3 Síntesis de compuestos de rutenio con precursores macrocíclicos	54
3.4 Síntesis de compuestos homobimetálicos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con ligantes macrocíclicos donadores $N_4O_2$ ( $L^1$ y $L^2$ )	64
3.4.1 Compuestos de Cu(II)	66
3.4.2 Compuestos de Ni(II)	73
3.4.3 Compuestos de Zn(II)	81

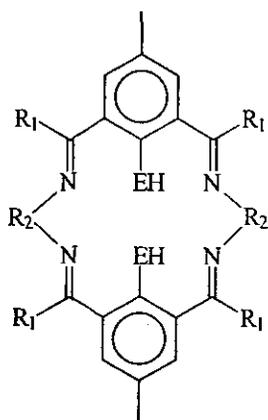
3.5 Síntesis de compuestos homobimetálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con ligantes macrocíclicos donadores N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (L <sup>3</sup> y L <sup>4</sup> )	96
3.6 Propiedades electrónicas de los compuestos obtenidos	112
3.6.1 Momento magnético	112
3.6.2 Espectro electrónico de absorción	116
3.6.3 Electroquímica	122
<b>Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>129</b>
<b>Capítulo 5. Método Experimental</b>	<b>135</b>
5.1 Condiciones generales de síntesis	136
5.2 Instrumental	136
5.3 Síntesis de compuestos dicarbonílicos	137
5.4 Síntesis de precursores macrocíclicos	141
5.5 Síntesis de compuestos de coordinación	143
5.5.1 Síntesis de compuestos de rutenio con precursores macrocíclicos	143
5.5.2 Síntesis de compuestos derivados de L <sup>1</sup>	144
5.5.3 Síntesis de compuestos derivados de L <sup>2</sup>	146
5.5.4 Síntesis de compuestos derivados de L <sup>3</sup> y L <sup>4</sup>	148
5.6 Medición de momentos magnéticos	152
5.7 Estudio electroquímico	155
<b>Capítulo 6. Bibliografía</b>	<b>156</b>
<b>Apéndice I. Datos cristalográficos</b>	<b>163</b>
<b>Apéndice II. Publicaciones asociadas a la presente tesis</b>	<b>194</b>

Abreviaturas:

<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear.
<b>r.p.e.</b>	resonancia paramagnética electrónica
<b>FAB</b>	Espectroscopía de masas de bombardeo atómico rápido
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>MeCN</b>	Acetonitrilo
<b>SCE</b>	Electrodo de Calomel Saturado
<b>NHE</b>	Electrodo Normal de Hidrógeno
<b>Fc</b>	Ferroceno
<b>Kcom</b>	Constante de comproporción
<b>i<sub>pa</sub></b>	Intensidad del pico anódico
<b>i<sub>pc</sub></b>	Intensidad del pico catódico

### Advertencia:

Los ligantes binucleantes compartamentales tipo Robson tienen nombres muy específicos, dictados según la nomenclatura sugerida por la IUPAC, que, en el caso particular de los ligantes de la Figura 1, son los siguientes:



**Figura 1**

**L<sup>1</sup>: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, E = O:**

2, 7, 10, 13, 18, 21, hexametil, 3, 6, 14, 17, tetraazatriciclo [17.3.1.1<sup>8,12</sup>] tetracosa, 2, 6, 8, 10, 12 (24), 13, 17, 19 (23), 20, 22, decaeno, 23, 24 diol

**L<sup>2</sup>: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, E = O:**

2, 8, 11, 14, 20, 23, hexametil, 3, 7, 15, 19, tetraazatriciclo [19.3.1.1<sup>9,13</sup>] hexacosa, 2, 7, 9, 11, 13 (26), 14, 19, 21, (25), 22, 24, decaeno, 25, 26 diol

**L<sup>3</sup>: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, E = S:**

11, 23, dimetil, 3, 7, 15, 19, tetraazatriciclo [19. 3. 1. 1<sup>9,13</sup>] hexacosa, 2, 7, 9, 11 (25), 14, 19, 21 (26), 22, 24, decaeno, 25, 26 ditiol

**L<sup>4</sup>: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>), E = S:**

11, 23, dimetil, 3, 7, 15, 19, tetraazatriciclo [19. 3. 1. 1<sup>9,13</sup>] hexacosa, 2, 7, 9, 11 (25), 14, 19, 21 (26), 22, 24, decaeno, 5, 17 diol, 25, 26 ditiol

Esta nomenclatura a pesar de ser inequívoca, resulta poco útil para referirse a ellos de una forma rápida. De hecho, en las publicaciones relacionadas a estos ligantes, en general se les nombra como: L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> etc., por lo que a lo largo del texto se adoptará esta costumbre y se hará referencia a los distintos ligantes tanto por números (p. ej. (1)), como por letras (p. ej. L<sup>1</sup>), apoyando la descripción del ligante con Figuras, esperando que con esto se facilite la lectura de la presente tesis.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos homobimetálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con ligantes macrocíclicos compartimentados tipo Robson.

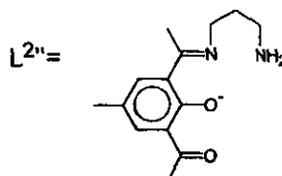
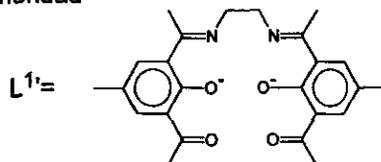
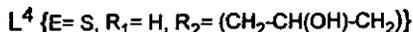
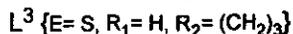
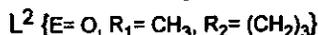
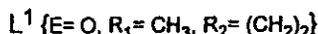
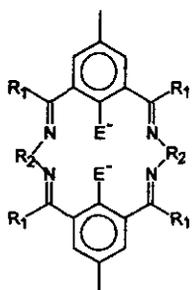
Los compuestos preparados:  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2^{\S}$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Ru}_2\text{L}^1(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})^{\S}$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})^{\S}$ ,  $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{AcO})](\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeNO}_2^{\S}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^4](\text{PF}_6)_2$  se caracterizaron por medio de análisis elemental, espectroscopía infrarroja y uv-vis., espectrometría de masas ( $\text{FAB}^+$ ), susceptibilidad magnética a 298 K, RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos de Zn y Ru y RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  para el compuesto de rutenio. Para los compuestos derivados de  $\text{L}^3$  se presenta el estudio electroquímico por voltamperometría cíclica.

Se presentan las estructuras cristalinas para los compuestos:  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeNO}_2$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ , y  $[\text{Ni}_2\text{L}^4](\text{PF}_6)_2$ . En las estructuras de los compuestos derivados de  $\text{L}^1$ , se observó que cuando el metal se aloja en el plano de la molécula, la distancia intermetálica es cercana a 2.8 Å (Cu(II) y Ni(II)), mientras que en los ligantes  $\text{L}^2$  y  $\text{L}^3$  las distancias intermetálicas son cercanas a los 3.0 Å. En todos los casos los ligantes derivados de 1,3-diaminopropano ( $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^3$  y  $\text{L}^4$ ) presentan conformación angular, lo que favorece geometrías piramidales en el centro de coordinación, mientras que el ligante derivado de 1,2-diaminoetano ( $\text{L}^1$ ) es plano y estabiliza compuestos planares tanto con Ni(II) como con Cu(II).

Para los compuestos de Cu(II) se observa que el valor del momento magnético se incrementa en la serie  $\text{L}^1 < \text{L}^2 < \text{L}^3$ . Los compuestos de Ni(II) derivados de  $\text{L}^1$  y  $\text{L}^3$  son diamagnéticos en estado sólido y paramagnéticos en disolución. En ambos casos el valor del momento magnético efectivo es menor al esperado.

El estudio electroquímico de los derivados de  $\text{L}^3$  muestra que los compuestos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) presentan dos reducciones, que dada la ausencia de señales en el compuesto análogo de Zn(II), indica que estas pueden atribuirse al ion metálico.

$^{\S}$  Estos compuestos ya habían sido descritos con anterioridad

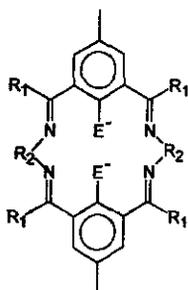


Synthesis and characterisation of bimetallic complexes containing Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with Robson-type compartmental macrocyclic ligands is presented. Complexes  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $\text{Ru}_2\text{L}^1(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})^\S$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})^\S$ ,  $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{AcO})](\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeNO}_2^\S$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^4](\text{PF}_6)_2$  were prepared and characterised by C,H,N microanalysis, IR and uv-vis spectroscopy, mass spectra (FAB<sup>+</sup>), and magnetic moment at R.T.. For complexes containing the L<sup>3</sup> moiety, cyclic voltammetry is also presented. <sup>1</sup>H NMR for Zn and Ru complexes, as well as <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR for Ru compound were recorded. Single crystal X-Ray analysis for  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{Cl})_2]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeNO}_2$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ , and  $[\text{Ni}_2\text{L}^4](\text{PF}_6)_2$  was carried out. Structures of L<sup>1</sup> complexes show that, if there is no axial displacement from N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor set, this ligand induces shorter intermetallic distances (ca. 2.8 Å), compared to those ligands derived from 1,3-diaminopropane (L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>) in which intermetallic distances are close to 3.0 Å. Lengthening of the diamine bridge also modifies ligand conformation and metal ion geometry. According to this, Ni(II) and Cu(II) complexes of L<sup>1</sup> exhibit square planar geometry, but their analogous L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> and L<sup>4</sup> complexes are five coordinate square pyramidal. Regarding ligand conformation, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> and L<sup>4</sup> display bent configuration, while L<sup>1</sup> is planar.

Magnetic moment for Cu(II) complexes increases in the order L<sup>1</sup> < L<sup>2</sup> < L<sup>3</sup>, while Ni(II) L<sup>1</sup> and L<sup>3</sup> complexes are diamagnetic in the solid state but paramagnetic in DMSO solution.

Cyclic voltammetry of Co(II), Ni(II) and Cu(II) L<sup>3</sup> complexes shows two sequential reductions. Given that, under the same conditions  $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  displays no signal, these reductions could be assigned to metal ion stepwise reductions.

<sup>§</sup> These complexes were previously reported.

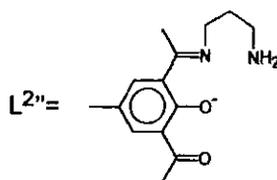
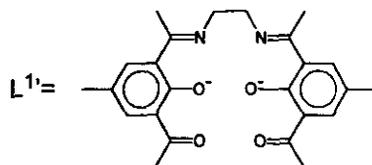


L<sup>1</sup> {E= O, R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>= (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}

L<sup>2</sup> {E= O, R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>= (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}

L<sup>3</sup> {E= S, R<sub>1</sub>= H, R<sub>2</sub>= (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}

L<sup>4</sup> {E= S, R<sub>1</sub>= H, R<sub>2</sub>= (CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>)}



## Introducción

La química de los compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos, aunque no es nueva, sí ha tenido un importante desarrollo en los últimos años. De hecho, los éteres corona, criptandos, calixarenos y catenandos, que conforman ahora un campo de estudio por sí mismos, tuvieron su origen en el estudio de los sistemas macrocíclicos.

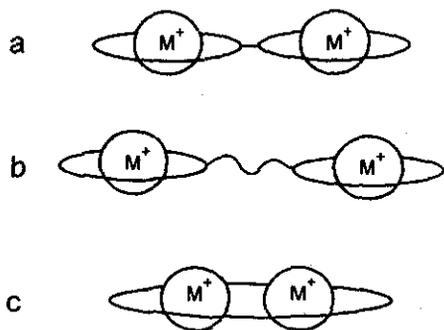
Uno de los factores que ha contribuido importantemente al interés por el estudio de estos sistemas, es el hecho de que los compuestos de coordinación macrocíclicos están involucrados en algunos de las más importantes procesos en los seres vivos, tales como la respiración y la fotosíntesis. Así, la preparación de compuestos macrocíclicos con la finalidad de modelar aquéllos que ocurren naturalmente, ha sido sin duda uno de los motores más importantes en el desarrollo de este campo<sup>(1a)</sup>.

En comparación con los ligantes análogos de cadena abierta, los ligantes macrocíclicos poseen características únicas que los hacen particularmente interesantes: la disminución de los grados de libertad, aunado con el hecho de que si un enlace metal-ligante se rompe, el átomo donador permanece en la vecindad del metal mucho más próximo que el análogo de cadena abierta, provoca que los compuestos con ligantes macrocíclicos resulten más estables. Además, dependiendo de la rigidez del macrociclo, es posible estabilizar tanto estados de oxidación como geometrías poco comunes en los iones metálicos alojados en su cavidad.

La versatilidad de estos sistemas es amplia, pues además de la posibilidad de presentar diversos átomos donadores (N, P, As, Sb, O, S, Se), es posible variar el tamaño y la rigidez de la cavidad macrocíclica y con ello diseñar ligantes selectivos a ciertos iones metálicos. Los éteres corona representan un buen ejemplo, pues dependiendo del tamaño de la cavidad, estos ligantes pueden incorporar selectivamente Na(I) o K(I).

Si la cavidad macrocíclica es lo suficientemente grande existe la posibilidad de alojar a dos o más iones metálicos en ella. A este tipo de ligantes se les conoce como potencialmente polinucleantes.

Los ligantes macrocíclicos dinucleantes (aquéllos que pueden alojar a dos iones metálicos), pueden ser básicamente de tres tipos<sup>(1a)</sup>:



a) Aquéllos en los que el macrociclo presenta dos cavidades distintas pero ambos huecos están unidos por grupos puente pequeños.

b) Aquéllos en los que las cavidades macrocíclicas están distantes.

c) Aquéllos en los que los iones metálicos están alojados en la misma cavidad macrocíclica.

A los ligantes macrocíclicos dinucleantes tipo "c", que presentan uno o más átomos puente entre los iones metálicos alojados en la cavidad, se les conoce genéricamente como ligantes compartimentados<sup>(1b)</sup>.

En la presente tesis se estudian los compuestos de coordinación derivados de ligantes macrocíclicos compartimentados, en particular aquellos obtenidos a partir de la condensación (2+2) de 2,6-dicarbonil-fenoles y tiofenoles con diaminas primarias, (Figura 1).

Los Ligantes mostrados en la figura anterior tienen la capacidad de alojar a dos iones metálicos en la misma cavidad, en donde los grupos -EH se desprotonan al coordinarse, formando un metalociclo de cuatro miembros  $M_2E_2$ , lo que hace factible la interacción intermetálica.

Puesto que los primeros trabajos relacionados a este tipo de compuestos se deben a R. R. Robson, algunos autores se refieren a este tipo de ligantes como ligantes

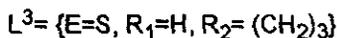
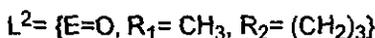
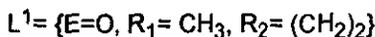
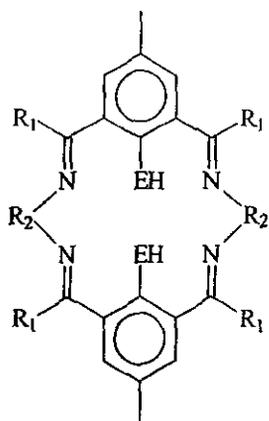


Figura 1.-Ligantes en estudio

tipo Robson.

Al cabo de los años, se han introducido algunas variaciones a estos sistemas, que a manera de clasificación, pueden ser básicamente de cinco tipos:

- 1) La variación de la longitud de la cadena alifática de las diaminas precursoras, con lo que se consigue modificar el tamaño de la cavidad macrocíclica.
- 2) La introducción de grupos funcionales en las diaminas precursoras con lo que aumenta el número de posibles átomos donadores.
- 3) La reducción de los grupos azometínicos, lo que modifica tanto la basicidad de los átomos de nitrógeno como la flexibilidad del macrociclo resultante.
- 4) El uso de 2,6-dicarbonil-tiofenoles como materia prima, con lo que se consigue remplazar al oxígeno por azufre como grupo puente.
- 5) El empleo de fenoles substituidos, lo que modifica la densidad electrónica del anillo aromático y con ello la basicidad de los átomos donadores directamente enlazados a éste.

En esta tesis se estudian compuestos homobimetálicos macrocíclicos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) en los que los ligantes empleados presentan las variaciones tipo 1, 2 y 4 antes mencionadas. Adicionalmente se presentan compuestos de Ru(II) con ligantes acíclicos relacionados con estos sistemas.

El estudio de compuestos macrocíclicos bimetálicos es relevante desde varios puntos de vista: debido a que en la naturaleza existen numerosos ejemplos de metaloenzimas cuyo sitio activo involucra sistemas tanto homo como heterobimetálicos<sup>(1b)</sup>, la síntesis de los compuestos bimetálicos macrocíclicos con iones de la primera serie de transición, frecuentemente se ha efectuado con el ánimo de modelar estructuralmente a estas metaloenzimas<sup>(1c,d)</sup>. Así, el estudio de los sistemas bimetálicos de Ni, Cu, y Zn puede relacionarse con sistemas bimetálicos que ocurren naturalmente tales

como la deshidrogenasa de *Desulfovibro gigas*, (M/Ni)<sup>(1e)</sup>, la citocromo c oxidasa de la bacteria *Paracooccus denitrificans*, (Cu/Cu)<sup>(1f)</sup> o la leucino amino peptidasa (Zn/Zn)<sup>(1g)</sup>.

Por otro lado, la posibilidad de preparar sistemas macrocíclicos bimetálicos con metales de la segunda y tercera serie de transición tiene claras aplicaciones en catálisis. Si bien los compuestos macrocíclicos pueden resultar demasiado rígidos para formar parte de ciclos catalíticos, estos sistemas pueden servir como modelos para estudiar tanto las interacciones intermetálicas como los posibles efectos cooperativos presentes en sistemas catalíticos.

En el siguiente capítulo se presenta una revisión bibliográfica de los trabajos publicados relacionados con los sistemas macrocíclicos antes descritos, los cuales pueden o no presentar alguna(s) de las variaciones mencionadas.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1 Compuestos Macrocíclicos Derivados de la Condensación de 2,6-Dicarbonil-fenoles y Diaminas Simétricas.

La historia de los compuestos bimetalicos macrocíclicos derivados de la condensación (2+2) de 2,6-dicarbonilfenoles con diaminas, comienza en 1970 cuando Robson y Pilkington<sup>(2)</sup> prepararon una serie de compuestos de la forma  $[M_2(1)Cl_2]$  (con M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), donde (1)<sup>2-</sup> es el ligante macrocíclico mostrado en la Figura 2. Los compuestos fueron preparados a partir de reacciones de hormado alrededor del ion metálico, empleando cantidades equimolares de 2,6-diformil-4-metilfenol y 1,3-diaminopropano. En el caso del complejo de Cu(II), los iones Cl<sup>-</sup> se intercambiaron por una reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para obtener  $[Cu_2(1)]SO_4 \cdot 2H_2O$ . Adicionalmente, se informa la síntesis del complejo  $[Cu_2(1)](ClO_4)_2$  el cual fue preparado empleando Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> como materia prima. En el caso del compuesto de Ni(II), los intentos para obtener el compuesto bimetalico cuadrado generaron principalmente productos monometálicos del tipo:  $[Ni(H_21)](ClO_4)_2$ .

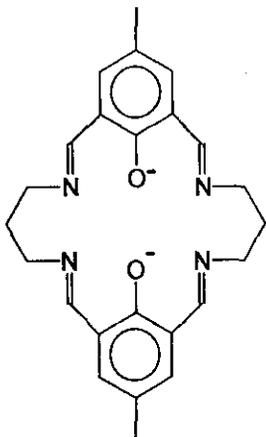


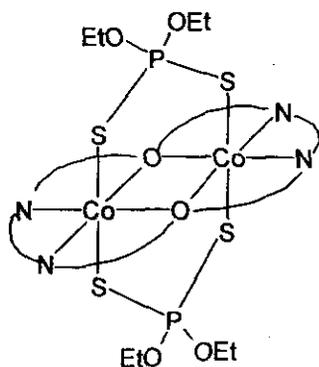
Figura 2.- Fórmula estructural del ligante (1)<sup>2-</sup>

Con base en el espectro electrónico uv-vis, se propuso<sup>(2)</sup> que la geometría alrededor de los centros metálicos en los complejos  $[M_2(1)Cl_2]$  fuese piramidal, con el ion Cl<sup>-</sup> o una molécula de disolvente ocupando la posición apical. Un posterior análisis del patrón de difracción de rayos X de monocristal para los compuestos  $[Cu_2(1)Cl_2]$  y  $[Cu_2(1)(H_2O)_2](ClO_4)_2$  mostró<sup>(3)</sup> que la asignación fue correcta. En el caso de este último compuesto se observó otro isómero en el que el ion cobre se encuentra en un entorno octaédrico debido a la interacción *trans* con dos moléculas de ClO<sub>4</sub><sup>-4)</sup>. La distancia Cu-Cu que se observa en estas

moléculas es de 3.09 Å.

Basados en esta evidencia, Robson y colaboradores sugirieron que el ligante (1) formaría primordialmente complejos con geometría piramidal cuadrada, aún con aquellos iones metálicos en los que la pentacoordinación no es favorecida, (v. g. Co(II)). La estructura cristalina<sup>(5)</sup>, del compuesto  $[\text{Co}_2(1)(\text{MeOH})(\text{Br})_2]$  mostró que sólo uno de los iones Co(II) en efecto es pentacoordinado, mientras que el otro presenta la usual geometría octaédrica, donde una molécula de MeOH completa la esfera de coordinación. La oxidación de  $[\text{Co}_2(1)(\text{MeOH})(\text{Br})_2]$  con  $\text{Br}_2$ , dependiendo de las condiciones de reacción, generó varios productos<sup>(6)</sup>, entre ellos:  $[\text{Co(III)Co(II)}(1)(\text{Br})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$ ,  $[\text{Co(III)Co(II)}(1)(\text{Br})_2(\text{MeOH})_2]\text{Br}_3$ ,  $\{[\text{Co(III)Co(II)}(1)(\text{Br})_2(\text{MeOH})]\}_2(\text{Br})(\text{Br}_3)$  y  $[\text{Co(III)}_2(1)(\text{Br})_8](\text{MeOH})_4$ . El compuesto  $[\text{Co(III)Co(II)}(1)(\text{Br})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  presenta dos formas cristalinas, (ortorrómbica y monoclinica). La estructura cristalina de éste último<sup>(7)</sup> mostró que, adicionalmente en este compuesto existe isomería de coordinación, pues en el isómero ortorrómbico el Co(III) presenta dos iones  $\text{Br}^-$  coordinados y el Co(II) dos moléculas de agua, mientras que en el isómero monoclinico ambos iones cobalto están coordinados a un ion  $\text{Br}^-$  y a una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . La asignación del estado de oxidación de los iones metálicos en estos compuestos, se realizó con base en la contracción de la esfera de coordinación en el entorno del Co(III). La geometría del sitio de coordinación  $\text{N}_4\text{O}_2$  en ambos isómeros es similar, con una distancia Co-Co de 3.13 Å. Otra de las diferencias que se observan entre los isómeros ortorrómbico y monoclinico es en la estructura del macrociclo, ya que en el isómero monoclinico es esencialmente plano, con los grupos propileno en una configuración *anti*, mientras que en el isómero ortorrómbico el macrociclo presenta una conformación de bote, con los grupos propileno en una configuración *syn*. La estructura cristalina<sup>(6)</sup> del compuesto  $[\text{Co(III)Co(II)}(1)(\text{Br})_2(\text{MeOH})_2](\text{Br}_3)$  es similar a la observada para el isómero monoclinico anteriormente descrita, la única diferencia es la sustitución del anión  $\text{Br}^-$  por  $\text{Br}_3^-$ , y la coordinación del MeOH al ion Co(II). Entre los productos de la reacción de  $[\text{Co(II)}_2(1)(\text{Br})_2]\text{MeOH}$  con  $\text{Br}_2$  se obtuvo una pequeña cantidad de ligante protonado  $[\text{H}_4(1)](\text{Br}_3)_2$ , el cual se forma por la competencia entre ambos ácidos de Lewis (Co(II) y  $\text{H}^+$ ) por

la cavidad macrocíclica. Se ha descrito que el ligante libre protonado  $[H_4(1)](Br)_2$ , puede obtenerse a partir del hormado del precursor dicarbonílico y la diamina alrededor de  $HBr^{(6)}$ . La estructura cristalina de éste ligante se dio a conocer casi 20 años después<sup>(8)</sup>, en la cual se observa que el macrociclo



**Figura 3.-** Representación del centro de coordinación del compuesto  $[Co(II)_2(1)(S_2P(OEt)_2)_2]$ .

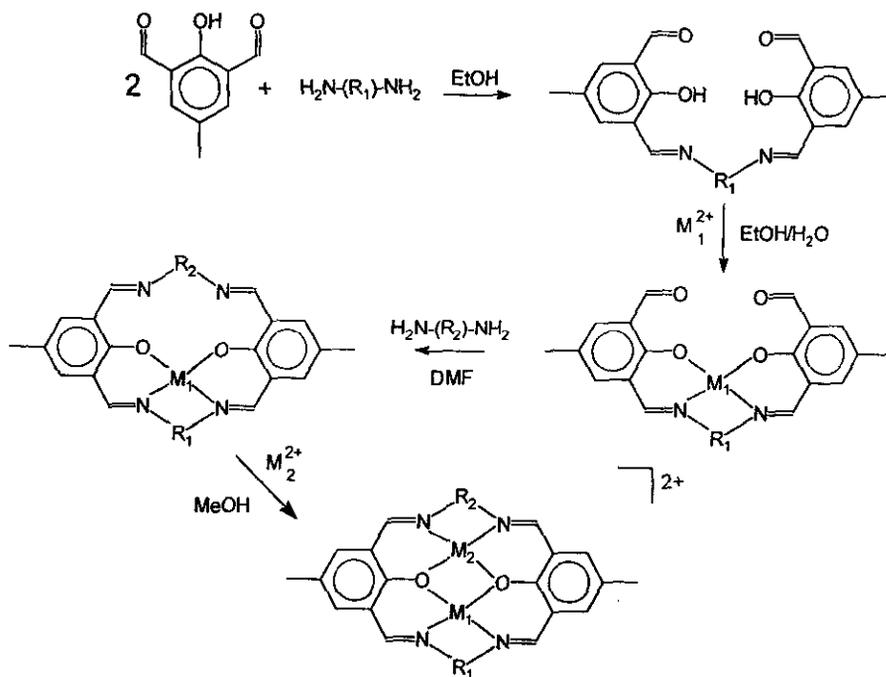
completamente protonado  $[H_4(1)]Br_2$ , tiene una conformación angular en la que la cavidad macrocíclica está ocupada por dos moléculas de agua, las cuales se estabilizadas por la formación de puentes de hidrógeno con los átomos donadores de la cavidad<sup>(8)</sup>.

En el compuesto  $[Co(II)_2(1)(S_2P(OEt)_2)_2]$  que también fue descrito por Robson<sup>(9)</sup>, ambos centros metálicos presentan un entorno octaédrico, en donde la coordinación apical se efectúa con moléculas de  $S_2P(OEt)_2$  enlazadas por los átomos de azufre a ambos iones metálicos en forma de puente (Figura 3). La conformación observada en el macrociclo es plana con los grupos propileno en configuración *anti*.

Como puede notarse de lo anteriormente mencionado, el ligante  $(1)^{2-}$  tiene la capacidad de estabilizar tanto geometrías piramidales como octaédricas. Los primeros ejemplos de compuestos con geometría cuadrada, fueron descritos por Okawa y Kida<sup>(10)</sup>, el método de síntesis empleado por Okawa es distinto, pues en lugar de efectuar la condensación en un solo paso, la formación del complejo macrocíclico se efectúa preparando primero el precursor de cadena abierta, para después ciclarlo (Figura 4). Esto permite introducir asimetría en el complejo resultante, tanto en los grupos diamina puentes como

en los iones metálicos involucrados, siendo posible en principio, preparar con esta metodología complejos heterobimetálicos.

De esta manera fueron preparados<sup>(10)</sup> los complejos  $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\mathbf{2})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\mathbf{3})]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}_2(\mathbf{2})]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Ni}_2(\mathbf{3})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Basados en el espectro electrónico y en sus propiedades magnéticas, a los dos últimos compuestos se les asignó una geometría plana, mientras que los complejos del ligante (1) resultaron idénticos a los descritos previamente por Robson<sup>(2)</sup>.



(1):  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3$ , (2):  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_2$ , (3):  $\text{R}_1 = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_2$

Figura 4.- Esquema del método de síntesis por pasos desarrollado por Okawa<sup>(10)</sup>.

En sistemas bimetalicos no macrociclicos con puentes oxigenados, se ha documentado la importancia que el ángulo M-O-M tiene en la posible interacción intermetálica<sup>(11)</sup>. En compuestos de cobre el acoplamiento antiferromagnético se favorece en sistemas cuyos ángulos Cu-O-Cu son cercanos a  $90^\circ$ <sup>(11)</sup>.

De esta forma, la arquitectura impuesta por el ligante macrocíclico (1) (Figura 2), lo hace un buen candidato para favorecer las interacciones intermetálicas, pues los iones metálicos alojados en su cavidad forman metalociclos  $M_2O_2$  con ángulos M-O-M cercanos a  $90^\circ$ . Así, buena parte de la investigación en este tipo de sistemas se ha concentrado en estudiar las propiedades magnéticas y electroquímicas de mismos.

Robson y Pilkington<sup>(2)</sup> publicaron estudios de susceptibilidad magnética a temperatura variable en el intervalo de 100 a 300 K para los complejos  $[M_2(1)Cl_2] \cdot 2H_2O$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu). De ellos, sólo el complejo de Cu presentó un intercambio antiferromagnético importante.

Lambert y Hendrickson<sup>(12)</sup> también publicaron el estudio magnetoquímico para la misma serie de compuestos  $[M_2(1)Cl_2] \cdot 2H_2O$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu), en un intervalo más amplio de temperatura, (entre 4.2 y 285 K). Estos autores sugieren que el aumento del intercambio magnético en la serie Mn(II) a Cu(II) se debe principalmente al desplazamiento del ion metálico de la cavidad macrocíclica, ya que a medida que el ion metálico aumenta de tamaño, éste se desplaza por encima del plano  $N_2O_2$  de la cavidad macrocíclica, y con ello, la sobreposición de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  del metal y los orbitales del oxígeno puente disminuye, lo cual conduce a una disminución de la interacción intermetálica<sup>(12)</sup>. Así el desplazamiento axial de la cavidad macrocíclica observado en la serie Mn(II) a Cu(II)<sup>(3)</sup>, concuerda con esta proposición.

Gagné y colaboradores<sup>(13)</sup> prepararon una serie de compuestos octaédricos paramagnéticos con la finalidad de corroborar estas observaciones. Así, los compuestos preparados fueron del tipo  $[M_2(1)L_4](BF_4)_2$ , con M= Fe(II), Co(II) y Ni(II) y L = piridina, imidazol, 1metil-imidazol y el éster del ácido nicotínico. De estos compuestos se obtuvo la estructura cristalina de  $[Fe_2(1)(L)_4](BF_4)_2$  (L= imidazol), en la cual se observa que la geometría de ambos iones Fe(II) es octaédrica. En este complejo, el macrociclo presenta una conformación esencialmente plana, con los grupos propileno en configuración *anti* y los iones metálicos desplazados tan sólo 0.011 Å del plano  $N_2O_2$ .

Los estudios de susceptibilidad magnética en estos compuestos octaédricos mostraron un intercambio antiferromagnético cuya magnitud no

difiere en gran medida del observado previamente para los complejos pentacoordinados del tipo  $[M_2(1)Cl_2]^{(2)(12)}$ . Esto les llevó a sugerir que, aunque se esperaba un incremento en la interacción intermetálica debido al cambio en la geometría del metal, este efecto se cancelaba debido a que el desdoblamiento del campo en los complejos octaédricos es mayor que en los pentacoordinados. El que la magnitud del desdoblamiento del campo sea relevante en la interacción intermetálica se infiere de la observación de que en los compuestos  $[Fe(II)(1)L_4](BF_4)_2$ , el intercambio antiferromagnético se incrementa a medida que disminuye el carácter básico del ligante axial  $L^{(13)}$ .

Estudios adicionales relacionados al efecto de los ligantes axiales sobre el intercambio magnético fueron realizados en los complejos:  $[Cu(II)(1)X_2]$ , ( $X = Cl^-, Br^-, I^-, N_3^-$ )<sup>(14)</sup>. En esta serie se encontró que el intercambio magnético se incrementa en el siguiente orden:  $Cl^- < Br^- < I^- < N_3^-$ . La estructura cristalina de los compuestos derivados de  $I^-$  y  $Br^-$  presentan la misma geometría piramidal previamente observada en el derivado con  $Cl^-$ . Esta serie muestra que el ion metálico está menos desplazado hacia el halogenuro a medida que éste aumenta de tamaño.

Se ha obtenido más evidencia relacionada a la interacción intermetálica en este tipo de compuestos a partir de los extensos estudios electroquímicos realizados principalmente en compuestos de Cu. En 1976 Addison<sup>(15)</sup> presenta el estudio electroquímico del compuesto:  $[Cu_2(8a)](ClO_4)_2$ , (Véase Figura al final de la Tabla 1), y más tarde Gagné y colaboradores<sup>(16)</sup> realizan un estudio más detallado de la electroquímica del compuesto  $[Cu_2(1)](ClO_4)_2$ , en el que se muestra que este complejo presenta dos reducciones monoelectrónicas cuasirreversibles bien definidas a  $-0.52$  y  $-0.91$  V (vs NHE) en DMF. Cabe mencionar que efectuando electrólisis controlada les fue posible aislar cada uno de los productos de estas reducciones. El producto de la primera reducción, el compuesto  $[Cu(II)Cu(I)(1)]^+$ , es estable en disolución en ausencia de oxígeno y reacciona con CO para generar  $[Cu(II)Cu(I)(1)(CO)]^+$ . Con base en el espectro electrónico de absorción de este compuesto, los autores sugieren que el CO está unido al ion Cu(I). Por su parte, la especie doblemente reducida,  $[Cu(I)_2(1)]$ , es un sólido negro, insoluble, que al reaccionar con CO genera el compuesto

[Cu(I)<sub>2</sub>(**1**)(CO)<sub>2</sub>]. Estudios de difracción de rayos X<sup>(17)</sup> del compuesto de valencia mixta, [Cu(II)Cu(I)(**1**)]ClO<sub>4</sub>·0.5MeOH, mostraron que mientras el Cu(II) se encuentra esencialmente en el plano del macrociclo, el Cu(I) está desplazado de dicho plano; 0.15 Å en una molécula y 0.65 Å en otra (hay dos moléculas distintas en la celda unitaria). En ambos casos, el ion Cu(I) interacciona axialmente con anillos aromáticos de moléculas vecinas. La estructura cristalina del compuesto de valencia mixta sugirió que la transferencia electrónica intramolecular en estado sólido no está favorecida, pues las interacciones intermoleculares en la red son suficientemente fuertes para asegurar los estados de valencia localizados, sin embargo, en disolución, especialmente en disolventes polares, es factible el rearreglo y con ello la deslocalización electrónica.

La estructura del ligante (**1**) es lo suficientemente rígida para no favorecer entornos tetraédricos, que es la geometría ideal para estabilizar al Cu(I), por ello se han diseñado una serie de ligantes derivados de (**1**) que intentan introducir cambios en la flexibilidad del macrociclo<sup>(18)</sup>, los resultados de estos estudios se resumen en la Tabla 1. Puede observarse que los cambios en la estructura del ligante inducen una sutil pero significativa variación en el potencial de reducción del metal. Algunas de las variaciones introducidas a la estructura básica del macrociclo fueron hechas para resolver el problema de la insolubilidad del producto doblemente reducido: [Cu(I)<sub>2</sub>L]. La estabilización más significativa del compuesto de Cu(I) se obtuvo introduciendo grupos bifenilo como puente<sup>(20)</sup> (ligante **4d** de la Tabla 1), lo que induce una conformación cercana a la tetraédrica en la cavidad macrocíclica. La introducción de grupos funcionales en las diaminas puente<sup>(21)</sup>, (ligantes **6a** y **6b**) provoca que en lugar de dos reducciones monoeléctricas se observe una sola reducción con un intercambio de dos electrones. Adicionalmente se han introducido sustituyentes para al oxígeno fenólico, pero su efecto sobre el potencial de la primera reducción es muy pequeño<sup>(19)</sup>.

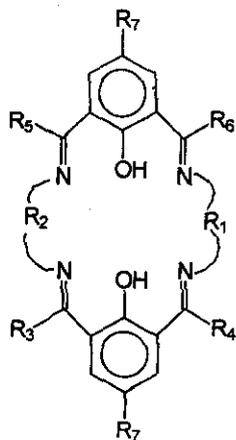
**Tabla 1:** Potenciales Redox para la reducción a Cu(II)/Cu(I) y Cu(I)/Cu(0) observados en los complejos [Cu(II)<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup><sup>(18)</sup>,<sup>(19)</sup>.

L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	E <sub>1</sub> (mV)	E <sub>2</sub> (mV)
(1)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	-560	-910
(4a)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-530	-920
(4b)	a	b	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-550	-940
(4c)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-330	-810
(4d)	b	b	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-230	-640
(4e)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	a	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-540	-940
(4f)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	b	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-380	-820
(4g)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu	-400	-920
(5)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	-290*	-800
(6a)	c	c	H	H	H	H	Cl	-690	-690
(6b)	d	d	H	H	H	H	Cl	-790	-790
(7)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	-380	-720
(8a)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-520	-1110
(8b)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-330*	---
(8c)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	CH <sub>3</sub>	-490	-1040
(8d)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-470	-1020			

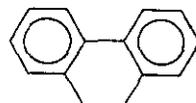
**Tabla 1:** (continuación)

L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	E <sub>1</sub> (mV)	E <sub>2</sub> (mV)
(8e)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-530*	-1230
(8f)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-430*	-970
(8g)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-420*	-960
(8h)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-440*	-1050
(8i)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-450*	-1420
(8j)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-460	-1200

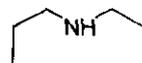
\* Potencial medido vs NHE en MeCN. En todos los demás casos el disolvente empleado es DMF.



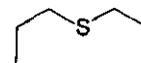
a



b



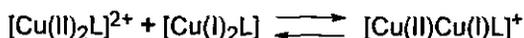
c



d

Por su parte, Mandal y Nag<sup>(19)</sup> demostraron que la presencia de sustituyentes en la base de Schiff, en complejos del tipo  $[\text{Cu}_2(1)](\text{ClO}_4)_2$ , tiene un efecto significativo sobre la segunda reducción  $\text{Cu(II)Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(I)}_2$ , la cual puede correlacionarse con parámetros electrónicos tales como la  $\sigma$  de Hammett.

A partir de la diferencia de potencial entre la primera y segunda reducción, es posible definir una constante de equilibrio, ( $K_{\text{com}}$ ) que se relaciona con la estabilidad de la especie de valencia mixta ante la disproporción, según el siguiente equilibrio:



$$K_{\text{com}} = e^{\frac{F\Delta E}{RT}} \text{ donde } \Delta E = |E_{\text{Cu(II)}_2/\text{Cu(II)Cu(I)}} - E_{\text{Cu(II)Cu(I)/Cu(I)}_2}|$$

Se ha sugerido<sup>(16)</sup>, que el valor de  $K_{\text{com}}$  está relacionado con la deslocalización electrónica en el compuesto de valencia mixta. De acuerdo a la clasificación Robin-Day<sup>(23)</sup>, basados en el valor de  $K_{\text{com}}$  los compuestos presentados en la Tabla 1 pertenecen a la Clase III: (Clase I: valencia localizada:  $K_{\text{com}} < 4$ ; Clase II: valencia ligeramente deslocalizada:  $10^2 < K_{\text{com}} < 10^3$ ; Clase III: completamente deslocalizada:  $10^3 < K_{\text{com}}$ ).

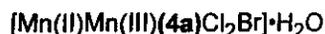
Con el fin de obtener más evidencia respecto a la deslocalización electrónica, la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica ha sido ampliamente utilizada en los complejos de valencia mixta  $\text{Cu(II)Cu(I)}$ . En general, en muestras magnéticamente diluidas, la deslocalización del electrón desapareado depende de la temperatura, pues los espectros de r.p.e. a 298 K muestran siete señales, lo que indica que a esta temperatura el electrón interactúa con el espín nuclear de ambos iones  $\text{Cu}^{(4,16,20,22)}$ . Sin embargo en disoluciones congeladas a 98 K los espectros muestran sólo cuatro señales, lo que indica que el electrón desapareado interactúa con sólo uno de los núcleos de  $\text{Cu}^{(16,20,22)}$ .

Se han hecho intentos por determinar la temperatura de transición entre el comportamiento localizado y deslocalizado<sup>(16),(20)</sup>. Sin embargo, debido a la dimerización que ocurre a bajas temperaturas, así como a la precipitación de los complejos, sólo en el caso del ligante (1) se pudo obtener esta temperatura de transición<sup>(16)</sup> (200 K), lo que conduce a un valor aproximado de  $1.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  para el intercambio electrónico a 298 K.

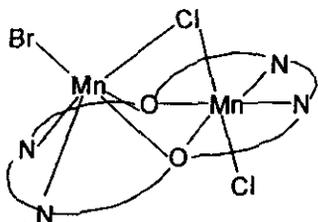
Si bien el panorama presentado hasta ahora para los complejos bimetalícos del ligante (1) y sus análogos, ha sido dominado por los compuestos de Cu, el estudio de los compuestos de Mn también ha despertado interés, debido principalmente a la posibilidad de modelar las propiedades redox de aquéllos que ocurren en la naturaleza y que están involucrados en la fotosíntesis<sup>(24)</sup>. Con este fin se han preparado algunos compuestos de valencia mixta Mn(III)/Mn(II)<sup>(25),(26)</sup>.

De forma análoga a la preparación de los compuestos de valencia mixta de Co(II), el compuesto de valencia mixta de Mn fue preparado a partir de

$[\text{Mn(II)}_2(4a)\text{Cl}_2]$  empleando  $\text{Br}_2$  como oxidante. La estructura cristalina del complejo



muestra dos iones manganeso distintos, (Figura 5); uno de ellos en un entorno octaédrico, con dos iones  $\text{Cl}^-$  ocupando los sitios de coordinación apicales. Uno de estos iones  $\text{Cl}^-$  forma un puente



**Figura 5.**-Representación del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Mn(II)Mn(III)}(4a)\text{Cl}_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

con el segundo ion Mn, el cual adicionalmente coordina a un ion Br. Este último ion Mn se encuentra a 1.25 Å por encima del plano  $\text{N}_2\text{O}_2$ , con lo que la geometría alrededor de éste es más cercana al prisma trigonal que al octaedro.

Así, basándose en la geometría que presentan estos iones, aunado al hecho de que las distancias metal-ligante son menores en el Mn con geometría octaédrica, fue posible asignar los estados de oxidación para ambos iones,

Mn(III) para el ion octaédrico y el Mn(II) para el que muestra geometría de prisma trigonal. La voltamperometría cíclica del complejo  $[\text{Mn(II)}_2(\mathbf{4a})\text{Cl}_2]$  muestra dos oxidaciones cuasirreversibles<sup>(26)</sup> en 1.0 y 1.6 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . El espectro de resonancia paramagnética electrónica para la especie de valencia mixta, a 298 K, no muestra señal alguna, mientras que en disolución congelada a 7.5 K se observan señales anchas en  $g = 2.0, 4.1, 7.4$  y 29.0.

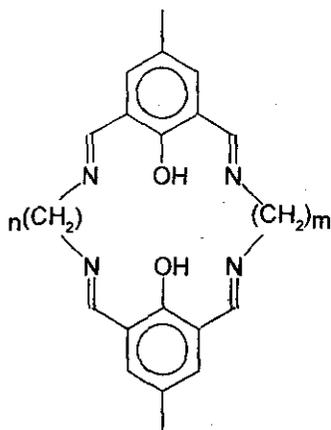
Gagné y colaboradores, empleando la síntesis por pasos desarrollada por Okawa<sup>(10)</sup>, han preparado una amplia variedad de especies heterobimetálicas<sup>(27)(28)(29)</sup>. Los compuestos preparados son del tipo  $[\text{CuM}(\mathbf{1})]^{2+}$ , ( $M = \text{M(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$ ). En todos los casos, se observa una reducción cuasirreversible a -1.07 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  que se atribuye al par  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ , que es invariante a la presencia del segundo ion metálico, sólo en el caso de complejo homobimetálico de cobre, la primera reducción se observa a -0.93 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Esto sugiere que puesto que todos los demás factores son iguales, el compuesto que presenta dos iones  $\text{Cu(II)}$  se reduce más fácilmente debido a que una vez aceptado el electrón, éste se deslocaliza en ambos centros. La energía de deslocalización fue calculada<sup>(28)</sup> como menor a 1 KJ/mol.

Como puede notarse de lo mencionado hasta este punto, la química de los compuestos macrocíclicos con ligantes binucleantes tipo Robson ha sido dominada por los complejos de iones transicionales de la primera serie, pues a la fecha el único informe relacionado con con metales de transición más pesados es debida a Schröder y Atkins<sup>(8)</sup>, quienes presentan la síntesis y la estructura cristalina de  $[\text{Pd}_2(\mathbf{1})](\text{BF}_4)_2$ . Este compuesto, no fue obtenido a partir de reacciones de hormado alrededor del ion metálico, sino haciendo reaccionar al ligante previamente formado, con  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ . La estructura cristalina muestra que el ligante adopta una conformación plana con los grupos propileno en configuración *anti* y el  $\text{Pd(II)}$  muestra la usual geometría cuadrada. La distancia intermetálica observada en este compuesto es de 3.15 Å

### 1.2 Compuestos Macrocíclicos Derivados de la Condensación de 2,6-Dicarbonil-fenoles y Diaminas Asimétricas.

Empleando el método de síntesis por pasos de Okawa<sup>(10)</sup> mencionado con anterioridad, (Figura 4, página 13), en el cual se introducen las diaminas en etapas sucesivas, es posible preparar compuestos en los que el ligante tiene cavidades no simétricas.

Con esta metodología, Okawa y colaboradores informan la síntesis de compuestos bimetalicos de Cu(II) y de valencia mixta Cu(II)Cu(I)<sup>(30)</sup> con los ligantes representados en la Figura 6. La susceptibilidad magnética de estos compuestos de en el intervalo 80 a 300 K, mostrará que en todos los complejos se observa un fuerte intercambio antiferromagnético.



L	n	m
(2,3)	2	3
(2,4)	2	4
(2,5)	2	5
(3,4)	3	4
(1)	3	3

Figura 6.- Fórmula estructural de los ligantes (2,3), (2,4), (2,5) y (3,4).

Con el propósito de preparar compuestos modelo para catalasas de Mn, y estudiar la actividad catalítica de éstos ante la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Okawa y colaboradores sintetizaron una serie de compuestos bimetalicos de manganeso empleando esta misma serie de ligantes<sup>(31)</sup>. Los compuestos descritos son del tipo [Mn<sub>2</sub>(L)(AcO)<sub>2</sub>] con L= (2,3), (2,4) y (1).

En este mismo trabajo<sup>(31)</sup> Okawa presenta la estructura cristalina del compuesto [Mn<sub>2</sub>(1)AcO<sub>2</sub>], la cual es centrosimétrica con los iones Mn(II) a

0.75 Å por encima del plano  $N_2O_2$  en un entorno hexacoordinado en donde dos de los sitios de coordinación son ocupadas por iones  $AcO^-$  que se comportan como ligantes bidentados con ambos átomos de oxígeno coordinados a un mismo ion metálico. La oxidación de estos compuestos con  $Br_2$  genera los correspondientes compuestos bimetalicos de valencia mixta  $Mn(II), Mn(III)$ . Se observó que tanto los compuestos de  $Mn(II)$ , como los de valencia mixta catalizan la descomposición de  $H_2O_2$ .

Adicionalmente, Okawa y colaboradores reportan la síntesis de compuestos heterobimetalicos de  $Ni(II)Co(II)$  y  $Cu(II)Co(II)$ <sup>(32)(33)</sup>, empleando los ligantes ilustrados anteriormente en la Figura 6. La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo a partir de la trasmetalación de  $Pb(II)$  por  $Co(II)$  en el complejo  $[Pb\{M(n,m)\}_2](ClO_4)_2$ , con  $M = Ni(II)$  o  $Cu(II)$ . y  $(n,m) = (2,3), (2,4), (2,3), (2,3)$ . Los compuestos preparados fueron:  $[NiCo(2,3)]^{2+}$ ,  $[NiCo(2,4)]^{2+}$ ,  $[CuCo(2,3)]^{2+}$ ,  $[CuCo(2,4)]^{2+}$ ,  $[CuCo(1)]^{2+}$ . La estructura cristalina del compuesto de  $[CuCo(2,3)(DMF)_2(H_2O)](ClO_4)_2$ , muestra al ion  $Cu$  en un entorno piramidal, coordinado al residuo de etilendiamina, mientras que el cobalto se encuentra en la cavidad del residuo de propilendiamina. En ambos iones una molécula de DMF se encuentra coordinada y en caso del ion  $Co(II)$  una molécula de agua completa la hexacoordinación. En este complejo la distancia intermetálica es de 2.99 Å.

En el caso de los compuestos bimetalicos de  $Cu(II)$  y  $Co(II)$  se observa acoplamiento antiferromagnético con  $-J > 22 \text{ cm}^{-1}$ . Los compuestos de  $Ni$  y  $Co$  presentan momentos magnéticos de 5 y 4.74 M.B. lo que indica que en ellos, el  $Ni$  es diamagnético. La electroquímica de estos compuestos muestra en todos los casos reducciones monoelectrónicas sucesivas:  $M(II)Co(II) \rightarrow M(I)Co(II) \rightarrow M(I)Co(I)$  para  $M = Cu$  ó  $Ni$ . Empleando esta misma metodología de síntesis, años después Okawa reporta<sup>(34)</sup> la estructura cristalina del compuesto  $[CuL(2,4)Ni(DMF)(H_2O)]^{2+}$  en el cual el  $Cu$  es esencialmente plano, mientras que el  $Ni$  es octaédrico con una molécula de DMF y una de  $H_2O$  coordinadas en posiciones axiales. La distancia intermetálica es de 3.08 Å, observándose

acoplamiento antiferromagnético entre los iones metálicos. El momento magnético observado, a 298 K, en esta especie es tan solo de 2.97 M.B.

Además de los complejos del ligante (1) con metales de transición, existen algunos ejemplos con elementos representativos, en particular con Pb. Thompson y colaboradores<sup>(35)</sup> prepararon el complejo  $[Pb_2(1)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  empleando para ello métodos de hormado alrededor del ion Pb(II). El producto obtenido resultó ser muy insoluble, y sólo se informaron los datos de análisis elemental. Sin embargo, este producto se ha empleado como materia prima en la obtención de ligantes derivados de (1) parcialmente reducidos. La estructura cristalina del complejo  $[Pb_2(1)](ClO_4)_2$  fue reportada posteriormente por Okawa<sup>(36)</sup>. En esta estructura se observa el ion Pb(II) se encuentra 1.28 Å por encima del plano del macrociclo, en un entorno heptacoordinado con iones  $ClO_4^-$  completando la esfera de coordinación. Claramente el ion Pb(II) es demasiado grande para poder ser alojado en la cavidad macrocíclica.

Adicionalmente se han sintetizado una serie de compuestos heterobimetálicos con el ion Pb(II) y metales de la primera serie de transición<sup>(37)</sup>, del tipo  $[Pb(ML)_2]^{2+}$  (M=Cu(II) y Ni(II)). Estos compuestos fueron preparados no por métodos de hormado, sino por la síntesis, paso a paso, diseñada por el mismo Okawa<sup>(10)</sup>. Los compuestos preparados fueron:  $[Pb(Ni(2,3))_2]^{2+}$ ,  $[Pb(Ni(2,4))_2]^{2+}$ ,  $[Pb(Cu(1))_2]^{2+}$ ,  $[Pb(Cu(2,3))_2]^{2+}$ ,  $[Pb(Cu(2,4))_2]^{2+}$ ,  $[Pb(Cu(2,5))_2]^{2+}$  y  $[Pb(Cu(3,4))_2]^{2+}$ , (véase Figura 6). De entre ellos fue posible obtener la estructura cristalina del compuesto  $\{Pb[Cu(1)]_2\}(ClO_4)_2 \cdot DMF$ , la cual se muestra esquemáticamente en la Figura 7.

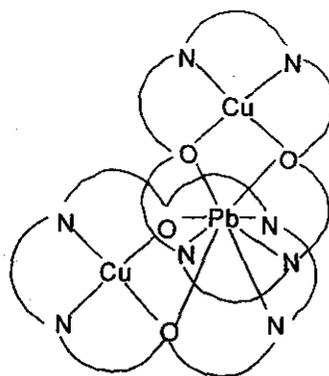
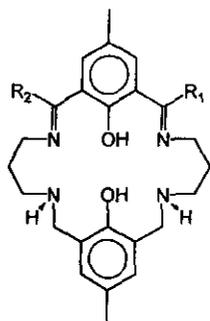


Figura 7.- Representación del centro de coordinación del compuesto  $\{Pb[Cu(1)]_2\}(ClO_4)_2 \cdot DMF$

Los compuestos de Pb(II) con los ligantes (2,4), (2,5) y (3,4), son los primeros ejemplos de compuestos con ligantes que contienen grupos diamina no simétricas en las que alguna de ellas presenta mas de tres grupos metileno, pues la síntesis de Okawa no había producido buenos resultados para diaminas más largas que propilendiamina<sup>(37,38)</sup>. Como se mencionó con anterioridad, estos compuestos de plomo fueron empleados como materia prima en la síntesis de compuestos heterobimetálicos Ni(II)Co(II) y Cu(II)Co(II)<sup>(32,33)</sup>.

### 1.3 Compuestos Macrocíclicos derivados de la Condensación de 2,6-dicarbonil fenoles y diaminas, parcial o totalmente saturadas.

Otra de las variaciones que se han introducido en la arquitectura básica de los ligantes tipo Robson, es la reducción de los los grupos azometínicos de las bases de Schiff para generar ligantes que contienen de una a cuatro aminas secundarias. Mandal y Nag presentan<sup>(39)</sup> la síntesis de un derivado de (1) en el cual dos de los cuatro grupos imino se han reducido a aminas secundarias, con lo que el ligante, además de modificar la capacidad donadora de la cavidad, adquiere mayor flexibilidad. Mandal y Nag prepararon diversos compuestos de cobre de la forma  $[Cu_2L](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ <sup>(39)</sup>, donde L = (10a) a (10d) (Figura 8).



L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(10a)	H	H
(10b)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(10c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
(10d)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Figura 8.- Formula estructural de los ligantes (10a)-(10d).

Estos compuestos se obtuvieron empleando la metodología de Okawa<sup>(10)</sup> pero en este caso, el paso inicial fue la condensación de dos equivalentes de 1,3-diaminopropano con un equivalente de 2,6-diformil-4-metilfenol. Esta adición

se realiza en alta dilución a fin de evitar la polimerización del producto acíclico<sup>(40)</sup>, para posteriormente efectuar la reducción *in situ* con  $\text{BH}_4^-$ . El método se ilustra en la Figura 9.

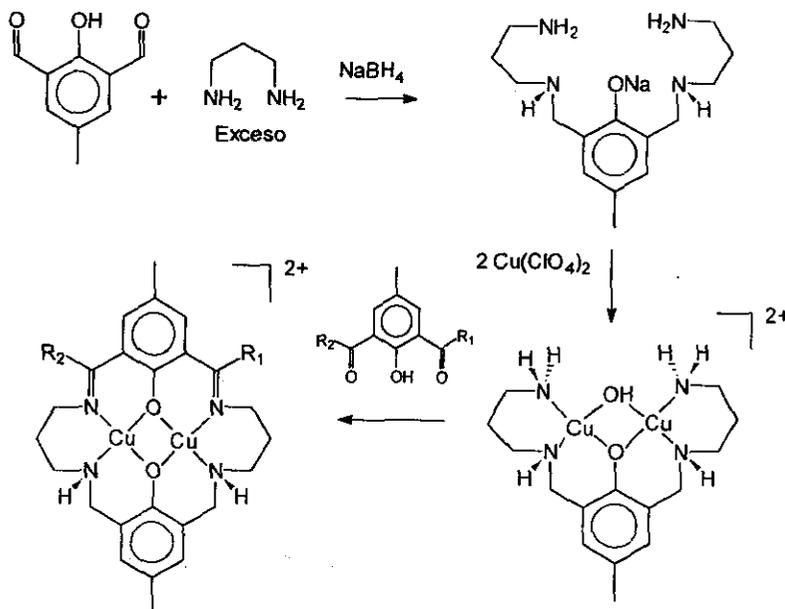


Figura 9.- Método de obtención de ligandos que contienen dos grupos amino saturados.

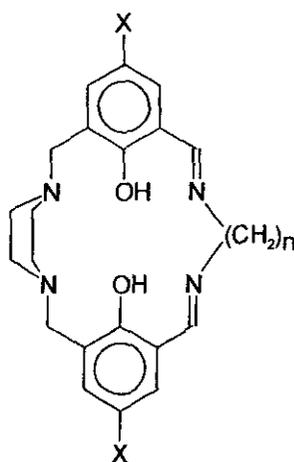
A través de esta ruta de síntesis sólo pueden obtenerse ligandos parcialmente reducidos en los que ambos sitios de coordinación son iguales.

Por otra parte, Karunakaran<sup>(41)</sup> informó recientemente la síntesis de ligandos parcialmente reducidos en los que la cavidad macrocíclica ofrece dos distintos sitios de coordinación. (Figura 10). En este trabajo<sup>(41)</sup> se presenta el estudio electroquímico de compuestos bimetalicos de Cu. En todos los compuestos estudiados fue posible observar dos pares redox asignados a la reducción sucesiva de  $\text{Cu(II)}_2 \rightarrow \text{Cu(II)Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(I)}_2$ . En estos sistemas se observó que sólo el potencial al que ocurre la primera reducción se modifica con el cambio en el tamaño de la cavidad de tal forma que esta reducción se

observa a potenciales más positivos a medida que el tamaño de la cavidad se incrementa.

El estudio de susceptibilidad magnética de estos compuestos bimetálicos de Cu a temperatura variable muestra en todos los casos un intercambio antiferromagnético cuya  $J$  toma valores entre  $-85$  y  $-195 \text{ cm}^{-1}$ (41).

Okawa y colaboradores informan la síntesis de compuestos monometálicos de Cu(II) con ligantes que presentan cavidades no simétricas donde una de las diaminas está completamente saturada(42). La

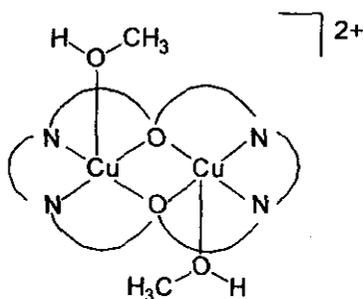


$X = \text{Me, Cl} \quad n = 2, 3, 4$

Figura 10

estructura de cristalina del compuesto muestra que el ion Cu(II) se coordina a los átomos de nitrógeno insaturados pese a que en el precursor, el ion Cu(II) se encontraba coordinado a las aminas saturadas, lo que implica que al efectuar la ciclización del ligante, con la concomitante formación de la base de Schiff, el ion metálico migra a la cavidad  $\text{N}_2\text{O}_2$  más insaturada.

El derivado completamente reducido del ligante (1) que presenta cuatro aminas secundarias (11), fue preparado por Mandal y Nag(35) a partir de la reacción entre  $[\text{Pb}_2(11)](\text{NO}_3)_2$  y  $\text{NaBH}_4$  en una mezcla  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ . De la reacción entre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  y una disolución acuosa de (11) en medio básico, se obtuvo el compuesto  $[\text{Cu}_2(11)(\text{ClO}_4)_2]$ . La estructura cristalina de éste(35) muestra al ion metálico en un entorno octaédrico muy distorsionado, con los dos iones  $\text{ClO}_4^-$  actuando como ligantes bidentados puente, coordinados en las posiciones axiales. En el caso del compuesto  $[\text{Cu}_2(11)(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ , la difracción estructura cristalina muestra(43) a los iones Cu(II) en un entorno de pirámide cuadrada, con las moléculas de MeOH coordinadas en configuración *trans* (Figura 11). Uno de los aspectos más relevantes en esta estructura, es que como consecuencia de la reducción de los grupos imino, ahora la estructura de



**Figura 11.-** Representación del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mathbf{11})(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ .

este ligante es mucho más flexible. Esto se ve reflejado en la distancia intermetálica, que es más corta que en cualquiera de los complejos de **(1)** o de sus derivados, donde la distancia Cu-Cu es de 3.096(3) Å mientras que en **(11)** esta distancia es de 3.088(1) Å. Este acortamiento en la distancia intermetálica incrementa la interacción entre los iones Cu lo cual se pone de manifiesto en un mayor acoplamiento antiferromagnético entre los iones  $\text{Cu(II)}^{(35)(43)}$ .

El estudio electroquímico en los compuestos<sup>(35)</sup>  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{11})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{10a})]^{2+}$  y  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{11})]^{2+}$  muestra que el potencial al que ocurre la primera reducción  $\text{Cu(II)}_2 \rightarrow \text{Cu(II)Cu(I)}$  es más negativo a medida que el ligante se encuentra más reducido, esto es  $\mathbf{(11)} < \mathbf{(10a)} < \mathbf{(1)}$ . Esto concuerda con lo observado en los compuestos análogos monometálicos<sup>(44)</sup>, en los que la estabilidad del compuesto de Cu(I) aumenta con el grado de insaturación del N. La segunda reducción ocurre a un potencial invariante independientemente del grado de insaturación del ligante. Adicionalmente, el complejo  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{11})]^{2+}$  muestra dos oxidaciones reversibles monoelectrónicas, mientras que el compuesto  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{10a})]^{2+}$  muestra sólo una. Cabe mencionar que en el compuesto  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{1})]^{2+}$ , no se observa el proceso de oxidación  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(III)}$ . Los datos electroquímicos de estos sistemas se presentan en la Tabla 3:

**Tabla 3:** Datos electroquímicos para complejos de cobre de (1), (10a) y (11). (E vs SCE).

	$[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{1})]^{2+}$	$[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{10a})]^{2+}$	$[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{11})]^{2+}$
<sup>a</sup> $\text{Cu}^{2+}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+$	-0.46	-0.58	-0.76
<sup>a</sup> $\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^+_2$	-0.94	-0.90	-0.90
<sup>b</sup> $\text{Cu}^{2+}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{3+}$	---	1.34	1.19
<sup>b</sup> $\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}_2$	---	---	1.41

a) en DMSO, b) en MeCN

El estudio de resonancia paramagnética electrónica en disolución a 298K en los compuestos de valencia mixta Cu(II)Cu(I) y Cu(III)Cu(II) generado a partir del compuesto del complejo  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{11})]^{2+}$  muestra en ambos casos sólo cuatro líneas. Esto sugiere que la especie Cu(III) es de bajo espín y que el electrón desapareado interacciona sólo con uno de núcleos de Cu mostrando un comportamiento de electrón localizado<sup>(35)</sup>.

Nag y colaboradores reportan la síntesis de compuestos bimetalicos de Ni(II) con el ligante (11)<sup>(45)(46)</sup>. La estructura cristalina de  $[\text{Ni}_2(\mathbf{11})(\text{MeOH})_2(\text{ClO}_4)_2]^{(45)}$  muestra al Ni(II) en un entorno octaédrico, mientras que en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mathbf{11})(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]^{(46)}$  el metal presenta geometría de pirámide de base cuadrada, con las moléculas de piridina en posición apical en configuración *trans*. La voltamperometría cíclica del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mathbf{11})(\text{MeOH})_2(\text{ClO}_4)_2]$  en DMSO muestra dos reducciones monoelectrónicas cuasirreversibles en -1.8 V y -2.1 V (vs Fc<sup>+</sup>/Fc) que fueron asignadas a la formación de  $[\text{Ni(II)Ni(I)(11)}]^+$  y  $[\text{Ni(I)}_2(\mathbf{11})]$  respectivamente<sup>(45)</sup>. Empleando MeCN como disolvente, fue posible observar también, dos oxidaciones monoelectrónicas reversibles a 0.6 y 0.7 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc. Adicionalmente, Nag y colaboradores reportan la síntesis de compuestos bimetalicos de Ni y el ligante (11) con aminoácidos<sup>(47)</sup>, generando compuestos octaédricos de la forma  $[\text{Ni}_2(\mathbf{11})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})]$ , (con L= aminoácido). En este trabajo se presenta la estructura cristalina del derivado de glicina, en el que se observa que el carboxilo del aminoácido se coordina a ambos iones Ni y la esfera de

coordinación se completa con una molécula de agua coordinada a cada uno de los iones metálicos. La distancia intermetálica observada en este compuesto es de 3.06 Å.

También Nag y colaboradores informan el primer ejemplo de compuestos bimetalicos con ligantes tipo Robson con iones metálicos de elementos de transición más ligeros que Mn. En un artículo publicado en 1993<sup>(48)</sup> describen la síntesis de compuestos mono y bimetalicos de  $VO^{2+}$  y heterobimetalicos de  $VO^{2+}$  y Zn(II) así como la estructura cristalina del compuesto  $[(VO)_2(11)SO_4]$ , en

la cual se observa que el ion  $SO_4^{2-}$  se coordina a ambos iones  $VO^{2+}$ .

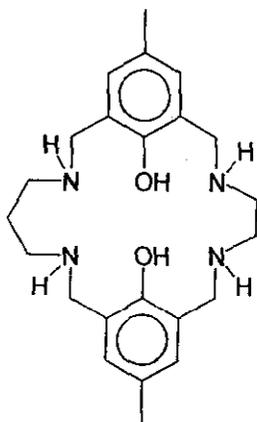


Figura 12.- Fórmula estructural del ligante ( $H_2$ 12a)

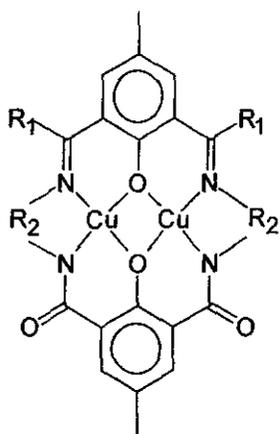
Adicionalmente Nag y colaboradores han desarrollado la metodología para obtener ligantes derivados de (1) en los que los grupos amino puente, además de estar completamente reducidos, son no simétricos<sup>(49)</sup>. De esta forma han obtenido tanto compuestos homobimetalicos<sup>(50)</sup> de Ni(II) como heterobimetalicos<sup>(51)</sup> de Ni(II) y  $VO^{2+}$ . El ligante asimétrico empleado en estos compuestos se ilustra en la Figura 12.

Adicionalmente, Nag publica el estudio de la reactividad de estos sistemas frente a ligantes monodentados tales como piridina<sup>(50)</sup>.

En el caso del compuesto bimetalico de Ni(II) con el dianión del ligante no simétrico mostrado en la Figura 12,  $[Ni_2(12a)(H_2O)_2]^{2+}$ , éste sólo tiene dos moléculas de agua coordinadas, ambas al mismo metal, el cual se encuentra alojado en la cavidad más grande. La adición de piridina a este compuesto provoca el reemplazo de las moléculas de agua por sólo una molécula de piridina obteniéndose así, un compuesto en el que uno de los iones Ni es piramidal y el otro cuadrado<sup>(50)</sup>. Esto contrasta con lo observado en el compuesto  $[Ni_2(11)(H_2O)_4]^{2+}$ , (donde el ligante (11) presenta dos cavidades

equivalentes), en el cual se observó que la adición de piridina conduce a la pérdida de las cuatro moléculas de aguas coordinadas siendo reemplazadas por tan solo dos moléculas de piridina, de tal forma que ambos iones níquel presentan geometría piramidal con las moléculas de piridina en posición *cis*<sup>(50)</sup>.

En relación a los derivados oxidados de ligantes tipo Robson, tanto Okawa<sup>(52)</sup> como Thompson<sup>(53)</sup> informan la síntesis de derivados oxidados de (1), en donde los grupos azometino han sido reemplazados por grupos amido (Figura 13). De estos compuesto sólo fue posible determinar la estructura cristalina de  $[Cu_2(12b)]$  y  $[Cu_2(12c)]$ <sup>(53)</sup> pues el compuesto  $[Cu_2(12a)]$  resulto ser muy insoluble. En el caso de  $[Cu_2(12b)]$  la geometría en el entorno del cobre es cuadrada, mientras que en el compuesto  $[Cu_2(12c)]$  es piramidal, donde la quinta posición es ocupada por un átomo de oxígeno de un grupo amido de una molécula vecina. La distancia Cu-Cu es de 2.89 Å en  $[Cu_2(12b)]$  y 3.01 en  $[Cu_2(12c)]$ . ambos compuestos presentan un importante intercambio antiferromagnético<sup>(53)</sup>.



L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(12a)	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
(12b)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
(12c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>

Figura 13 .-Fórmula estructural de los ligantes (12a), (12b) y (12c).

#### 1.4 Compuestos Macrocíclicos derivados de la Condensación de 2,6-dicarbonil fenoles y diaminas que presentan grupos funcionales.

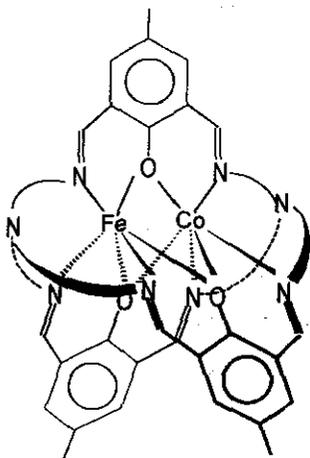


Figura 14.- Fórmula estructural del compuesto  $[\text{FeCo}(13)]\text{BF}_4$

Además de la introducción de grupos diamino no simétricos y de la formación de derivados reducidos y oxidados del ligante (1), otra de las posibles variantes en la arquitectura de la cavidad macrocíclica es presencia de grupos funcionales, para ello se han empleado principalmente diaminas sustituidas o poliaminas, con lo que se consigue modificar el número de átomos donadores en la cavidad. Otra posibilidad de modificar el número de átomos donadores es la introducción de "brazos" que no pertenecen

propiamente a la cavidad macrocíclica, pero proporcionan ligantes exocíclicos que permiten completar total o parcialmente la esfera de coordinación de los iones metálicos alojados en ella.

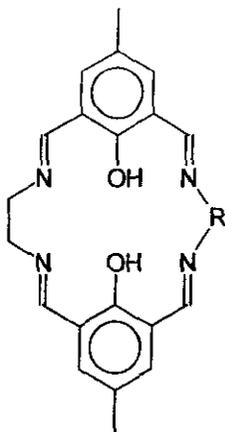
El primer ejemplo de este tipo ligantes modificados lo presenta Gagné en 1985, en donde informa<sup>(54)</sup> el producto de la condensación de dos equivalentes de *tris*(aminoetil)amina con 3 equivalentes de 2,6-diformil-4-metilfenol. La adición consecutiva de los iones metálicos adecuados genera compuestos del tipo  $[\text{M}_a\text{M}_b(13)]^+$ , donde  $\text{M}_a = \text{M}_b = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ , y  $\text{M}_a = \text{Fe}^{2+}, \text{M}_b = \text{Co}^{2+}$  ó  $\text{Mn}^{2+}$ . La estructura cristalina<sup>(54)</sup> de  $[\text{FeCo}(13)]\text{BF}_4$  (cuyo grupo espacial fue posteriormente corregido<sup>(55)</sup>), muestra a los iones metálicos a una distancia de 3.07 Å, en un entorno que se describe como intermedio entre prisma trigonal y octaédrico, (Figura 14).

Esta geometría se explica debido a la falta de flexibilidad del ligante para poder generar sitios octaédricos en ambos metales a la vez. El intercambio magnético

observado en estos compuestos es muy débil siendo significativo sólo en el caso del dímero de Cu(II). Con base en patrón de difracción de rayos X de polvos, la estructura de las otras especies tanto homo como heterobimetálicas se infieren isoestructurales a la observada en [FeCo(13)]BF<sub>4</sub>.

Okawa y colaboradores informan la síntesis de compuestos heterobimetálicos <sup>(56-58)</sup> Cu(II)-M con M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), y Zn(II) con ligantes asimétricos en los que uno de los puentes diamina presenta grupos funcionales, (Figura 15).

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo por medio de reacciones de metátesis de [CuPbL]<sup>2+</sup> con MSO<sub>4</sub>. La estructura cristalina del compuesto [Cu(13b)Pb(AcO)]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>(56)</sup> muestra al Cu(II) en un entorno cuadrado en donde este ion metálico se sitúa tan sólo 0.03 Å por encima del plano N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mientras que el Pb(II) se sitúa a 1.6 Å por encima del plano N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



(13b) R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

(13c) R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-

(13d) R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

Figura 15.- Fórmula estructural de los ligantes (13a), (13b) y (13c).

El ion acetato se comporta como ligante tridentado formando dos enlaces intramoleculares y uno intermolecular con un ion Pb(II) de una molécula vecina, con lo que el número de coordinación de cada ion Pb(II) es de ocho; donde cinco de los átomos en la esfera de coordinación los provee la cavidad macrocíclica y los tres restantes provienen de iones acetato. Adicionalmente, en la misma publicación<sup>(56)</sup> se muestra la estructura cristalina del compuesto heterobimetálico [CuMn(13b)]<sup>2+</sup> en el cual el ion Cu presenta geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que el ion Mn(II) es hexacoordinado. Tanto el Cu(II) como el Mn(II) se encuentran desplazados de la cavidad macrocíclica

definida por el grupo  $N_2O_2$ : 0.2 Å y 0.7 Å respectivamente. En todos los compuestos heterobimetálicos Cu-M preparados se observa que el potencial al cual ocurre la reducción Cu(II)/Cu(I) es invariante ante la presencia del otro ion

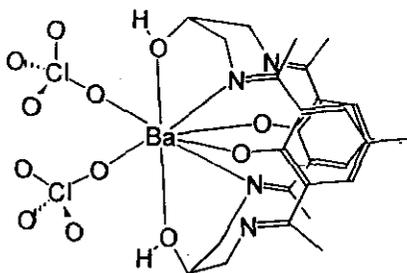


Figura 16.- Fórmula estructural del compuesto  $[Ba(H_214)(ClO_4)_2]$

metálico. Los estudios de susceptibilidad magnética muestran en todos los casos un débil acoplamiento antiferromagnético.

La estructura cristalina del compuesto<sup>(57)</sup>  $[Cu(13d)Zn(NCS)_2]$  muestra al Cu(II) en un entorno piramidal, en la que los iones NCS se coordinan tanto al Cu, como al Zn, en una configuración *trans*. La

distancia intermetálica es de 3.16 Å, donde el ion Cu(II) se sitúa a 0.29 Å por encima del plano  $N_2O_2$ , mientras que el Zn(II) está más distorsionado, encontrándose a 0.36 Å por encima del plano  $N_2O_2$ . Cabe mencionar que el átomo de azufre del ligante (13d) no participa en la coordinación<sup>(57)</sup>. También Okawa y colaboradores informan<sup>(59)</sup> la estructura cristalina de un compuesto heterobimetálico de Co(II)Pb(II) el cual tiene la capacidad de formar aductos con oxígeno atmosférico únicamente en estado sólido<sup>(59)</sup>. En este compuesto el ion Co(II) presenta una geometría piramidal con una molécula de MeOH ocupando la posición apical, mientras que el ion Pb(II) es heptacoordinado.

Por su parte, Fenton y colaboradores<sup>(60)</sup> a partir de la condensación (2+2) de 2,6-diacetil-4-metilfenol con 1,3-diamino-2-propanol, en presencia de  $BaClO_4$ , obtuvieron el compuesto  $[Ba(H_214)(ClO_4)_2]$ . La estructura cristalina de este compuesto muestra que el ligante macrocíclico sólo es capaz de coordinar a un ion Ba(II), y para hacerlo, el ligante adopta una conformación completamente doblada, (Figura 16). Esto probablemente se debe a que el tamaño de la cavidad macrocíclica no es lo suficientemente grande para alojar al Ba(II), a diferencia de lo observado en los compuestos  $[Pb_2(H_214)(SCN)_2]$  y

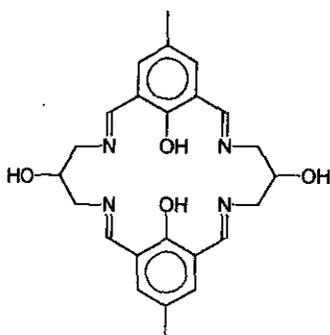


Figura 17.-Fórmula estructural del ligante (**H<sub>2</sub>15a**)

$[\text{Sr}_2(\text{H}_2\mathbf{14})(\text{ClO}_4)_2]^{(60)}$ , en los cuales el macrociclo es capaz de alojar en la cavidad macrocíclica tanto a  $\text{Pb}(\text{II})$  como a  $\text{Sr}(\text{II})$ .

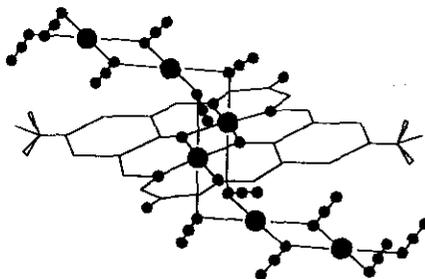
Cabe mencionar que en ninguno de los compuestos anteriores los grupos OH se han desprotonado, lo cual es evidente por la presencia de contraiones, esto provoca que en el compuesto de  $\text{Ba}^{2+}$  solo dos de los nitrógenos azometínicos se coordinen al metal, pues los restantes están formando puentes de hidrógeno con el alcohol aromático.

Resultados ligeramente distintos fueron obtenidos por McKee y Tandon<sup>(61)</sup> con complejos de  $\text{Ba}(\text{II})$  y  $\text{Pb}(\text{II})$  en sistemas semejantes con el ligante (**15a**), (Figura 17). Si bien el compuesto de Ba resultó monometálico, la reacción entre 1,3-diamino-2-propanol y 2,6-diformil-4-metilfenol en presencia de  $\text{Pb}(\text{II})$  produjo una variedad de productos:  $[\text{Pb}(\text{H}_2\mathbf{15a})](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Pb}_2(\mathbf{15a})](\text{ClO}_4)_2$  y  $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\mathbf{15a})](\text{ClO}_4)_2$ .

El compuesto bimetalico es el producto inicial de la reacción, sin embargo, si los reactivos y productos permanecen en contacto durante varios días, éste genera lentamente a los otros dos. Tanto el compuesto bimetalico, como el monometálico, son estables en disolución si se aíslan de la mezcla de reacción, lo que indica que para la descomposición de  $[\text{Pb}_2(\mathbf{15a})](\text{ClO}_4)_2$  es necesaria la presencia de  $\text{H}^+$ . La estructura cristalina del producto bimetalico presenta al ion  $\text{Pb}(\text{II})$  en un entorno pentacoordinado, formado por el conjunto  $\text{N}_2\text{O}_2$  de la cavidad macrocíclica y el OH de la cadena propilica, donde el ion  $\text{Pb}(\text{II})$  se encuentra a 1.32 Å por encima del plano  $\text{N}_2\text{O}_2$ . En el caso del compuesto monometálico  $[\text{Pb}(\text{H}_2(\mathbf{15a}))](\text{ClO}_4)_2$  uno de los iones  $\text{Pb}(\text{II})$  ha sido

reemplazado por dos protones y con ello el ligante se dobla formando un ángulo entre los dos anillos aromáticos cercano a  $100^\circ$ .

En cuanto a los metales de transición, se han preparado compuestos de Cu(II) con el ligante (15a) y (15b)<sup>(62)</sup> ((15b) difiere de (15a) en la sustitución del  $\text{CH}_3$  en la posición *para* al fenol por un grupo *t*-butilo). Los compuestos descritos son del tipo:  $[\text{Cu(II)}_2(\mathbf{15})\text{XY}]^{n+}$ , con  $\text{X} = \text{MeOH}$ ,  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{X} = \text{Y} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $(\text{CuCl}_2)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$ . La estructura cristalina del complejo



$[\text{Cu}_2(\mathbf{15b})][\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]$  muestra al ion Cu(II) en un entorno

Figura 18.- Representación del complejo  $[\text{Cu}_2(\mathbf{15b})][\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]$ .

octaédrico (Figura 18). Para

asumir esta geometría el macrociclo tiene que adoptar una conformación lo más plana posible. Esta conformación obliga a los grupos OH del puente propileno a apuntar hacia afuera de la cavidad macrocíclica, por lo que no pueden participar en la coordinación.

Tuchagues y colaboradores<sup>(63)</sup> reportan compuestos de Mn semejantes al anteriormente descrito, en donde el ligante empleado presenta cavidades no simétricas pues sólo ha sido funcionalizado con un grupo OH en una de las cadenas propílicas. La estructura cristalina del compuesto  $[\text{Mn}_2(\mathbf{16})(\text{AcO})]\text{ClO}_4$  mostró que la estructura es polimérica con los iones  $\text{AcO}^-$  formando enlaces intermoleculares. De forma análoga a lo observado en el compuesto de Cu(II), el residuo OH alifático no participa en la coordinación del ion Mn(II), y debido a la asimetría del ligante, éste genera desorden en el cristal, por lo que en el proceso de refinamiento fue necesario asignar la ocupación de este grupo como 0.5.

En el desarrollo de la síntesis por pasos descrito anteriormente, Okawa y colaboradores<sup>(64)</sup> encontraron que cuando se efectúa la ciclización final con 1,3-diamino-2-propanol se obtienen resultados óptimos si la reacción de hormado se

efectúa alrededor del ion Pb(II). De esta forma prepararon el compuesto  $[\text{CuPb}(\mathbf{16})]^{2+}$ , el cual no puede obtenerse por hormado alrededor de Cu(II). La estructura cristalina presenta al ion Pb(II) fuera del plano  $\text{N}_2\text{O}_2$  y coordinado al grupo OH alifático.

Como se mencionó anteriormente, si la diamina involucrada en la formación del macrociclo es 1,3-diamino-2-propanol, el grupo OH no participa en la coordinación intramolecular, pues este grupo está dirigido hacia afuera de la cavidad. Sin embargo, si la amina empleada en la ciclización es ligeramente más grande, tal como la 1,5-diamino-3-pentanol se obtienen resultados dramáticamente distintos.

Empleando métodos de hormado alrededor del ion Cu(II), con 2,6-diformil-4-metilfenol y 1,5-diamino-3-pentanol en MeOH, McKee y Tandon <sup>(65-67)</sup> obtuvieron con éxito un ligante (**17**), en el que los grupos OH se incorporan a la cavidad dando a ésta, la posibilidad de formar complejos tetranucleares (Figura 19). De esta forma fue posible obtener compuestos de la forma  $[\text{Cu}_4(\mu^4\text{OH})(\mathbf{17})]^{3+}$

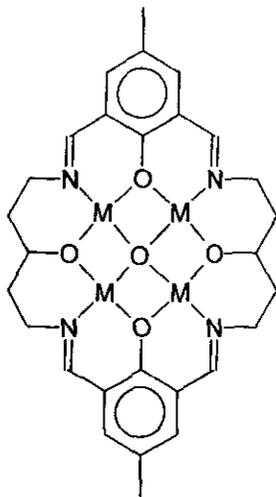


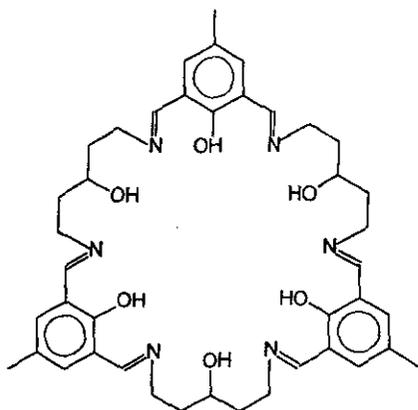
Figura 19.- Fórmula estructural del catión complejo  $[\text{M}_4(\mu^4\text{OH})(\mathbf{17})]^{3+}$

Estos compuestos pueden tener tanto a un anión  $\text{OH}^-$ , como a un grupo oxo, puenteando a los cuatro iones metálicos. En general la naturaleza de este puente ( $\text{OH}^-$  u  $\text{O}^{2-}$ ), se identifica por la cantidad de aniones presentes en la celda unitaria. Este catión tetranuclear, dependiendo de las condiciones de reacción, puede dimerizar para formar especies octametálicas<sup>(67)</sup>, las cuales son estables en disolución, aún en presencia de disolventes coordinantes como DMF. Adicionalmente, se intentó reemplazar al grupo oxo por otros aniones, pero solo se tuvo éxito en el caso de  $\text{N}^{3-}$ , en donde el

ion  $O^{2-}$  es reemplazado por dos moléculas de  $N^{3-}$ .

Además de los compuestos tetrametálicos de  $Cu(II)$ , McKee y Tandon publican la estructura cristalina de un compuesto análogo de  $Mn^{(68)}$ . Con base en los requerimientos estequiométricos de la celda unitaria, los autores proponen que el compuesto tetrametálico corresponde a un compuesto de valencia mixta  $Mn(II)_2Mn(III)_2$ . El estado de oxidación de cada ion metálico se asignó considerando que dos de los iones  $Mn$  muestran una geometría octaédrica regular, y a estos se les asigna el estado de oxidación (III). Los dos iones  $Mn$  restantes que presentan una geometría octaédrica más distorsionada concuerdan con el estado de oxidación (II).

La formación de este tipo de especies tetrametálicas fue sugerida originalmente por Okawa<sup>(69)</sup> para el producto de la reacción de hornado de 2,6-diformil-4-metilfenol y trietilentetramina alrededor de  $Cu(II)$ , sin embargo, la naturaleza tetrametálica del producto sólo fue inferida a partir de datos de espectrometría de masas.



**Figura 20.-** Fórmula estructural del ligante ( $H_318$ )

Tandon y colaboradores<sup>(70)</sup> informan la condensación (3+3) entre 2,6-diformil-4-metilfenol y 1,5-diamino-3-pentanol, alrededor de  $Cu(II)$ , dando como resultado un compuesto hexametálico [ $Cu_6(18)$ ], el cual puede dimerizar para formar un agregado dodecametálico, (Figura 20).

A partir de la condensación (2+2) de 2,6-diformil-4-metilfenol y 2,6-bis(aminometil)-4-metilfenol es posible obtener un ligante macrocíclico con una cavidad del mismo tamaño a la del ligante (17) pero con menor flexibilidad, con lo que se consigue preorientar a los grupos OH al centro de la cavidad. La reacción de hormado alrededor de Ni(II) fue informada por Robson y colaboradores<sup>(71)</sup> obteniendo un compuesto tetrametálico de Ni(II),  $[\text{Ni}_4(19)(\text{AcO})_2(\mu_4\text{O})(\text{MeOH})_2]$ , el cual se ilustra en la Figura 21.

Este compuesto es lo suficientemente estable para permitir reacciones de sustitución de los grupos  $\text{AcO}^-$  con  $\text{N}^3-$  y  $\text{MeO}^-$ <sup>(72)</sup>.

Adicionalmente Robson informa<sup>(71)</sup> el compuesto análogo de  $\text{Zn}_4$ . La estructura cristalina de éste muestra que, a diferencia del compuesto de níquel que es centrosimétrico, en el compuesto de  $\text{Zn}_4$  dos de estos iones presentan geometría de pirámide cuadrada, otro octaédrica y el último puede considerarse intermedio entre tetra y pentacoordinado.

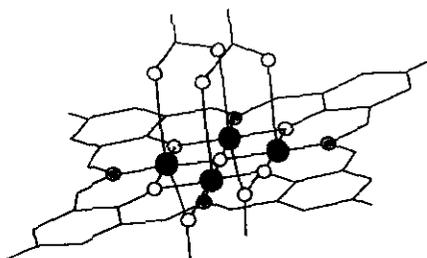


Figura 21.- Representación del compuesto  $[\text{Ni}_4(19)(\text{AcO})_2(\mu_4\text{OH})(\text{MeOH})_2]$ .

Un año más tarde, el mismo Robson presenta la estructura cristalina de un compuesto tetrametálico de cinc<sup>(73)</sup>, en el cual todos los grupos azometínicos del ligante fueron reducidos a aminas secundarias empleando  $\text{NaBH}_4$ .

Cuando la reacción de hormado entre 2,6-diformil-4-metilfenol y 2,6-bis(aminometil)-4-metilfenol se realiza alrededor de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ , se obtienen resultados distintos: Robson reporta<sup>(74)</sup> la formación de un macrociclo hexametálico de Cu, producto de la condensación (3+3) y que es análogo a (18),

(Figura 21). La estructura cristalina de este compuesto muestra que solo uno de los seis iones  $\text{Cu}^{2+}$  tiene una geometría octaédrica, mientras que los cinco restantes muestran una geometría de pirámide de base cuadrada.

Recientemente una nueva clase de ligantes macrocíclicos con cavidades no equivalentes ha sido preparada por Bosnich y colaboradores<sup>(75-80)</sup>. Estos ligantes tienen la propiedad de favorecer dos números de coordinación distintos en cada una de las cavidades del macrociclo (Figura 22): dada la presencia de dos aminas terciarias, el ligante adquiere mayor flexibilidad, por lo que es posible obtener complejos octaédricos en los que las piridinas adquieren tanto configuración *cis* como *trans*.

Los ligantes preparados incluyen grupos R con dos o tres grupos metileno, así como la 1S,2S-*trans*-1,2-bis(aminometil)ciclopentano con lo que se consigue introducir quiralidad en el macrociclo<sup>(76)</sup>.

Otra variante intrducida por Bosnich en estos sistemas, es la reducción de los grupos azometínicos a aminas secundarias, con lo que se modifica tanto la flexibilidad del ligante, como la basicidad de los átomos de nitrógeno involucrados en la coordinación.

De esta forma Bosnich y colaboradores han preparado una amplia gama de complejos tanto homobimetálicos de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ,

como heterobimetálicos. Los estudios efectuados en estos ligantes incluyen la reactividad de los complejos de Mn(II) ante el oxígeno atmosférico, así como el

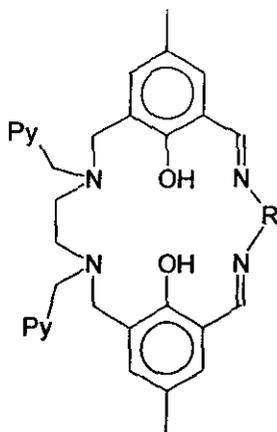


Figura 22.- Fórmula estructural de la familia de macrociclos desarrollada por Bosnich<sup>(75-80)</sup>.

estudio de la actividad catalítica de los mismos ante la epoxidación de estireno<sup>(76)</sup>. Adicionalmente se presentan los datos de resonancia paramagnética electrónica para algunos compuestos homo y heterobimetálicos de Cu<sup>(77)</sup>.

### 1.5 Compuestos Macrocíclicos derivados de la Condensación de 2,6-dicarbonil tiofenoles y diaminas.

La última de las variantes que resta por mencionar en la estructura de los macrociclos tipo Robson, es el empleo de 2,6-dicarboniltiofenol en lugar de 2,6-dicarbonilfenol, con lo que se consigue substituir los grupos puente Ar-O<sup>-</sup> fenólicos por grupos Ar-S<sup>-</sup>. Esto tiene como consecuencia que el entorno alrededor de los iones metálicos alojados en la cavidad macrocíclica sea más blando (N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), en comparación al que los derivados de fenol (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

A diferencia de los sistemas N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los macrociclos derivados de tiofenol han sido mucho menos estudiados. La primera publicación relacionada a estos sistemas fue debido a Schröder y Atkins<sup>(81)</sup>, quienes en 1993 informan la síntesis y la estructura cristalina del complejo [Ni<sub>2</sub>(19)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2DMF, donde (19) es el dianión del ligante mostrado en la Figura 23.

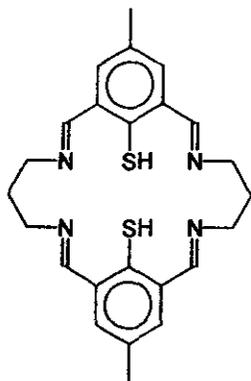


Figura 23.- Fórmula estructural del ligante (H<sub>2</sub>19).

El compuesto [Ni<sub>2</sub>(19)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2DMF fue obtenido por hormado alrededor de Ni(II) en MeCN. La estructura cristalina de este compuesto es centrosimétrica y muestra al Ni(II) en un entorno cuadrado, con el ion metálico situado 0.1 Å por encima del plano N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Cabe mencionar que existe una interacción apical del ion metálico con una molécula de DMF. La distancia Ni-O (DMF) es de 2.64 Å, que es lo suficientemente grande para no considerarla propiamente como de enlace. La distancia intermetálica es de 3.163(4) Å que es

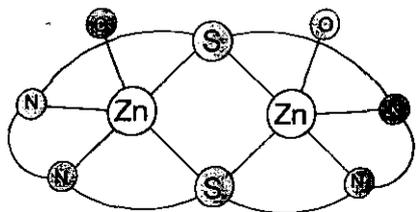


Figura 24.- Representación del centro de coordinación del compuesto  $[Zn_2L(H_2O)_2](O_3SCF_3)_2$

similar a la observada en los macrociclos análogos derivados de fenol (3.09 Å). En este compuesto el metalociclo  $Ni_2S_2$  muestra una configuración *syn-endo* lo que se atribuye a que de esta forma la repulsión S-S de los tiofenoles es minimizada<sup>(81)</sup>.

En el intento por preparar compuestos macrocíclicos con ligantes derivados de tiofenol S. Brooker, informó en 1995<sup>(82)</sup> la síntesis de un compuesto trimetálico de Ni(II), en el cual no se obtuvo la ciclización deseada debido a que uno de los grupos carbonilo generó *in situ* un cetal obteniéndose de un ligante acíclico.

Posteriormente, en 1996 Broker y colaboradores<sup>(83)</sup> informan la síntesis y la estructura cristalina del mismo compuesto de Ni(II) descrito previamente por Schröder<sup>(81)</sup>. La única diferencia entre ambas estructuras es el contraión empleado ( $ClO_4^-$ , en la estructura descrita por Broker y  $PF_6^-$  en la descrita por Schröder). En el compuesto informado por Broker, sólo uno de los iones Ni(II) muestra interacciones apicales con un ion  $ClO_4^-$  a 2.8 Å. La conformación del macrociclo es similar a la observada previamente por Schröder<sup>(81)</sup>.

Adicionalmente, en este mismo artículo Brooker informa<sup>(83)</sup> la síntesis y la estructura cristalina del compuesto  $[Zn_2L(H_2O)_2](O_3SCF_3)_2$ . La difracción de rayos X de este compuesto muestra al Zn(II) en un entorno pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal, donde una molécula de agua se encuentra coordinada a cada ion metálico, (Figura 24). La distancia intermetálica en este compuesto es de 3.3 Å, que es significativamente mayor a la que se observa en el compuesto de Ni(II)<sup>(81)(83)</sup>. Esto puede deberse en parte, a que el macrociclo adopta una configuración más distorsionada para acomodar al Zn(II), lo que obliga a los iones metálicos a alejarse. Cabe mencionar que el macrociclo adopta una conformación angular, con los puentes propileno en configuración *syn*.

De forma análoga a lo observado en compuestos derivados de fenol, la ciclización (2+2) alrededor de Ni(II), empleando 2,6-diformil-4-metil-tiofenol y diaminas funcionalizadas grandes tal como la 3-hidroxi-1,5-diaminopentano produjo un macrociclo tetrametálico<sup>(84)</sup> análogo al mostrado anteriormente en la Figura 19, (página 34).

El uso de compuestos dicarbonílicos derivados de tiofenol en la preparación de macrociclos tipo Robson, abre la posibilidad de preparar compuestos mixtos que incorporen tanto fenol como tiofenol en la cavidad macrocíclica, a fin de obtener ligantes intermedios a  $N_4O_2$  y  $N_4S_2$  esto es:  $N_4SO$ . Esta posibilidad ha sido recientemente explorada por S. Brooker<sup>(85)(86)</sup>, quien en 1995 presenta la síntesis y estructura cristalina del compuesto  $[Ni_2(20)(MeCN)_2](ClO_4)_2$ , donde (20) es el dianión del ligante mostrado en la Figura 26. Claramente dentro de la estrategia de síntesis de este tipo de compuestos se requiere la reducción de la base de Schiff del precursor fenólico para evitar la desproporción del ligante. El método de síntesis empleado por Brooker<sup>(85)</sup> se ilustra también en la Figura 25.

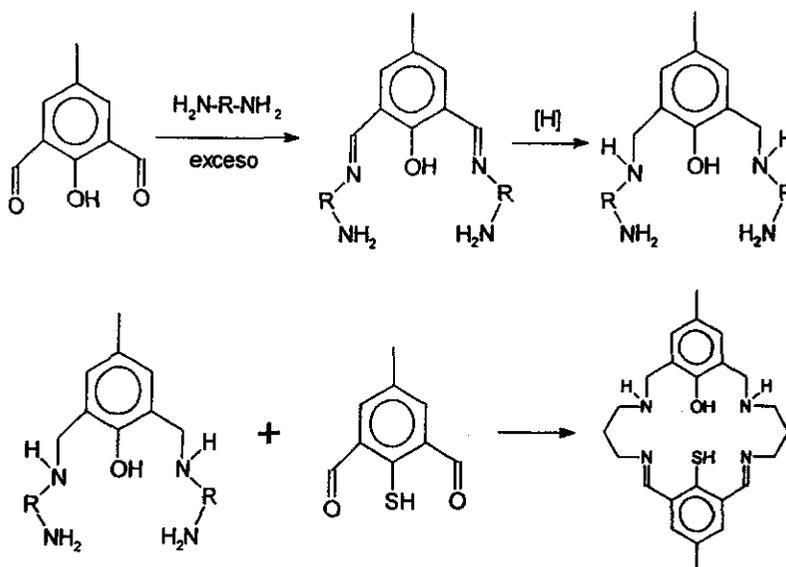
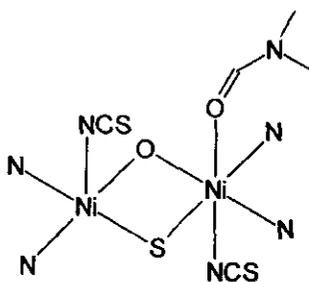


Figura 25 .- Esquema del método de síntesis del ligante (H<sub>2</sub>)<sub>20</sub>.

El compuesto  $[\text{Ni}_2(\mathbf{20})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  obtenido por este método, tiene la particularidad de que, a pesar de que la cavidad macrocíclica ofrece dos sitios de coordinación idénticos, el producto presenta a dos iones metálicos con distinto número de coordinación; uno de ellos cuadrado y el otro octaédrico, donde dos moléculas de MeCN completan la esfera de coordinación. De esta forma en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mathbf{20})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  coexisten dos iones Ni(II) distintos, uno en un entorno  $\text{N}_2\text{OS}$  y el otro en un entorno  $\text{N}_4\text{OS}$ .

La distancia intermetálica en  $[\text{Ni}_2(\mathbf{20})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  es de 3.17 Å. Puesto que la presencia de distintos números de coordinación en este complejo podía deberse sólo a factores asociados a la estabilización de la red cristalina, Brooker investigó la coordinación de ligantes con mayor capacidad donadora<sup>(86)</sup>. Así, a partir de la adición de  $\text{SCN}^-$  en DMF al complejo antes mencionado se obtuvo el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mathbf{20})(\text{SCN})_2(\text{DMF})]$ . La estructura cristalina muestra que también en este caso los iones Ni(II) tienen diferente número de coordinación: s un ion Ni(II) tiene coordinado a un ion  $\text{SCN}^-$  y a una molécula de DMF, en tanto que el otro ion Ni(II) sólo coordina a un ion  $\text{SCN}^-$ , en configuración *trans* respecto al otro ion  $\text{SCN}^-$ , por lo que se observa un ion Ni(II) octaédrico y uno piramidal, (Figura 26).



**Figura 26.-** Representación del sitio de coordinación del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mathbf{20})(\text{SCN})_2(\text{DMF})]$ .

Con el panorama hasta ahora presentado, bien podría pensarse que ya no hay mucho que aportar a la química de compuestos macrocíclicos con ligantes tipo Robson, pues estos sistemas han sido estudiados exhaustivamente. Sin embargo, existen una serie de puntos que no han sido del todo cubiertos, los cuales se presentan a continuación.

## Capítulo 2

### Objetivos

Del capítulo anterior puede notarse que la mayor parte de las publicaciones relacionadas con ligantes tipo Robson se concentran en sistemas en los que la cavidad macrocíclica se forma a partir de 2,6-dicarbonilfenoles, y diaminas tales como la 1,3-diaminopropano o diaminas de cadena más larga. Poca atención han recibido los sistemas en los que la diamina es más corta, en particular aquellos que se obtienen de la condensación (2+2) de 2,6-diacetilfenol y 1,2-diaminoetano. Si la ciclización se efectúa empleando esta diamina, la cavidad macrocíclica debe ser más pequeña obligando a los iones alojados en ella a estar más próximos, y con esto quizá la interacción intermetálica se incremente.

Por otro lado la mayor parte de los sistemas macrocíclicos estudiados a la fecha involucran a iones metálicos de la primera serie de transición, esto principalmente debido a que los métodos de síntesis empleados requieren que el ion metálico sea lo suficientemente lábil para favorecer el hormado del ligante alrededor del mismo. Esto deja inexplorada la química de los compuestos de metales de la segunda y tercera serie de transición, por lo que vale la pena intentar preparar compuestos macrocíclicos bimetálicos con metales mas pesados.

Por último, en la gran mayoría de los macrociclos tipo Robson estudiados a la fecha, la naturaleza de la cavidad macrocíclica es de tipo  $N_2O_2$  por lo que empleando 2,6-diformiltofenol en lugar de 2,6-dicarbonilfenoles, permitirá modificar la naturaleza de los átomos donadores de la cavidad, ofreciendo en este caso un entorno  $N_2S_2$ . Esto es importante pues como resultado de esta modificación, el sitio de coordinación será mas blando, permitiendo entonces estabilizar tanto estados de oxidación mas bajos, como favorecer la coordinación de iones metálicos más blandos.

Así, el presente trabajo tiene básicamente tres objetivos:

- Sintetizar los sistemas macrocíclicos tipo Robson que provienen de la condensación (2+2) de 2,6-dicarbonilfenoles y etilendiamina.
- Preparar sistemas macrocíclicos con metales de la segunda serie de transición, en particular aquellos de Ru(II).
- Obtener sistemas bimetalicos macrocíclicos tipo Robson que provienen de la condensación (2+2) de 2,6-diformiltiofenol y diaminas.

## **Capítulo 3**

### **Resultados y Discusión**

### 3.1 Síntesis de Precursores Dicarbónicos:

A fin de preparar los compuestos bimetalicos de los ligantes binucleantes mostrados en la Figura 28, fue necesario preparar los precursores dicarbónicos correspondientes: 2,6-diacetil-4-metilfenol y 2,6-diformil-4-metilfenol

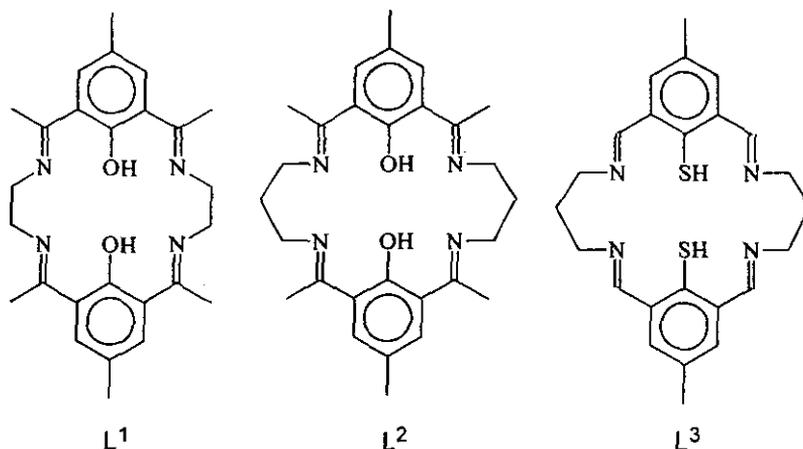
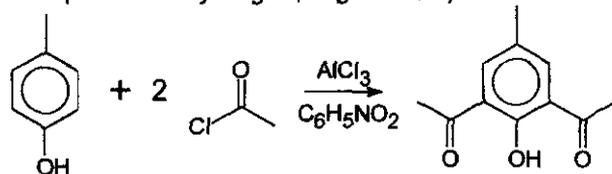


Figura 28 .- Ligantes macrocíclicos en estudio

**2,6-diacetil-4-metilfenol:** La síntesis de este compuesto se llevó a cabo a través de la diacilación Friedel-Crafts de *p*-cresol con cloruro de acetilo, empleando la técnica descrita por Mandal y Nag<sup>(19)</sup>, según el esquema I:



Esquema I

El rendimiento obtenido fue de 75 %. El espectro infrarrojo del compuesto muestra la absorción esperada para los grupos carbonilo y los datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C concuerdan con la estructura propuesta. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H una de las señales que llama la atención es el singulete en 13.1 ppm. Esta señal, debida al grupo -OH, aparece a muy bajo campo en comparación con la señal típica de los alcoholes aromáticos, esto puede explicarse por la formación

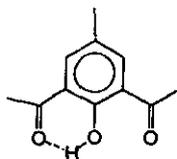


Figura 29

de un puente de hidrógeno intramolecular con el oxígeno del grupo carbonilo vecino. (Figura 29). Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se presentan en las Figuras 30 y 31, respectivamente. Cabe mencionar que en la Figura 31 no se muestra la señal de carbono carbonílico, sin embargo ésta aparece a 201.6 ppm

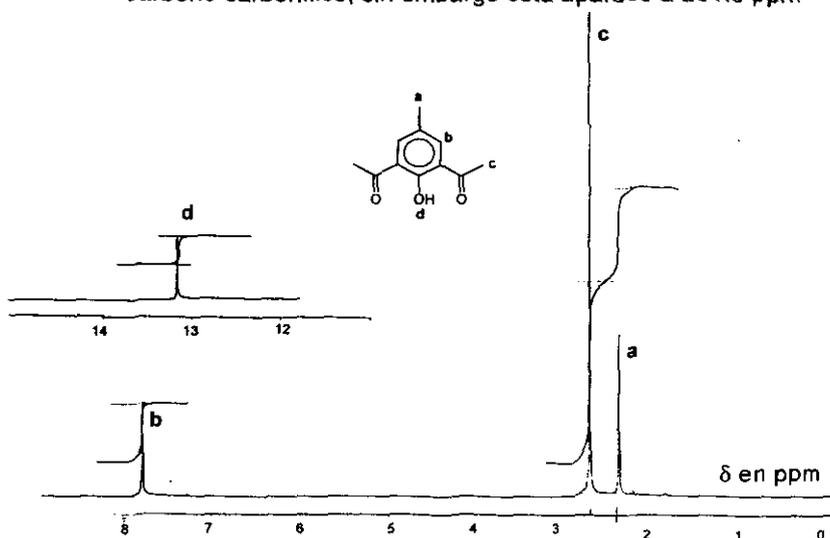


Figura 30.- Epectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto 2,6 diacetil-4-metilfenol.

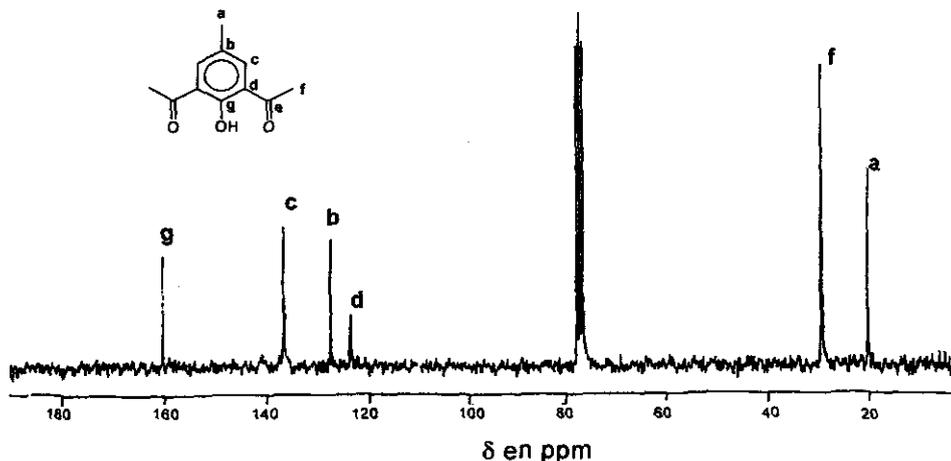
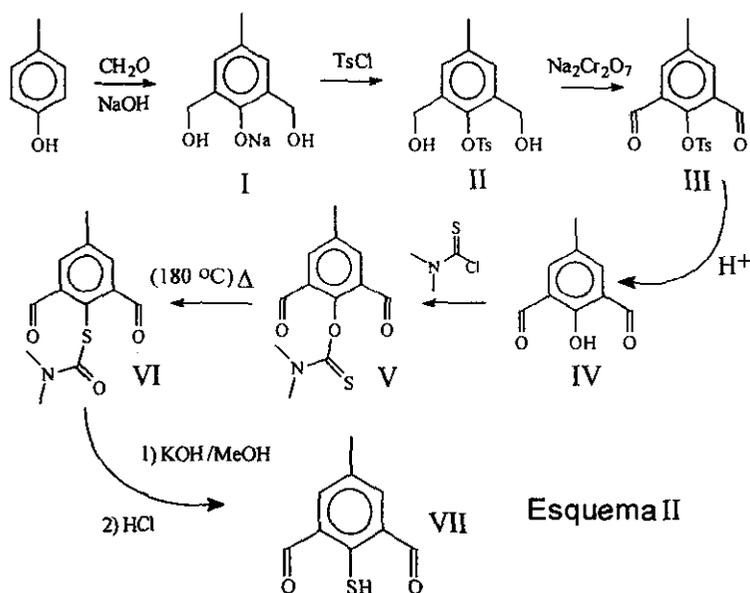


Figura 31.- Epectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto 2,6 diacetil-4-metilfenol.

**2,6-diformil-4-metil-tiofenol:** La síntesis de este compuesto se llevó a cabo empleando la técnica descrita por Gagné<sup>(28)</sup> y modificada por A. Atkins <sup>(22b)</sup>. El método de síntesis se ilustra en el esquema II.

En general la síntesis de este producto procede sin dificultad hasta la obtención del 2,6 diformil 4-metil-fenol (IV). El rendimiento en este punto es de 20 %. La obtención de los productos V, VI y VII requieren de atmósfera controlada, por lo que no todo el 2,6-diformil 4-metil-fenol (IV) obtenido de esta manera se convierten a la vez en 2,6-diformil-4- metil-tiofenol. El rendimiento de la síntesis de VII a partir de V es de 50%.



Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del producto VI se presentan en las Figuras 32 y 33 respectivamente.

Cabe mencionar que, a pesar de que tanto el análisis elemental como el espectro de masas de impacto electrónico del compuesto final VII concuerdan con el producto esperado, las señales observadas en el espectro de RMN <sup>1</sup>H de este producto no pudieron ser asignadas. (análisis elemental: calculado %C:59.6, %H: 5.14 experimental: %C:60.0, %H: 4.47. espectro de masas (IE) m/z = 180, esperado para C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup> =180).

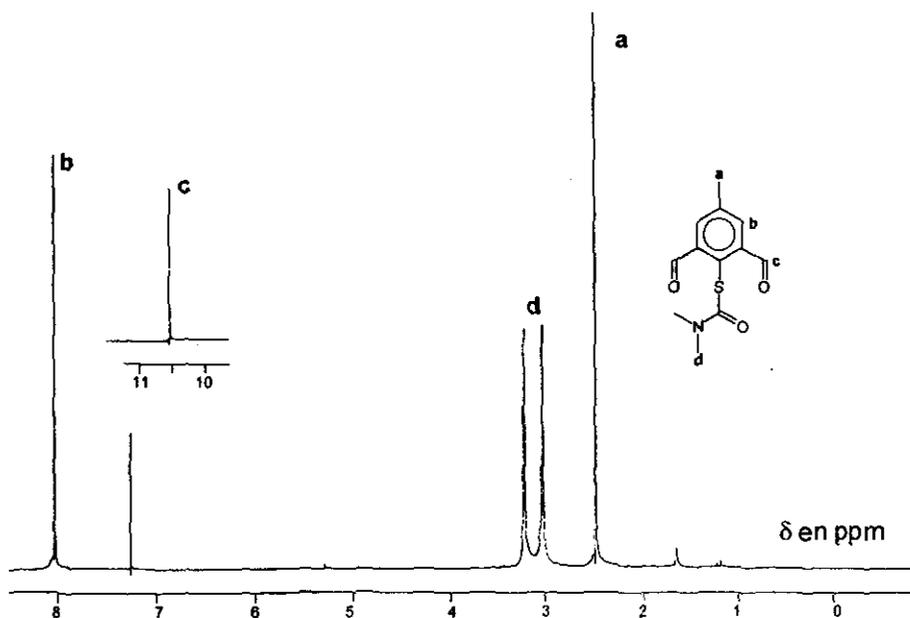


Figura 32.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  para el compuesto N,N dimetil-carbamoyl-2,6-diformil-4-metiltiofenol.

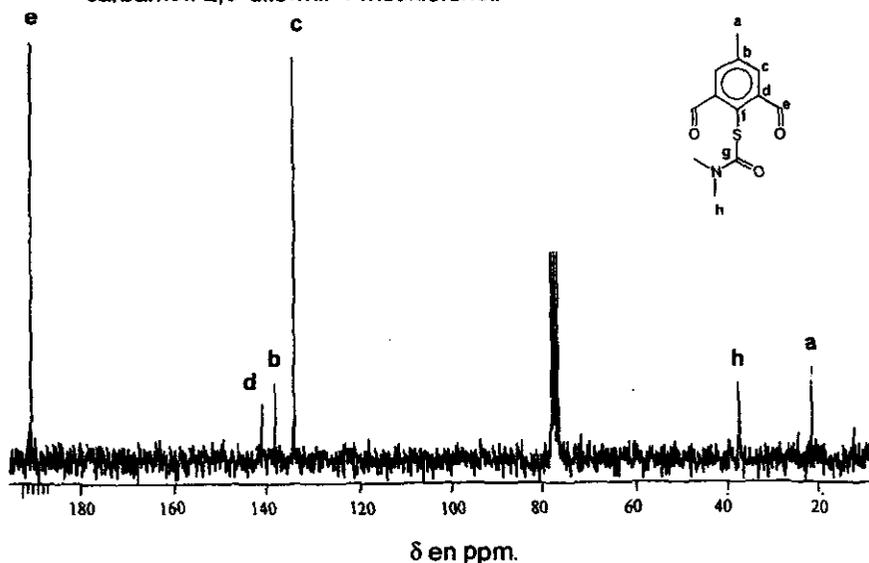


Figura 33.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  para el compuesto N,N dimetil-carbamoyl-2,6-diformil-4-metiltiofenol.

En la síntesis descrita en el esquema II, el último paso es el más delicado, pues es necesario cuidar las condiciones anaeróbicas del sistema. Esto es debido principalmente a que una vez desprotegido el tiofenol, este puede oxidarse fácilmente en presencia de oxígeno. Cabe mencionar que los compuestos macrocíclicos derivados de tiofenol descritos por S. Brooker<sup>(82),(83)</sup> fueron preparados directamente a partir del derivado (VI), donde la desprotección del tiol ocurre *in situ*.

Si bien la síntesis del 2,6-diformil-4-metiltiofenol se efectúa convenientemente por el método antes mencionado, se contempló la posibilidad de obtener un tiofenol 2,6-dicarbonílico por una ruta más corta, empleando como materia prima el 2,6-diacetil-4-metifeno! obtenido directamente de *p*-cresol por acilación Friedel-Crafts (Esquema I). Sin embargo si se emplea esta dicetona, para efectuar la adición del cloruro de N,N-dimetil-tiocabamato (IV → V), es necesario proteger los grupos carbonilo de la dicetona por medio de la formación de acetales.

La protección y desprotección de la dicetona aunado al hecho de que el rendimiento de la adición del tiocarbamato es menor cuando ésta se efectúa sobre la dicetona en comparación al dialdehido, provocó que el rendimiento total de la obtención de el tiofenol fuera mucho menor en comparación al rendimiento obtenido a partir del dialdehido, por lo que el 2,6-diacetilfeno! no es una materia prima recomendable para la obtención de 2,6-dicarbonil-tiofenoles.

### 3.2 Síntesis de Precursores Macrocíclicos

Puesto que la síntesis de compuestos macrocíclicos tipo Robson con metales de la segunda y tercera serie de transición, en particular en compuestos de rutenio, había fallado al intentarlo tanto por hormado como empleando directamente el ligante protonado H<sub>2</sub>(1) (Figura 2, página 7)<sup>(22b)</sup>, a fin de obtener compuestos macrocíclicos con este metal se abordó una estrategia diferente:

Partiendo del hecho de que el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] reacciona en condiciones suaves con ligantes tipo sal<sub>2</sub>en<sup>(87,88a)</sup>, (Figura 34) que es el análogo de cadena abierta más cercano a los ligantes tipo Robson, se prepararon los precursores de macrocíclicos de cadena abierta, obtenidos a

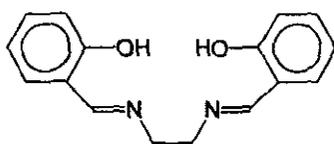
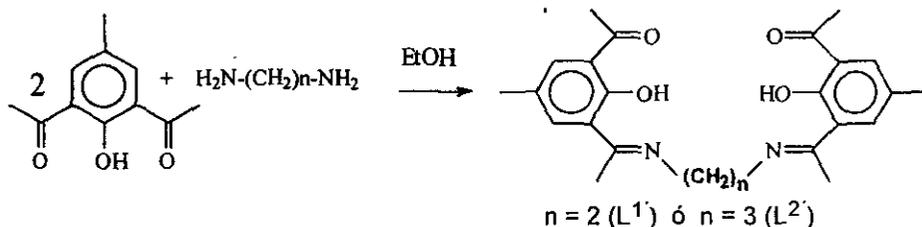


Figura 34.- Ligante salzen.

partir de la condensación 2+1 de 2,6-diformil-4-metilfenol con etilendiamina. El método de síntesis de este precursor es similar a la síntesis del ligante salzen, en el cual una disolución etanólica del dialdehído reacciona rápidamente con la diamina.

De esta forma, los precursores macrocíclicos fueron preparados siguiendo el procedimiento ilustrado en el esquema III:



Esquema III

La síntesis de estos ligantes procede sin dificultad. Si la disolución es lo suficientemente concentrada, (ca. 0.015 M), el producto precipita del seno de la reacción. Esto resulta un tanto sorprendente pues, en general, en la síntesis de sistemas macrocíclicos, los mejores resultados se obtienen trabajando en alta dilución<sup>(90)</sup>, sin embargo el rendimiento de la síntesis del esquema III oscila entre 80 y 95%. Cabe mencionar que originalmente se prepararon estos derivados empleando exceso del compuesto dicarbonílico intentando evitar la posible polimerización, sin embargo esto no es necesario, pues aún en cantidades estequiométricas se obtienen excelentes rendimientos. El derivado obtenido a partir de propilendiamina ( $L^2$ ) es más soluble en etanol que el obtenido a partir de etilendiamina, ( $L^1$ ), esto produce que el rendimiento sea menor en el caso de  $L^2$ .

Tanto el análisis elemental, el espectro de masas (IE), como la RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  concuerdan con estructura propuesta para estos precursores macrocíclicos. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se presentan en las figuras 35 a 38.

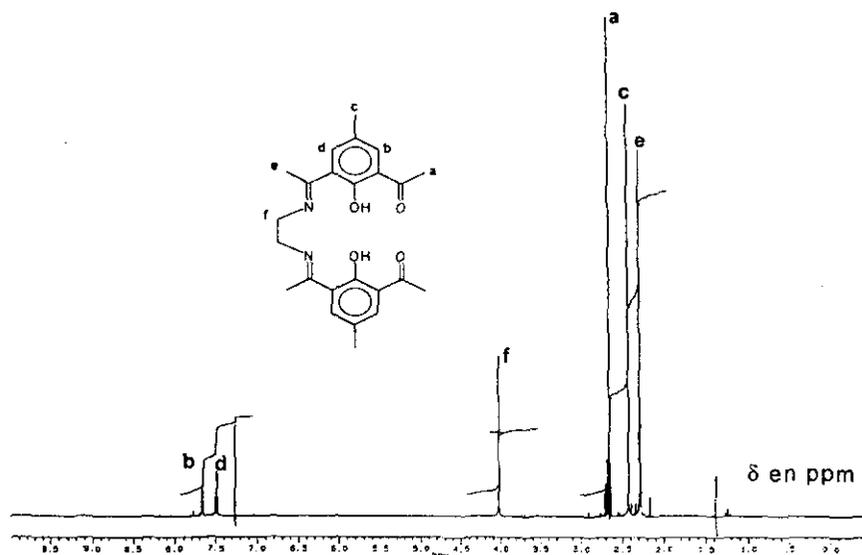


Figura 35.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del precursor macrocíclico  $\text{L}^1$ .

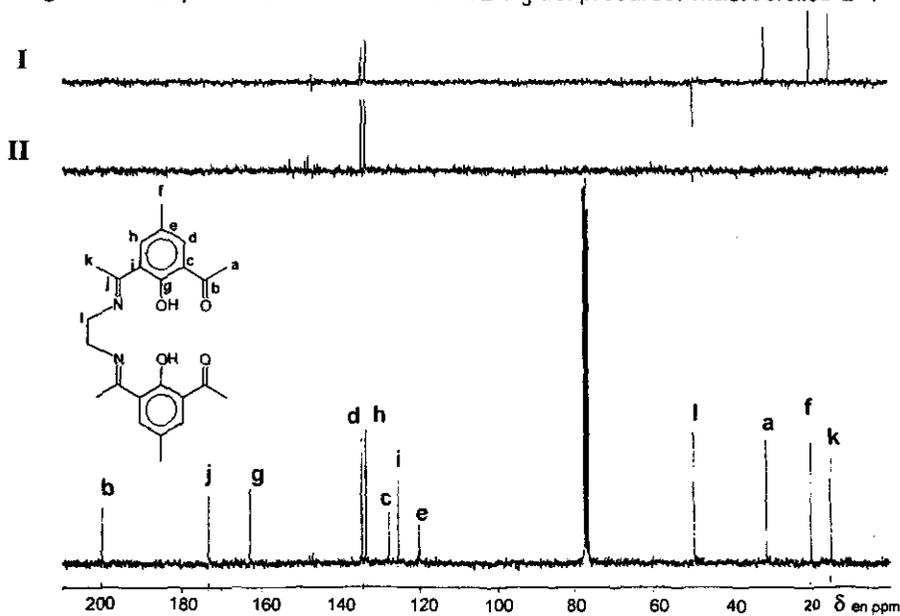


Figura 36.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del precursor macrocíclico  $\text{L}^1$  en  $\text{CDCl}_3$  y subspectros obtenidos del experimento DEPT con  $\theta = \pi/4$  (I) y  $\theta = \pi/2$  (II)

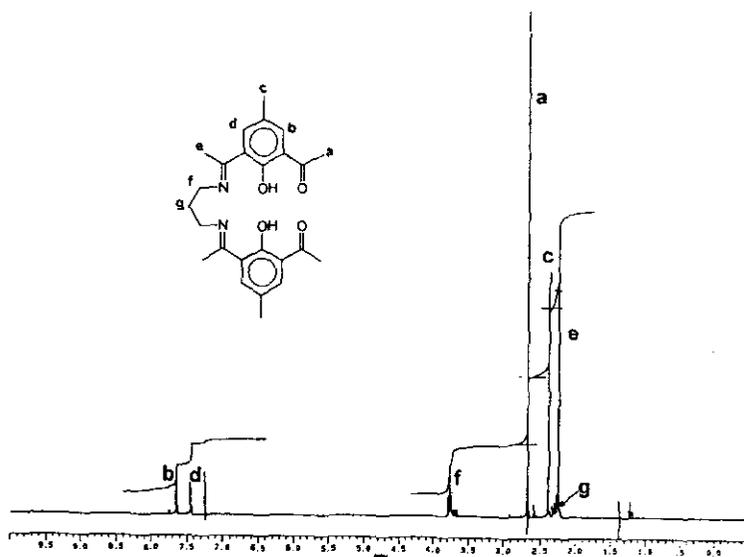


Figura 37.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del precursor macrocíclico  $\text{L}^{2'}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

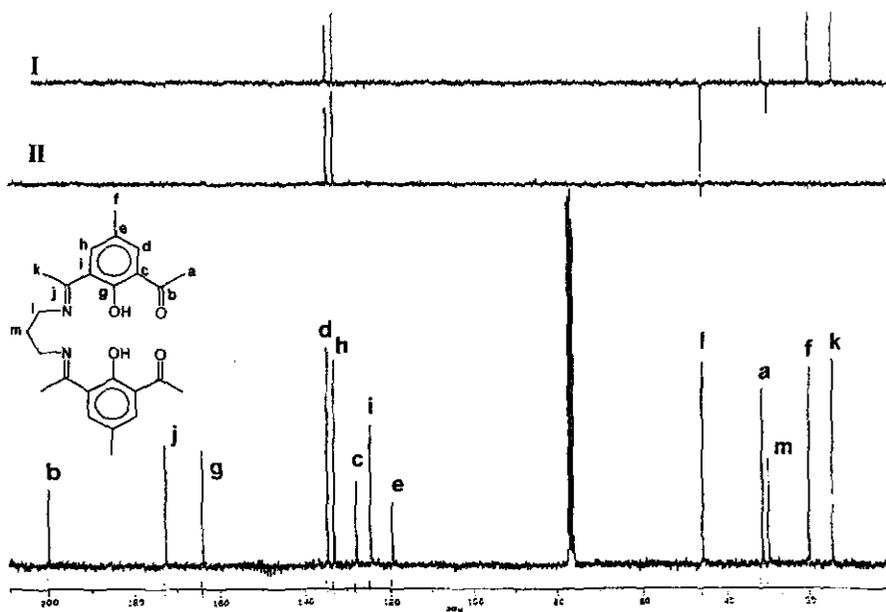
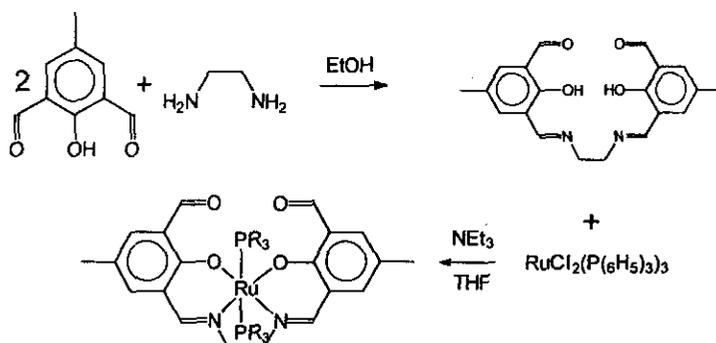


Figura 38.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del precursor macrocíclico  $\text{L}^{2'}$  en  $\text{CDCl}_3$  y subspectros obtenidos del experimento DEPT con  $\theta = \pi/4$  (I) y  $\theta = \pi/2$  (II)

### 3.3 Síntesis de Compuestos de Rutenio con Precursores Macrocíclicos.

Como se mencionó anteriormente, el método de síntesis empleado para obtener compuestos macrocíclicos de Ru(II), es similar al que se utilizó en la preparación de compuestos del tipo  $[Ru(II)sal_2en(P\Phi_3)_2]$  <sup>(87)</sup>. Este se ilustra en el esquema IV:



Esquema IV

El espectro infrarrojo del compuesto así obtenido, mostró una señal intensa en  $1907\text{ cm}^{-1}$ . Esta región del espectro infrarrojo es frecuentemente muy limpia por lo que la presencia de señales en esta región sugirió la existencia de grupos CO coordinados al ion metálico. Esto coincide con lo informado por Chakravorty, quien en 1990 presentó<sup>(89)</sup> la estructura cristalina de un compuesto

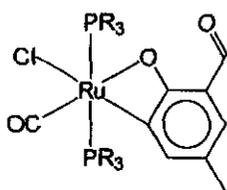


Figura 39

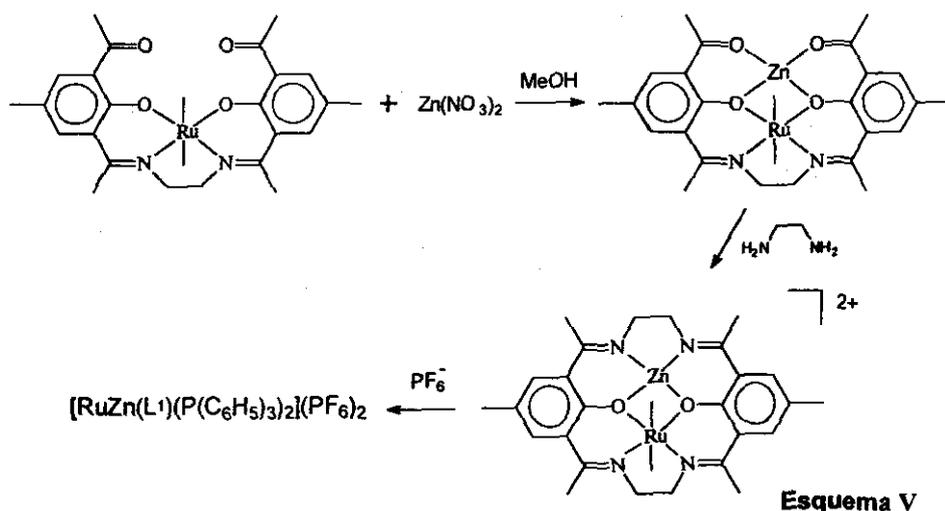
que se obtiene de la reacción entre 2,6-diformil-4-metilfenol y  $[RuCl_2(P\Phi_3)_3]$ , en el cual, inesperadamente se observa la inserción de Ru al enlace C(ar)-CHO (Figura 39). Si bien este es un resultado interesante, no era el objetivo perseguido, por lo que no se investigó más en esa dirección.

Tomando en cuenta este resultado, se consideró que una forma de evitar esta reacción, era preparar los precursores macrocíclicos empleando 2,6-dicetonas (Esquema III) en lugar de 2,6-dialdehídos (Esquema IV). Al efectuar la reacción análoga a la mostrada en el esquema IV, empleando el precursor obtenido a partir de la dicetona,  $L^1$ , no se observó en el espectro de infrarrojo del producto la presencia de bandas en la región de  $1900\text{ cm}^{-1}$ . De

hecho, la reacción procede de forma muy similar a la obtención de  $[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{P}\Phi_3)_2]$ : al mezclar los reactivos bajo atmósfera de nitrógeno la disolución se torna rojo-violeta y el producto aislado por precipitación con hexano muestra las bandas de infrarrojo tanto del ligante como de  $\text{P}\Phi_3$ . Adicionalmente, ante la coordinación del ion metálico, la banda correspondiente a la base de Schiff sufre un desplazamiento de alrededor de  $30\text{ cm}^{-1}$ .

Es importante mencionar que, a pesar de que en disolución los compuestos tipo  $[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{P}\Phi_3)_2]$  son muy sensibles a la presencia de oxígeno<sup>(87)</sup> y cambian de color rápidamente debido a la oxidación a Ru(III), este comportamiento no se observó en el compuesto de rutenio con el precursor macrocíclico, pues el color rojo intenso que este compuesto muestra en disolución, persiste aún en condiciones aeróbicas. Esta diferencia en la estabilidad ante la oxidación puede atribuirse a la presencia de un grupo carbonilo adicional en  $\text{L}^1$  en comparación con  $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{en}$ , pues se ha demostrado en este tipo de sistemas, que la presencia de grupos electroatrayentes estabiliza el estado de oxidación (II)<sup>(87)</sup>

Por la gran similitud que este producto guardaba con  $[\text{Ru}(\text{sal}_2\text{en})(\text{P}\Phi_3)_2]$ , se asumió que ambos presentaban las misma configuración, y por lo tanto se intentó obtener un macrociclo heterobimetálico de RuZn. Así, se planteó la siguiente ruta de síntesis:



Al agregar el ion Zn(II) a una disolución del complejo de rutenio en metanol, se observó un rápido cambio de color de rojo intenso a anaranjado claro. No se observaron más cambios al agregar la etilendiamina ni el hexafluorofosfato de amonio.

De esta disolución fue posible obtener sólo unos cuantos cristales de los cuales se tomó uno para obtener el espectro de infrarrojo y el resto se mandó al servicio de difracción de rayos X.

En el proceso de refinamiento de este cristal se encontró que el compuesto era centrosimétrico, lo cual exige la presencia de un solo tipo de ion metálico. La estructura cristalina de este compuesto se resolvió y publicó como  $[\text{Ru}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$ , sin embargo, observaciones posteriores sugirieron que la asignación del ión metálico fue incorrecta. Algunos de los datos de refinamiento para el ajuste al modelo  $[\text{Ru}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$  son los siguientes:

Bondad de ajuste en $F^2$	1.060
Índices finales de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0607$ , $wR_2 = 0.1779$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0692$ , $wR_2 = 0.2350$
Max. y min. residuales	2.130 y -1.282 $e\text{Å}^{-3}$

El máximo residual es alto ( $2e^-$ ) y éste está localizado junto al átomo de Cl. El cristalógrafo sugirió modelar la ocupación de esta especie como parcialmente Cl ó Br, sin embargo esto no mejoró la bondad del ajuste.

La estructura propuesta para  $[\text{Ru}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$  resultó inesperada pues resultaba el primer ejemplo de un compuesto de Ru(II) pentacoordinado, en el que la sexta posición no está bloqueada<sup>(91)</sup> o participando en alguna interacción agóstica<sup>(92)</sup>. La ausencia de las moléculas de trifenilfosfina en el producto final no fue del todo sorprendente, pues está documentado que en compuestos de rutenio con el ligante salen, los ligantes axiales son lábiles<sup>(93)</sup>.

Dado lo inusual de esta estructura las expectativas alrededor de este compuesto fueron muchas, sin embargo la ruta de síntesis debía replantearse a fin de obtener un compuesto de dirrutenio con mayor rendimiento que el obtenido en la síntesis antes descrita, (mediante la cual sólo se obtuvieron algunos cristales).

De hecho, al efectuar de nuevo la síntesis del precursor de Ru (Esquema IV) se observó que al concentrar y filtrar la disolución de THF, se obtenía como subproducto una importante cantidad del ligante precursor macrocíclico; esto es, a pesar de efectuar la reacción con estequiometría 1:1 el producto obtenido contenía 2 iones metálicos por ligante. Esto se confirmó posteriormente al efectuar la síntesis con proporciones 2:1(M/L), obteniéndose el mismo producto. Esto concordaba satisfactoriamente con lo observado, pues la ausencia de  $Zn^{2+}$  en la estructura cristalina podía entenderse si todos los sitios de coordinación en el precursor macrocíclico estuviesen ocupados por rutenio. Experimentos posteriores, permitieron obtener a este intermediario de dirrutenio con mucho mayor rendimiento y pureza, pues cuando la reacción entre  $[RuCl_2(P\Phi_3)_3]$  y  $L^{1'}$  se efectúa en etanol, el producto precipita del seno de la reacción.

Tanto el producto, obtenido previamente en THF bajo atmósfera de  $N_2$ , como el que se obtiene de ETOH en condiciones aeróbicas, muestran el mismo espectro de infrarrojo como de RMN de  $^1H$ .

Se confirmó posteriormente que la trietilamina no era necesaria para llevar a cabo la síntesis del intermediario, pues su ausencia no modifica la naturaleza del producto así obtenido.

De la caracterización espectroscópica de este compuesto se obtuvieron los siguientes resultados: El espectro de masas ( $FAB^+$ ) de este intermediario muestra fragmentos asignables a las siguientes especies:  $RuL^{1'}$ ,  $RuL^{1'}Cl$ ,  $Ru(P\Phi_3)_2$ ,  $Ru(P\Phi_3)_2Cl$ ,  $RuL^{1'}P\Phi_3$ ,  $Ru_2L^{1'}P\Phi_3Cl$ ,  $RuL^{1'}(P\Phi_3)_2Cl$  y  $Ru_2L^{1'}(P\Phi_3)_2Cl$ .

De la integración de las señales de RMN de  $^1H$ , puede inferirse que el compuesto presenta cuatro moléculas de trifenilfosfina. El análisis elemental del producto obtenido tanto de la síntesis 1:1 en THF como 2:1 en MeOH concuerdan con la composición sugerida:  $Ru_2L^{1'}(P\Phi_3)_4Cl_2$ . (Calculado para  $C_{96}H_{86}N_2O_4P_4Ru_2Cl_2$  : %C: 66.70, %H: 5.01, %N:1.62 observado: %C: 63.55, %H: 5.19, %N:1.42

Los espectros de RMN de  $^{31}P$ ,  $^1H$  y  $^{13}C$  se presentan en las Figuras 40 a 45.

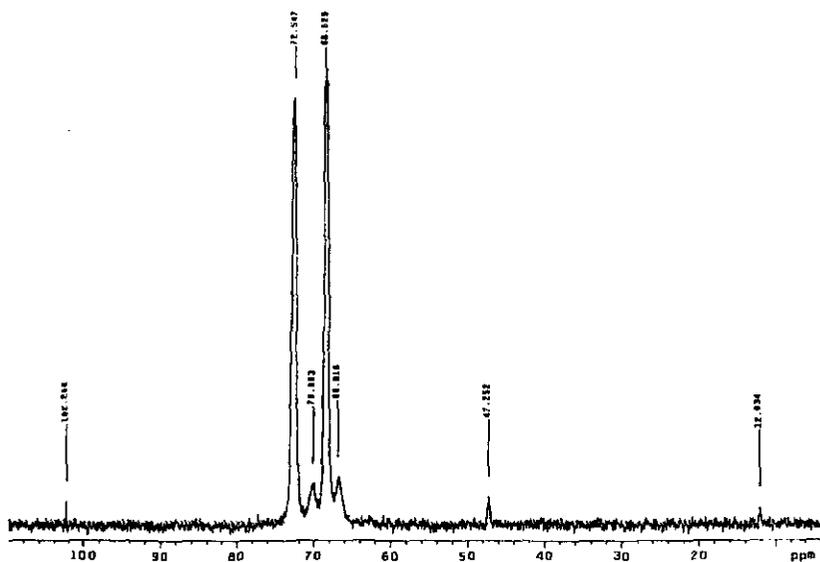


Figura 40.- RMN de  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto de reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$  y  $\text{L}^1$ .

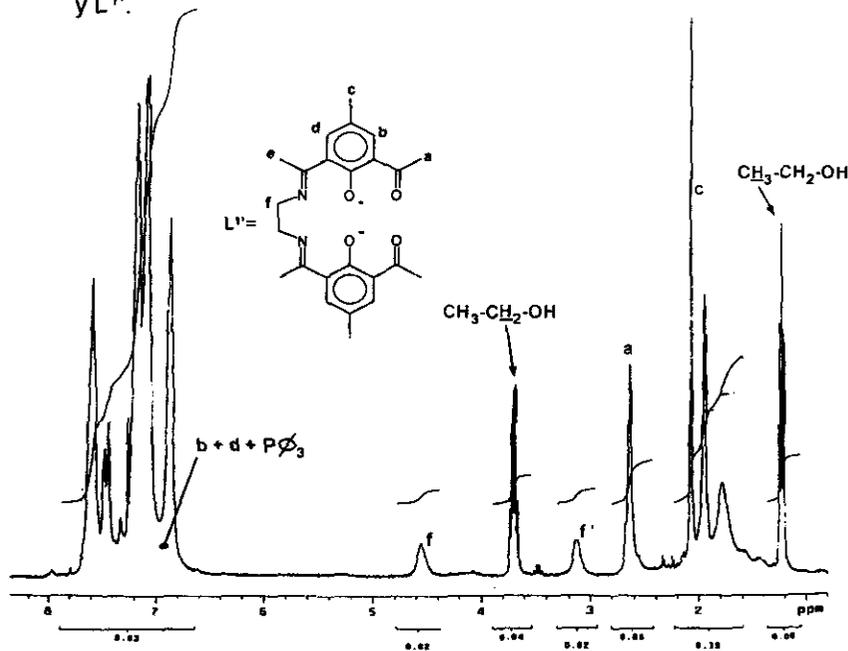


Figura 41.- RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto de reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$  y  $\text{L}^1$ .

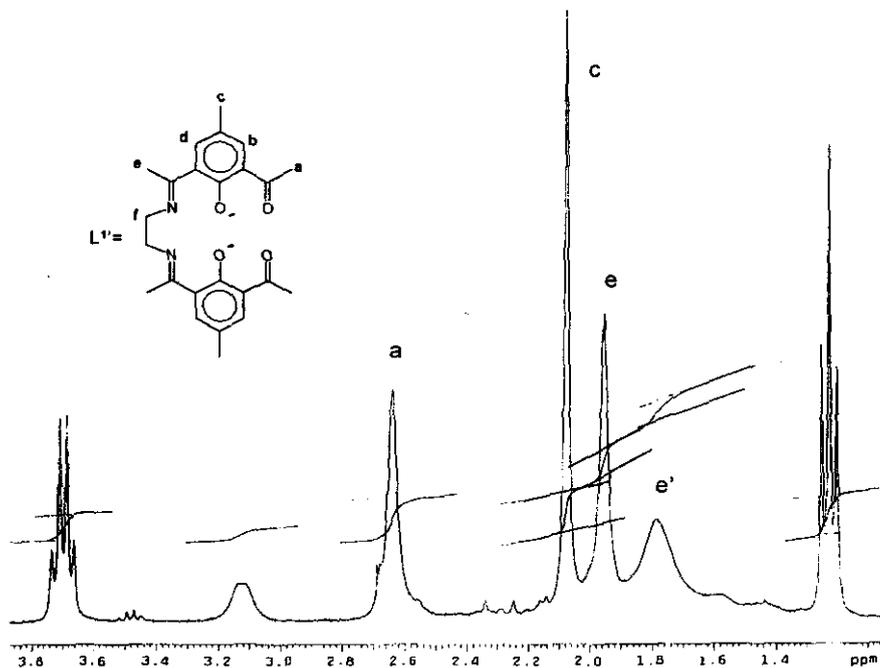


Figura 42.- RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> en la región de campo alto del producto de reacción entre [RuCl<sub>2</sub>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y L<sup>1</sup>.

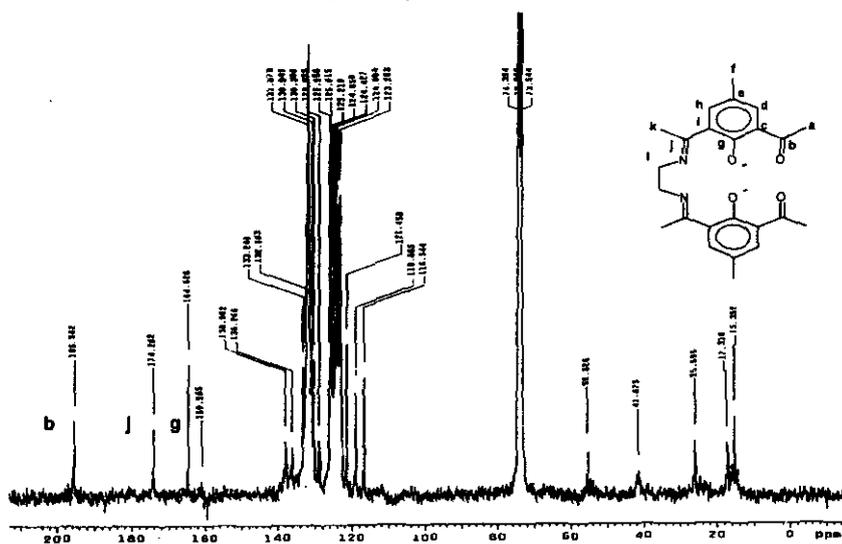


Figura 43.- RMN de <sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub> del producto de reacción entre [RuCl<sub>2</sub>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y L<sup>1</sup>.

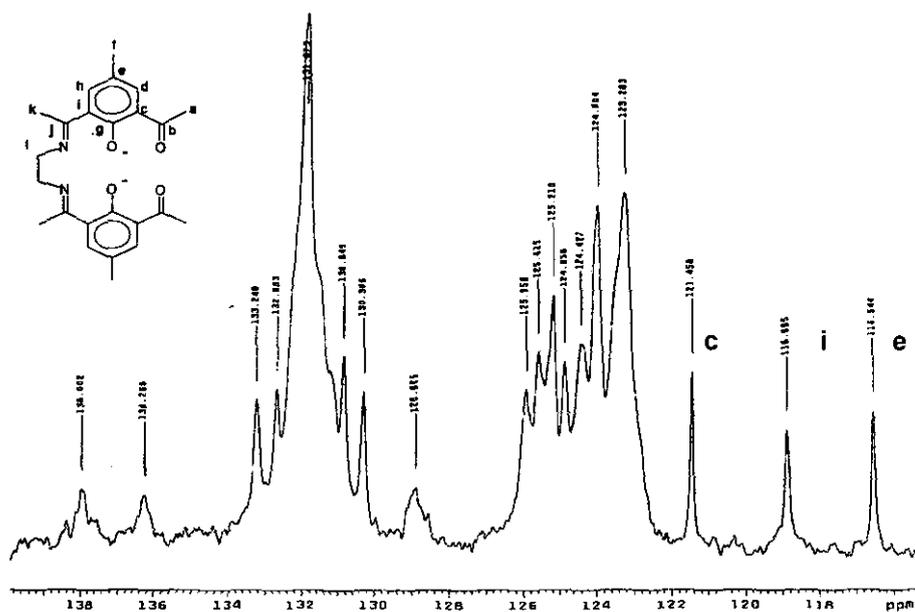


Figura 44.- RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto de reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$  y  $\text{L}^1$ . Expansión en la zona de campo bajo.

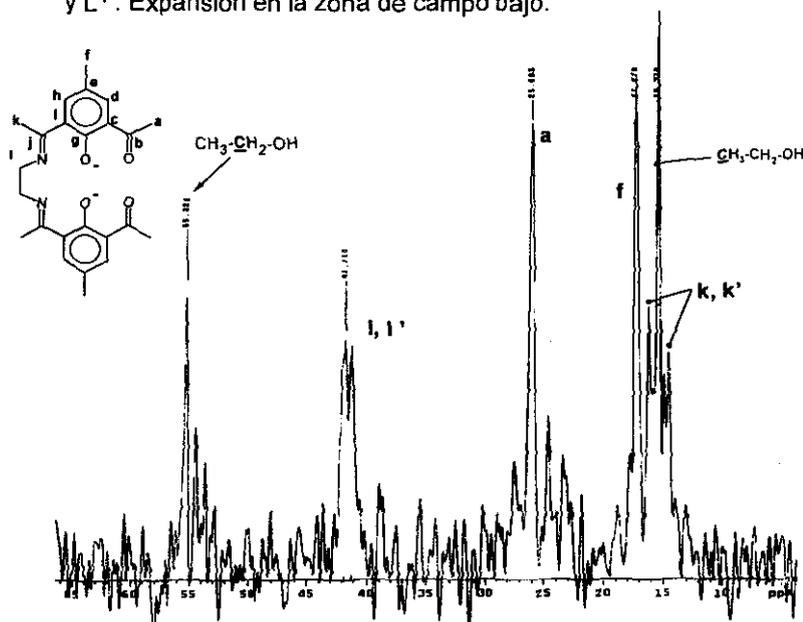


Figura 45.- RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto de reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)_3]$  y  $\text{L}^1$ . Expansión en la zona de campo alto.

Como puede observarse en las figuras anteriores, los grupos metileno del puente etilendiamina no son equivalentes, esto se observa tanto en la RMN de  $^1\text{H}$ , donde los protones del grupo  $\text{CH}_2$  aparecen en 3.1 y 4.5 ppm como en la de  $^{13}\text{C}$ , donde se observan dos señales asignables a este grupo alrededor de 41 ppm. Adicionalmente, la presencia de dos señales en la región de bajo campo en la resonancia de  $^1\text{H}$ , (señales marcadas como e y e' en la Figura 42), aunado con las dos señales observadas en la región de carbonos metílicos (señales marcadas como k y k' en la Figura 45), sugieren que los grupos  $\text{CH}_3\text{-C=N-}$  no son equivalentes, aunque la evidencia en este caso es menos clara.

Por otro lado, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , muestra dos señales intensas en 75.5 y 68.5 ppm y otras dos señales de mucho menor intensidad en 70.0 y 66.8 ppm. vs  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , (que corresponden respectivamente a 58.2, 51.2, 52.7 y 49.5 ppm. vs  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%). Estas señales pueden atribuirse a la presencia de dos conjuntos de fosfinas *cis*, no equivalentes, pues se ha observado que en compuestos de rutenio con bases de Schiff u oximas, la trifenilfosfina en configuración *trans* aparece alrededor de +30 ppm vs  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)<sup>(87,88,95)</sup>, mientras que en configuración *cis* aparece a campo mas bajo, donde el acoplamiento P-P no necesariamente se observa<sup>(88,95)</sup>. Dada la presencia de dos centros metálicos en la molécula y tomando en cuenta que tanto la integral de la señal protónica como el análisis elemental, concuerdan con la presencia de cuatro moléculas de trifenilfosfina, la presencia de cuatro señales en la resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  sugiere que la configuración alrededor de ambos centros metálicos es distinta.

No es claro por qué las señales en 70.0 y 66.8 ppm son comparativamente de mucho menor intensidad que las observadas en 75.5 y 68.5 ppm. Puesto que el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  sugiere la presencia de dos iones rutenio no equivalentes, es posible que los átomos de fósforo en los dos conjuntos de moléculas de trifenilfosfina presenten distintos tiempos de relajación. La presencia de dos iones  $\text{Ru(II)}$  distintos explica la no equivalencia de los grupos metileno observada tanto en la RMN de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ .

Por otro lado, si las señales de baja intensidad observadas en 70.0 y 66.8 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  se atribuyen a impurezas o productos de

descomposición, entonces las cuatro moléculas de trifenilfosfina generan sólo dos señales, lo que requiere que ambos iones Ru(II) sean equivalentes.

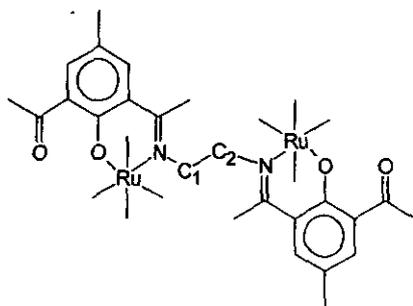


Figura 46

Si los dos iones Ru(II) de la Figura 46 son equivalentes, pero los grupos metileno marcados como C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> no lo son, se explica si la molécula no posee una operación de simetría que los interconvierta. Esta posibilidad requiere que la molécula este atrapada en una configuración de baja simetría.

Dada la presencia de dos moléculas de P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> coordinadas a cada uno de los iones metálicos, es posible que estos ligantes generen suficiente impedimento estérico para disminuir los grados de libertad rotacionales de la molécula, sin embargo esto sólo podrá ser evaluado a partir de cálculos de mecánica molecular.

Por otro lado, con el propósito de obtener nuevamente el compuesto macrocíclico cuya estructura se había determinado como [Ru<sub>2</sub>L<sup>1</sup>Cl<sub>2</sub>], se intentó la adición de etilendiamina al compuesto Ru<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Sin embargo, sin importar las condiciones de reacción esto produce invariablemente la sustitución del ligante precursor macrocíclico L<sup>1</sup> por etilendiamina, así lo indica el espectro de infrarrojo del producto obtenido, pues éste sólo muestra las bandas correspondientes a trifenilfosfina y etilendiamina.

La fórmula estructural ilustrada en la Figura 46 pueden explicar esta reactividad, pues dado que el ligante L<sup>1</sup> ocupa sólo dos sitios de coordinación en el ion Ru(II) y dada la presencia de dos moléculas de trifenilfosfina en cada centro metálico, sólo quedan dos sitios vacantes, uno de ellos probablemente ocupado con Cl<sup>-</sup> y el restante bien puede estar vacante u ocupado con una molécula de disolvente, lo que en cualquier caso lo hace un sitio muy reactivo, susceptible al ataque de la etilendiamina, por lo que la adición de esta base no conduce a la formación de un compuesto macrocíclico sino a la sustitución del

ligante  $L^1$ .

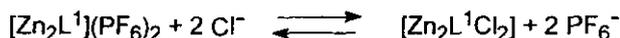
Como se mencionó anteriormente, del compuesto macrocíclico obtenido originalmente de la reacción del esquema V, además de la estructura cristalina que ajustaba convenientemente para el modelo  $[Ru_2L^1Cl_2]$ , sólo se contaba con el espectro de infrarrojo del producto. Por lo tanto la meta era poder reproducir un compuesto, con exactamente el mismo espectro de infrarrojo que el observado para la muestra de la cual se contaba con la estructura cristalina.

La única forma de obtener un producto cuyo espectro de infrarrojo fuese idéntico al observado para la muestra enviada a difracción de rayos X, fue adicionando Zn(II) antes de agregar etilendiamina a la reacción. Sin embargo, el producto así obtenido es muy insoluble en MeCN, lo que no corresponde a la solubilidad observada para el producto original, pues los monocristales se obtuvieron lentamente de una disolución concentrada.

La clave para la resolución de este problema se obtuvo a partir del estudio de compuestos de Zn(II), pues los espectros de infrarrojo obtenidos para los compuestos  $Zn_2L^1(AcO)_2$  y  $Zn_2L^1(NO_3)_2$  son muy semejantes al observado para el producto de la reacción mostrada en el esquema V. Así, el análisis de cinc por absorción atómica de la muestra insoluble obtenida a partir de la reacción entre  $Ru_2L^1(P\Phi_3)_4Cl_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  y etilendiamina, mostró que el metal presente en el compuesto es Zn.

Con esta evidencia, se refinaron los datos cristalográficos obtenidos originalmente, esta vez substituyendo Ru por Zn y se encontró que el ajuste es mejor y de hecho la densidad electrónica residual disminuye notablemente, con lo que se concluyó que la estructura cristalina originalmente refinada como  $[Ru_2L^1Cl_2]$ , es incorrecta en la asignación del centro metálico pues debe ser Zn, en lugar de Ru. (La estructura será analizada con mayor detalle posteriormente).

La diferencia en la solubilidad observada en MeCN entre el compuesto obtenido de la reacción entre  $Ru_2L^1(P\Phi_3)_4Cl_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  y etilendiamina, (el cual es soluble), con el obtenido originalmente (Esquema V), se debe a la presencia de  $PF_6^-$ , pues el compuesto  $[Zn_2L^1](PF_6)_2$  es soluble en MeCN, mientras que el compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$  no lo es, estableciéndose entonces el siguiente equilibrio:



Donde los iones  $\text{Cl}^-$  presentes en el complejo de Zn obtenido según el esquema V provienen claramente de  $\text{Ru}_2\text{L}^1(\text{P}\Phi_3)_4\text{Cl}_2$ .

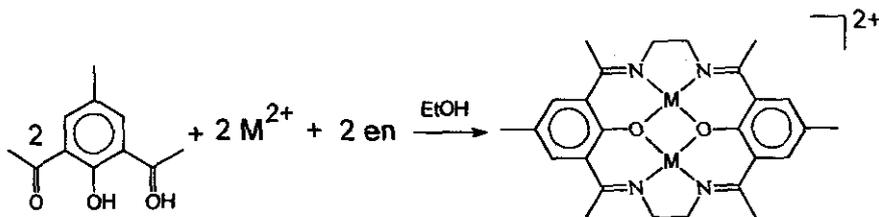
No se consideró la presencia de Zn(II) en el compuesto originalmente asignado como de rutenio, debido principalmente a que el ajuste del patrón de difracción al modelo  $[\text{Ru}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$  fue lo suficientemente bueno como para no sugerir que la asignación del ion metálico fuese errónea. Por otra parte, resultó inesperado que el ion Ru(II) en el compuesto  $\text{Ru}_2\text{L}^1(\text{P}\Phi_3)_4\text{Cl}_2$  fuese lo suficientemente lábil para ser substituído rápidamente por Zn(II).

### 3.4 Síntesis de Compuestos Homobimetálicos de Ni, Cu y Zn con Ligantes Macrocíclicos Donadores $\text{N}_4\text{O}_2$ ( $\text{L}^1$ y $\text{L}^2$ )

Con el fin de preparar compuestos macrocíclicos derivados del ligante  $\text{L}^1$  se abordaron dos distintas rutas de síntesis:

#### a) Síntesis directa por hormado:

Esta metodología, la más simple de todas, consiste en permitir que el precursor 2,6-dicarbonílico reaccione con el ion metálico para posteriormente añadir la diamina. Todo esto se lleva a cabo en cantidades estequiométricas empleando EtOH ó MeOH como disolvente, según se ilustra en el esquema VI.

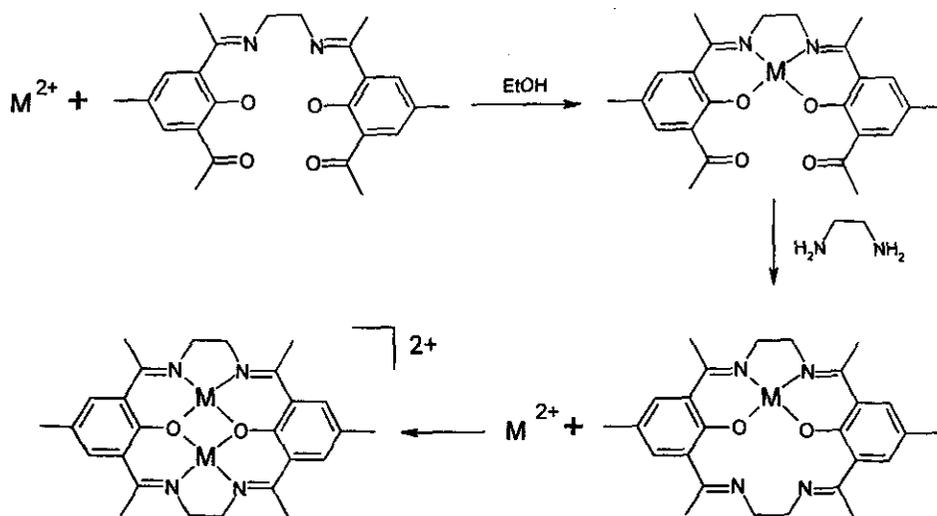


Esquema VI

Los compuestos así obtenidos son precipitados en forma de sales de hexafluorofosfato. A pesar de lo simple del método, los rendimientos obtenidos son bajos, pues es inevitable la presencia de subproductos acíclicos, que en general son difíciles de separar. Los compuestos así obtenidos son solubles en MeCN, MeOH, DMSO y en menor medida en etanol y acetona. La purificación de estas sustancias se lleva a cabo por recristalización, pues las técnicas de cromatografía en columna no produjeron separaciones satisfactorias. (Se intentó separar estas mezclas empleando tanto silica gel, alúmina neutra o sephadex como fases estacionarias sin obtener buenos resultados).

**b) Síntesis a partir de precursores macrocíclicos**

Empleando el ligante precursor macrocíclico obtenido a partir de la condensación (2+1) de 2,6-diacetil-4-metilfenol y etilendiamina, es posible sintetizar los compuestos macrocíclicos de los iones metálicos de la primera serie de transición, según se ilustra en el esquema VII:



Esquema VII

Esta metodología, originalmente descrita por Okawa<sup>(10)</sup>, tiene la ventaja de formar el complejo paso a paso, con lo cual se reduce la formación de

subproductos. También en este caso los complejos se aislan como sales de hexafluorofosfato, salvo en el caso del compuesto de Zn(II) que se aisló como cloruro.

### 3.4.1 Compuestos de Cu(II)

El complejo  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  (de color rojo), se obtuvo originalmente por el método de hormado, utilizando  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ , 2,6-diacetil-4metil-fenol y etilendiamina en EtOH como disolvente. Sin embargo, por este método se obtuvo solo el 24% de rendimiento, pues adicionalmente al producto de interés, coprecipita un producto color verde, el cual es posible separ lavando la mezcla con EtOH, ya que este último es mucho más soluble en etanol.

No obstante, el rendimiento puede ser mejorado sustancialmente, (hasta 60%), empleando la síntesis de Okawa. El espectro de infrarrojo del compuesto rojo obtenido, muestra las absorciones esperadas para la base de Schiff ( $-\text{C}=\text{N}-$ ), y el anión  $\text{PF}_6^-$ . El espectro de masas ( $\text{FAB}^+$ ), muestra los siguientes fragmentos :  $[\text{CuL}^1]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]\text{PF}_6$ . El análisis elemental coincide en C y N ( $\pm 3.5\%$ ) pero el %H muestra un error significativo (8%).

De la recrystalización por difusión de  $\text{Et}_2\text{O}$  en una disolución concentrada del complejo en MeCN, se obtuvo una muestra cristalina de calidad adecuada para efectuar el estudio de difracción de rayos X de monocristal. A continuación se muestran los datos obtenidos para la celda unitaria y en la Figura 47 se muestra la representación ORTEP del catión complejo  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$ . (Los datos cristalograficos completos de todas las estructuras cristalinas mostradas en el presente trabajo, se recopilan en el Apéndice I).

#### Celda Unitaria

$$\begin{aligned} a &= 7.990(5) \text{ \AA} & \alpha &= 94.67(4) \\ b &= 8.401(6) \text{ \AA} & \beta &= 108.32(4) \\ c &= 11.763(9) \text{ \AA} & \gamma &= 97.80(4) \end{aligned}$$

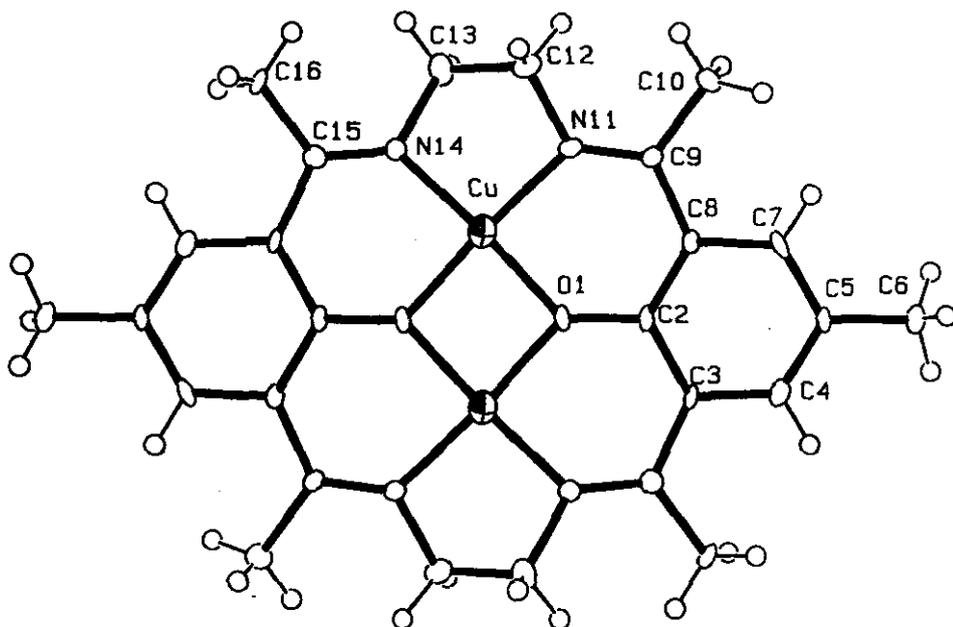


Figura 47.- Representación ORTEP del catión complejo  $[Cu_2L^1]^{2+}$ .

Debido a la rigidez del macrociclo, éste adopta una conformación plana, como puede apreciarse en la Figura 48.

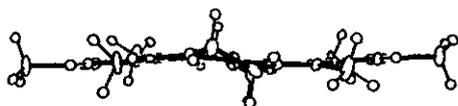


Figura 48.- Vista lateral del catión complejo  $[Cu_2L^1]^{2+}$ .

El compuesto  $[Cu_2L^1]^{2+}$ , es el único ejemplo caracterizado estructuralmente para un macrociclo que presenta puentes etilendiamina. En la estructura previamente reportada<sup>(99)</sup> el macrociclo presenta exactamente la misma configuración, sin embargo, dada la presencia de dos

moléculas de  $H_2O$ , el entorno del ion  $Cu^{2+}$  en el compuesto  $[Cu_2L^1(H_2O)_2](BF_4)_2$  es piramidal, mientras que en el presente caso el ion metálico exhibe una geometría cuadrada, esto puede apreciarse en la Figura 49, donde se presenta un detalle del centro de coordinación así como los datos más relevantes del mismo.

Cabe mencionar que la calidad de la presente estructura es superior a la previamente reportada<sup>(4,99)</sup> y que los datos aquí presentados concuerdan más con los originalmente discutidos por Fenton<sup>(99)</sup>, que con los corregidos por Thompson<sup>(4)</sup>.

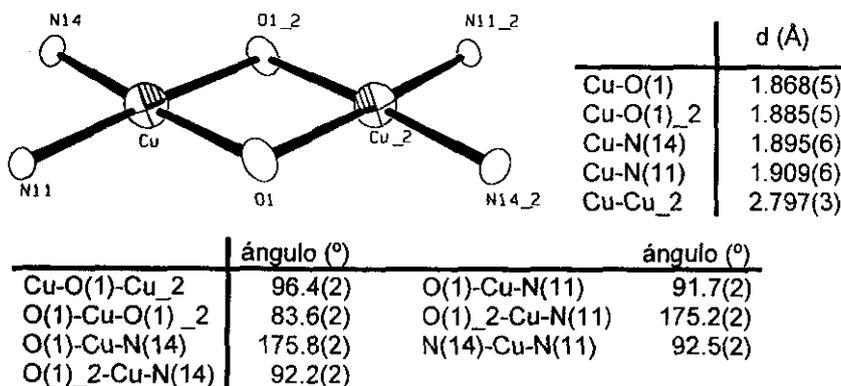


Figura 49.- Detalle del centro de coordinación y distancias de enlace del compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ .

Cabe mencionar que, en la red cristalina, una molécula de  $\text{PF}_6^-$  interactúa apicalmente con el centro metálico, lo cual se puede apreciar en la Figura 50. La distancia Cu-F es de 2.69 Å, que si bien es menor a la suma de radios de van der Waals (2.9 Å)<sup>(96)</sup>, es poco probable que esta interacción esté presente en disolución.

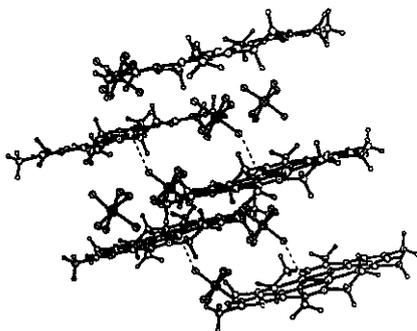


Figura 50.- Interacciones de red observadas en el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ .

Las distancias Cu-O y Cu-N en  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  son mucho menores a las observadas en compuestos análogos en donde el macrociclo es del tipo  $\text{L}^2$ , en los que las distancias Cu-O y Cu-N son típicamente de 1.98 y 1.95 Å respectivamente<sup>(3,4,35,43)</sup>. La contracción en las distancias de enlace puede

deberse a la restricción impuesta por la cavidad macrocíclica, ya que los ligantes tipo  $L^2$  presentan un grupo metileno adicional, lo que ocasiona que la cavidad sea ligeramente mayor. Esto concuerda con los datos estructurales descritos para  $[Cu_2L^1(H_2O)_2](BF_4)_2$ <sup>(4,99)</sup>, en donde las distancias Cu-O y Cu-N son muy semejantes (1.92 Å) aunque ligeramente mayores a las observadas en  $[Cu_2L^1](PF_6)_2$ . De hecho la distancia intermetálica en  $[Cu_2L^1](PF_6)_2$  (2.793(3) Å), es menor a la observada en  $[Cu_2L^1(H_2O)_2](BF_4)_2$  (2.847(4) Å). El incremento en las distancias M-L y M-M muy probablemente se deba a la coordinación apical de una molécula de  $H_2O$ , pues es posible que el ion Cu(II) se encuentre ligeramente desplazado del plano  $N_2O_4$  en dirección al átomo de oxígeno y con esto se incrementan las distancias M-L, lo que no ocurre en el compuesto  $[Cu_2L^1](PF_6)_2$  pues como se muestra en las Figuras 47 y 48, el ion Cu(II) es coplanar a los átomos donadores  $N_2O_2$ . De hecho, en el plano de mínimos cuadrados  $N_2O_2$  los átomos que lo definen están a  $\pm 0.005$  Å del mismo y el ion  $Cu^{2+}$  está a tan solo a 0.014 Å por encima de este plano.

Cuando la reacción se efectúa empleando  $Cu(AcO)_2$  y una diamina de cadena más larga, (1,3-diaminopropano), se obtiene una disolución de color verde. El producto de color verde oscuro que se obtiene al evaporar la disolución es muy soluble en disolventes tales como acetona, cloroformo y acetato de etilo.

El producto se purificó por adición de  $Et_2O$  a una disolución del complejo en MeOH y refrigerando a 273 K por varios días. El espectro de infrarrojo del compuesto así obtenido muestra bandas características de la base de Schiff ( $1613\text{ cm}^{-1}$ ) y de los grupos acetato ( $1586, 1564$  y  $1545\text{ cm}^{-1}$ ). El análisis elemental de este producto no es concluyente pues muestra errores significativos en el porcentaje de C y N (7 y 10% respectivamente). El espectro de masas ( $FAB^+$ ), muestra fragmentos asignables a  $Cu_2L^2$  y  $Cu_2L^2(AcO)$ .

La recristalización de este sólido por difusión de vapores de  $Et_2O$  a una disolución del complejo en  $CHCl_3$ , produjo cristales de la calidad adecuada para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, debido a la presencia de moléculas de disolvente en la red cristalina, cuya naturaleza no ha

podido ser asignada, el refinamiento de esta estructura no pudo concluirse satisfactoriamente. El proceso se concluyó después de introducir la anisotropía a todos los átomos de carbono presentes, por lo que los datos cristalográficos que a continuación se presentan son de carácter preliminar, y no cuentan con los valores de desviación estándar. Cabe mencionar que la densidad electrónica residual que no ha sido asignada, está localizada lejos de la molécula de interés.

En la Figura 51 presentan los datos de la celda unitaria, y la representación ORTEP de una de las dos moléculas cristalográficamente distintas que ésta contiene.

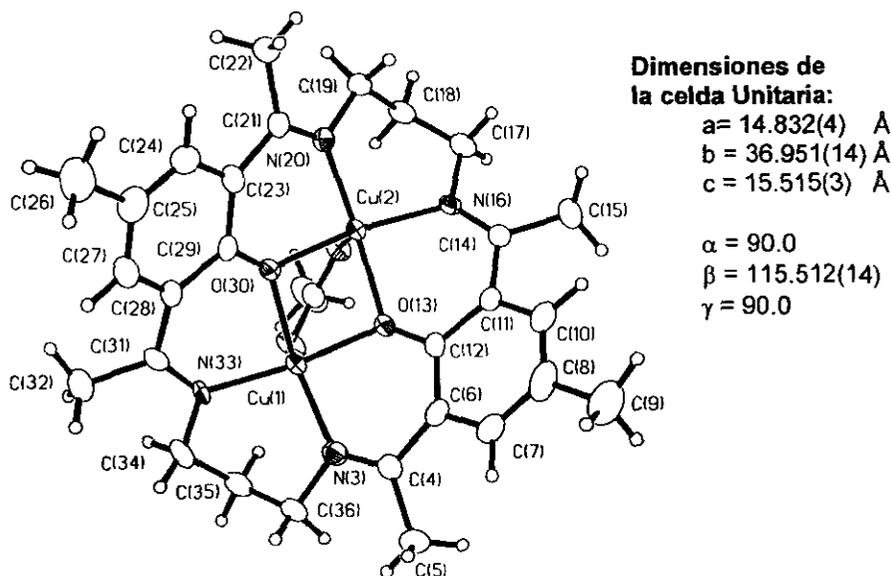


Figura 51.- Representación ORTEP del catión complejo  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ .

Como puede observarse de la figura anterior, a diferencia del compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , en este caso el ion  $\text{Cu}(\text{II})$  presenta un número de coordinación mayor, lo que es consistente con lo descrito para compuestos de cobre con este tipo de ligantes, donde en general se observa la tendencia a la penta o hexacoordinación<sup>(3,4,22)</sup>. En este caso una molécula de acetato se encuentra coordinada a ambos iones  $\text{Cu}^{2+}$  confiriendo así un entorno pentacoordinado a cada ion metálico.

La presencia de un grupo metileno extra en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]\text{AcO}$  induce mayor

flexibilidad en el ligante, en comparación con  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , esto se ve reflejado en la configuración del macrociclo, que en este caso adopta una conformación angular. Lo anterior puede apreciarse en la Figura 52, en donde se presentan dos vistas laterales del catión  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ .

La magnitud de la conformación angular puede medirse a partir del ángulo que forman los anillos aromáticos, (A en la Figura 52). En esta figura se presentan dos distintos valores el ángulo A, debido a que, como se mencionó con anterioridad, en la celda unitaria existen dos moléculas cristalográficamente distintas.

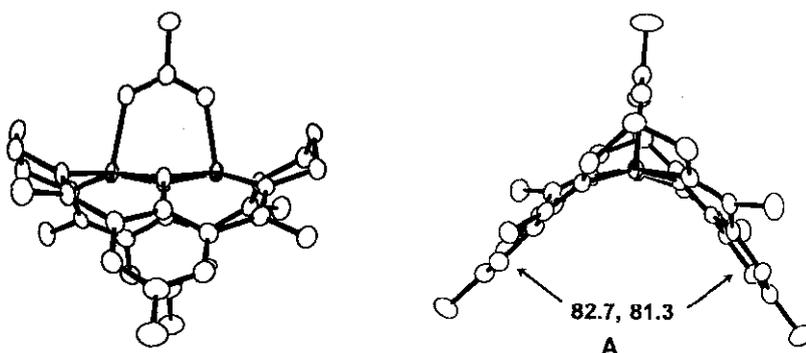


Figura 52.- Vistas laterales del catión complejo  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ .

Es notable que en este caso la configuración del macrociclo sea angular, pues en compuestos de metales de transición con macrociclos similares, (en particular aquel que proviene de la condensación (2+2) de 2,6-diformil-4-metil-fenol y propilendiamina), la caracterización cristalográfica tanto de compuestos de  $\text{Cu}(\text{II})^{(3,4,10,14)}$  como de  $\text{Fe}(\text{II})^{(13)}$ ,  $\text{Co}(\text{II})^{(5,9)}$ , y  $\text{Ni}(\text{II})^{(13)}$  ha mostrado consistentemente que el ligante tiende a adoptar una conformación esencialmente plana.

Para que el macrociclo presente una configuración plana se requiere que los grupos propileno adopten una conformación *anti*, pues como se ilustra en la Figura 52, la conformación *syn exo* que estos exhiben en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]\text{AcO}$ , obliga al macrociclo a doblarse. Como se mostrará posteriormente, una configuración *syn endo*, también conduce a que el macrociclo adquiera una configuración angular.

No es claro si existe la posibilidad de que estas conformaciones estén en equilibrio. El hecho de que en la presente estructura, como en las previamente

reportadas para estos sistemas macrocíclicos, no haya mezclas de confórmers en estado sólido, parece indicar que la interconversión es poco probable, al menos a bajas temperaturas, aunque por supuesto, las observaciones realizadas en estado sólido difícilmente pueden ser extrapoladas al comportamiento en disolución.

En la Figura 53 se muestra un detalle del sitio de coordinación así como los datos más relevantes del mismo. Para efectos de comparación, se incluyen las distancias de enlace y ángulos del centro de coordinación de la otra molécula (Cu3 y Cu4).

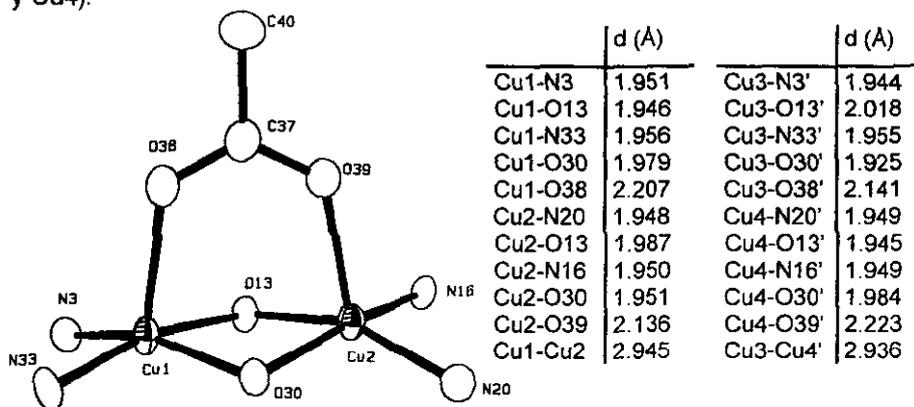


Figura 53.- Detalle del centro de coordinación del compuesto  $[Cu_2L^2(AcO)](AcO)$ .

La distancia intermetálica observada en este compuesto (2.9 Å), si bien es ligeramente menor a la reportada para compuestos análogos de Cu (3.1 Å) <sup>(3,4)</sup>, debido a que no se cuenta con los valores de desviación estándar para las distancias internucleares, no es posible distinguir si esta diferencia es significativa. Lo mismo ocurre con la distancia Cu-O(fenol) que parece ser más corta (1.95 Å) que la reportada para este tipo de compuestos (1.98 Å) <sup>(3,4)</sup>.

Como puede observarse de la Figura 54, la geometría alrededor del ion metálico puede describirse como pirámide cuadrada, en donde el centro metálico se encuentra ligeramente desplazado del plano  $N_2O_2$ . (0.26 Å en Cu1, 0.29 Å en Cu2, 0.28 Å en Cu3 y 0.27 Å en Cu3). Este desplazamiento del ion metálico del plano  $N_2O_2$  es mayor al que se ha observado en los compuestos en los que el ligante presenta una configuración plana, donde el desplazamiento es menor a

0.1Å.<sup>(4)</sup> Esto se debe claramente a la disposición de los pares electrónicos de los átomos de oxígeno fenólicos, ya que si el ligante exhibe una conformación plana, los pares electrónicos están dirigidos hacia el centro de la cavidad, mientras que si la molécula presenta una conformación angular, estos pares deben estar orientados ligeramente hacia afuera de la misma.

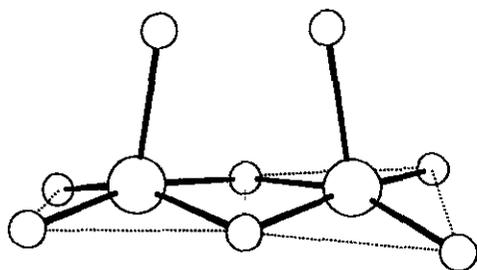


Figura 54.- Representación de los dos planos  $O_2N_2$  contenidos en el compuesto  $[Cu_2L^2(AcO)](AcO)$ .

Como puede observarse de la Figura 54, la geometría alrededor del ion metálico puede describirse como pirámide cuadrada, en donde el centro metálico se encuentra ligeramente desplazado del plano  $N_2O_2$ . (0.26 Å en Cu1, 0.29 Å en Cu2, 0.28 Å en Cu3 y 0.27 Å en Cu3). Este desplazamiento del ion metálico del plano  $N_2O_2$  es mayor al que se ha observado en los

compuestos en los que el ligante presenta una configuración plana, donde el desplazamiento es menor a 0.1Å.<sup>(4)</sup> Esto se debe claramente a la disposición de los pares electrónicos de los átomos de oxígeno fenólicos, ya que si el ligante exhibe una conformación plana, los pares electrónicos están dirigidos hacia el centro de la cavidad, mientras que si la molécula presenta una conformación angular, estos pares deben estar orientados ligeramente hacia afuera de la misma.

En la Figura 54, se aprecia que el plano  $N_2O_2$  alrededor de Cu1 es esencialmente coplanar al plano  $N_2O_2$  de Cu2. (El ángulo entre estos planos es de 172.86°). Lo mismo sucede entre Cu3 y Cu4, en donde existe una desviación ligeramente mayor. (El ángulo entre los planos es de 169.6°)

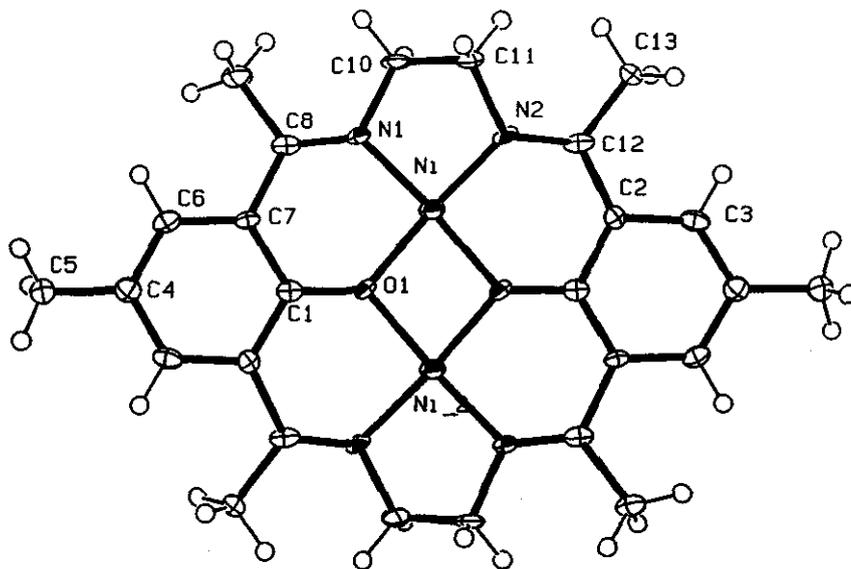
### 3.4.2 Compuestos de Ni(II)

Cuando la ciclización se efectúa alrededor de Ni(II), empleando etilendiamina como grupo puente se obtienen resultados muy parecidos a los obtenidos con el ion Cu(II). El análisis elemental de este compuesto no es concluyente pues tanto el porcentaje de H, como el de N presentan un elevado error. Sin embargo, el

espectro de masas, (FAB<sup>+</sup>), muestra los fragmentos asignables a [NiL<sup>1</sup>], [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]y [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]PF<sub>6</sub>. El espectro de infrarrojo muestra las señales esperadas tanto para la base de Schiff, como para el anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. El rendimiento de la síntesis es de 70% (como promedio para varias preparaciones). De la recrystalización por difusión de vapores de Et<sub>2</sub>O a una disolución del complejo en MeCN, se obtuvieron cristales de la calidad adecuada para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal. A continuación se presentan los datos de la celda unitaria y en la Figura 55 se muestra una representación ORTEP del ion macrocíclico [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>2+</sup>.

**Celda Unitaria:**

a = 7.774(5) Å    α = 97.60(5)  
 b = 8.542(5) Å    β = 107.74(5)  
 c = 11.936(7) Å    γ = 96.27(5)



**Figura 55.-** Representación ORTEP del catión complejo [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>2+</sup>.

Como puede observarse tanto en la Figura 55 y de los datos presentados anteriormente, no solo la estructura de este compuesto es muy similar a la observada para el compuesto de Cu(II) presentado previamente, sino que incluso

la celda unitaria es de dimensiones muy semejantes, sin mencionar que el grupo espacial es el mismo. Cabe mencionar que en esta molécula también se presentan interacciones de red con los contraiones hexafluorofosfato. En este caso la distancia M-F es mayor que la observada en el compuesto de Cu. (2.87 Å en Ni vs 2.64 Å en Cu). Esto es coherente a la tendencia observada en compuestos de Ni, que dependiendo de la fuerza del campo ligante, se favorece la geometría cuadrada frente a la piramidal. De hecho, la mayor interacción Cu-F (PF<sub>6</sub>) comparada con la Ni-F (PF<sub>6</sub>), obliga al ion hexafluorofosfato a alojarse más cercano al ion complejo [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>2+</sup>, lo que se ve reflejado en un menor volumen de celda en este compuesto en comparación al análogo de níquel.

En la Figura 56 se presenta un detalle del centro de coordinación de esta molécula, así como los datos más relevantes del mismo.

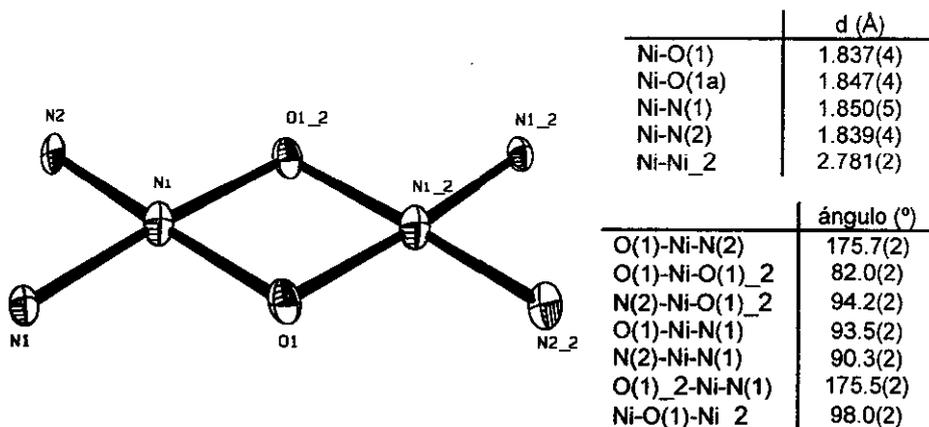


Figura 56.- Detalle del centro de coordinación del compuesto [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Comparando estos datos con los obtenidos para la estructura de [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, todas las distancias M-L son menores en Ni que en Cu. Llama la atención que en general todas las distancias M-L tanto para Ni como para Cu, son menores de lo esperado, pues como promedio la distancia M-O en fenoles puente está alrededor de 2.00 Å<sup>(94)</sup>, tanto en Ni(II) como en Cu(II), mientras que la distancia M-N donde N es una base de Schiff es en promedio 1.88 Å para Ni(II) y 1.95 Å para Cu(II)<sup>(94)</sup>. Esto, aunado con el hecho de que la distancia intermetálica es

prácticamente la misma, (2.797(3) y 2.781(2) Å en Cu y Ni respectivamente), indica que dada la rigidez del macrociclo, si el metal esta alojado en la cavidad, es el ligante quien define la distancias metal-ligante y metal-metal

De igual manera a lo observado en  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , en  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , cada uno de los centros metálicos está en un entorno plano, donde en este caso, el ion  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra a 0.013 Å por encima del plano de mínimos cuadrados definido por los átomos donadores  $\text{N}_2\text{O}_2$ . También en este caso ambos planos  $\text{N}_2\text{O}_2$  son coplanares, lo que se aprecia claramente en la Figura 57.

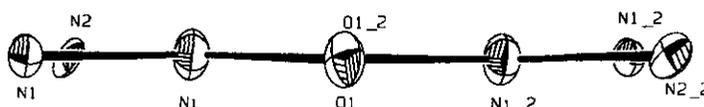
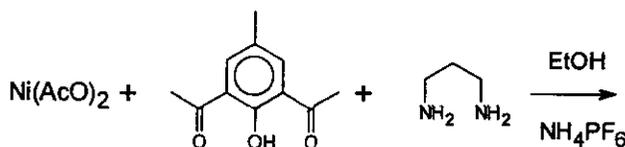


Figura 57.- Vista lateral del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ .

Por otro lado, al efectuar la síntesis por hormado alrededor de  $\text{Ni(II)}$ , empleando propilendiamina, según el esquema VIII, se obtuvieron resultados muy distintos.



Esquema VIII

El espectro de infrarrojo del producto obtenido, muestra además de la bandas asociadas al ion  $\text{PF}_6^-$ , una banda muy aguda e intensa en  $3380\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugería la presencia de grupos  $-\text{NH}_2$  que no habían reaccionado. Esto podría deberse a que el tiempo de reacción (30 min.) no había sido suficiente. Sin embargo, al repetir la síntesis permitiendo que la reacción permaneciera a reflujo por mucho más tiempo (8 horas), se obtienen idénticos resultados. Los fragmentos observados en el espectro de masas ( $\text{FAB}^+$ ), en ningún caso corresponden al producto cíclico, de hecho, estos fragmentos son consistentes con la formación de un ligante precursor proveniente de la condensación (1+1) de 2,6-diformil-4-metilfenol y propilendiamina (Figura 58). Así, los fragmentos observados corresponden

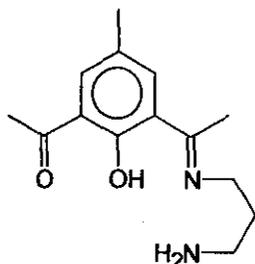


Figura 58. Fórmula estructural del ligante L<sup>2''</sup>

a NiL<sup>2''</sup>, Ni<sub>2</sub>L<sup>2''</sup>, Ni<sub>2</sub>L<sup>2''</sup>(AcO), Ni(L<sup>2''</sup>)<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>(L<sup>2''</sup>)<sub>2</sub> y Ni<sub>2</sub>(L<sup>2''</sup>)<sub>2</sub>(AcO). El análisis elemental de este compuesto es consistente con la siguiente composición: Ni<sub>2</sub>(L<sup>2''</sup>)<sub>2</sub>(AcO)(PF<sub>6</sub>)(Et<sub>2</sub>O). Al recrystallizar la muestra por difusión de Et<sub>2</sub>O a una disolución etanólica del compuesto, se obtuvieron cristales de calidad adecuada para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal. A continuación se presentan los datos de la celda unitaria, y en la Figura 59 se muestra una representación ORTEP del catión [Ni<sub>2</sub>(L<sup>2''</sup>)<sub>2</sub>(AcO)]<sup>+</sup>.

Celda Unitaria: a = 12.564(6) Å    α = 66.88(3)  
 b = 12.897(7) Å    β = 78.18(2)  
 c = 14.384(7) Å    γ = 73.43(2)

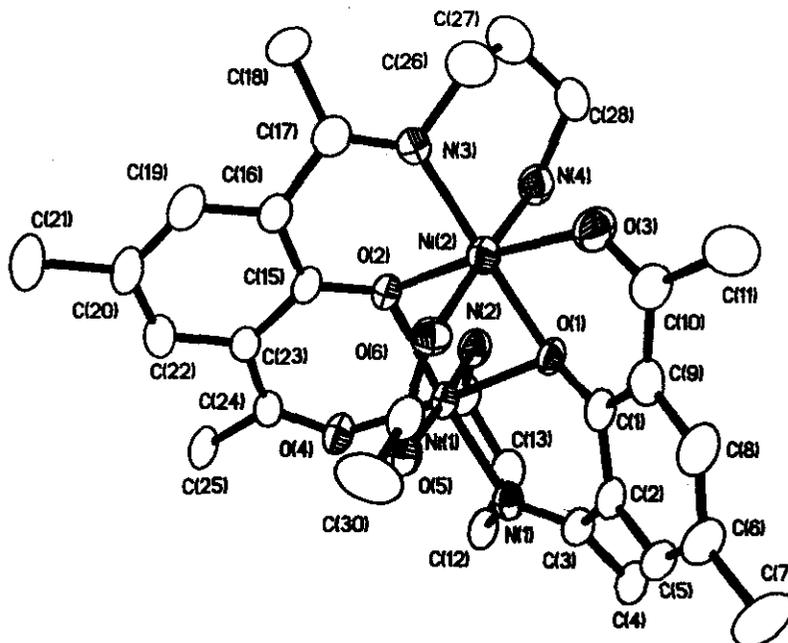


Figura 59.- Representación ORTEP del catión complejo [Ni<sub>2</sub>(L<sup>2''</sup>)<sub>2</sub>(AcO)]<sup>+</sup>.

Como se observa en la figura anterior, la ciclización fue incompleta. Lo sorprendente en este caso es que, a pesar de que los grupos carbonilo están en posición *cis* a las aminas primarias, éstas no hayan reaccionado para formar el macrociclo, aun después de varias horas de reflujo. Esto indica que este compuesto es lo suficientemente inerte como para estabilizar lo que podría considerarse como un intermediario.

En la Figura 60 se presentan dos vistas del catión  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})]^+$  en la que puede apreciarse más claramente la disposición de los residuos propilendiamina, así como la configuración del ligante. Por claridad, en esta figura se han omitido a los iones metálicos.

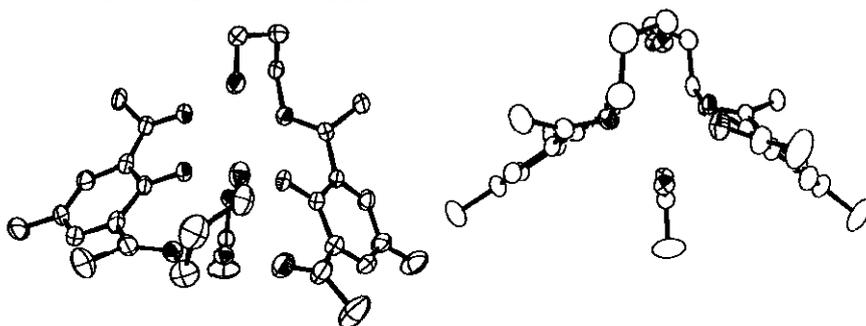


Figura 60.- Vista lateral del catión complejo  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})]^+$ .

En la figura anterior puede notarse que la conformación angular que presentan los anillos aromáticos es semejante a la observada en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ , en este caso el ángulo es de  $108.2^\circ$ , que es mayor al observado en el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$  ( $81^\circ$ ), pero es muy semejante al observado en  $\{[\text{Ni}_2(\mathbf{1})(\text{AcO})]_2\}(\text{PF}_6)$  ( $105^\circ$ )<sup>(81)</sup> (donde  $\mathbf{1}$ ) es el ligante mostrado en la Figura 2, página 7, y que es análogo a  $\text{L}^2$ , donde la única diferencia entre ellos radica en la naturaleza de los grupos carbonilo precursores: aldehídos en el caso de  $\mathbf{1}$ ) y cetonas en el caso de  $\text{L}^2$ ).

Adicionalmente, las distancias de enlace M-L observadas en  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  son muy semejantes a las informadas para el compuesto macrocíclico  $\{[\text{Ni}_2(\mathbf{1})(\text{AcO})]_2\}(\text{PF}_6)$ <sup>(81)</sup>. En ambos casos las seis distancias de enlace M-L están en el intervalo 2.10-2.02 Å, por lo que la geometría en los iones Ni(II)

puede considerarse como octaédrica regular, mientras que en el compuesto de cobre  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$  se observan cuatro enlaces M-L alrededor de 1.95 Å y un enlace apical alrededor de 2.17 lo que refleja claramente la distorsión tetragonal que se observa frecuentemente en compuestos de Cu(II).

Por otra parte, la distancia intermetálica en  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$ , 2.901(2) Å, es muy semejante a la observada en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ , 2.94 Å, y menor a la reportada para  $[(\text{Ni}_2(1)(\text{AcO}))_2](\text{PF}_6)^{(81)}$  (3.02 Å).

En la Figura 61 se presenta un detalle del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  así como los datos mas relevantes del mismo.

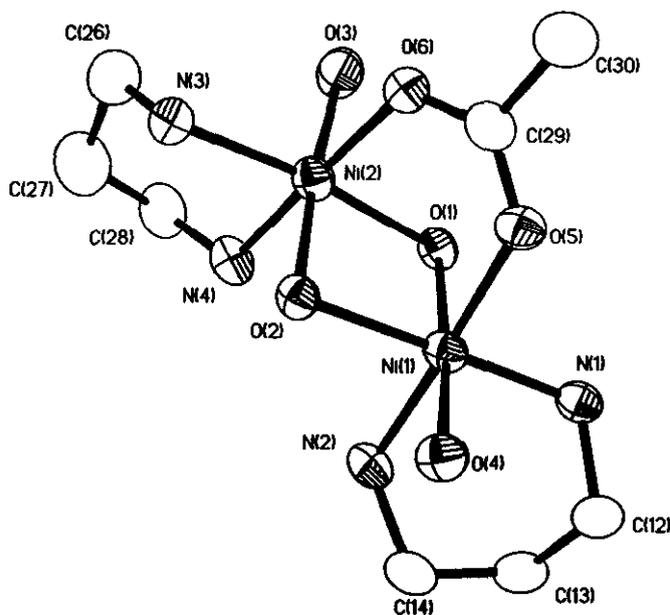


Figura 61.- Detalle del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$ .

	d (Å)		Ángulo (°)		Ángulo (°)
Ni(1)-Ni(2)	2.901(2)	O(1)-Ni(1)-O(2)	88.4(2)	O(1)-Ni(2)-O(2)	88.8(2)
		O(1)-Ni(1)-O(4)	174.2(2)	O(1)-Ni(2)-O(3)	85.8(2)
Ni(1)-N(1)	2.011(5)	O(1)-Ni(1)-N(1)	88.2(2)	O(1)-Ni(2)-N(3)	173.1(2)
Ni(1)-N(2)	2.103(5)	O(1)-Ni(1)-N(2)	93.4(2)	O(1)-Ni(2)-N(4)	87.3(2)
Ni(1)-O(1)	2.059(4)	O(1)-Ni(1)-O(5)	88.2(2)	O(1)-Ni(2)-O(6)	89.9(2)
Ni(1)-O(2)	2.040(4)	O(2)-Ni(1)-N(1)	174.6(2)	O(2)-Ni(2)-N(3)	87.6(2)
Ni(1)-O(4)	2.028(4)	O(2)-Ni(1)-O(4)	86.0(2)	O(2)-Ni(2)-O(3)	174.3(2)
Ni(1)-O(5)	2.065(4)	O(2)-Ni(1)-N(2)	88.3(2)	O(2)-Ni(2)-N(4)	91.1(2)
		O(2)-Ni(1)-O(5)	89.0(2)	O(2)-Ni(2)-O(6)	88.9(2)
Ni(2)-N(3)	2.009(5)	N(1)-Ni(1)-O(4)	97.5(2)	N(3)-Ni(2)-O(3)	97.9(2)
Ni(2)-N(4)	2.098(5)	N(1)-Ni(1)-N(2)	87.7(2)	N(3)-Ni(2)-N(4)	86.8(2)
Ni(2)-O(1)	2.045(4)	N(1)-Ni(1)-O(5)	95.1(2)	N(3)-Ni(2)-O(6)	96.0(2)
Ni(2)-O(2)	2.039(4)	O(4)-Ni(1)-N(2)	88.1(2)	O(3)-Ni(2)-N(4)	90.8(2)
Ni(2)-O(3)	2.048(4)	O(4)-Ni(1)-O(5)	90.1(2)	O(3)-Ni(2)-O(6)	89.1(2)
Ni(2)-O(6)	2.072(4)	N(2)-Ni(1)-O(5)	172.8(2)	N(4)-Ni(2)-O(6)	177.2(2)
		Ni(1)-O(1)-Ni(2)	89.9(2)	Ni(1)-O(2)-Ni(2)	90.7(2)

Figura 61.- (Continuación) Datos estructurales del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$ .

Como puede notarse de la figura anterior ambos iones Ni(II) exhiben coordinación octaédrica, en la que un ion acetato se comporta como ligante bidentado puente completando la esfera de coordinación.

Al comparar las distancias M-L observadas en  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  (ca. 2.05 Å) con las presentadas anteriormente para  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  (ca. 1.85 Å), claramente estas últimas son mucho menores. Hay dos factores que favorecen el incremento en la distancia Ni-L, en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  en comparación con  $[\text{Ni}_2\text{L}^1]^{2+}$ : El primero es el aumento en los grados de libertad en el ligante  $\text{L}^{2''}$  en comparación con  $\text{L}^1$ , pues debido a que  $\text{L}^{2''}$  no es un ligante macrocíclico, no existe una cavidad con requerimientos espaciales específicos predeterminados, a diferencia de lo que ocurre en el caso de  $\text{L}^1$ , por lo que la distancia M-L en  $[\text{Ni}_2\text{L}^1]^{2+}$  está impuesta por la cavidad macrocíclica, mientras que en  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  esto no ocurre. El segundo factor que favorece el incremento en la distancia M-L es el aumento en el número de coordinación: Se ha observado que los compuestos tetracoordinados de Ni(II) presentan distancias de enlace menores a los equivalentes octaédricos<sup>(94)</sup>, esto en general se entiende como resultado de una menor repulsión entre los ligantes lo cual permite a los

ligantes acercarse más al ion metálico. Una explicación más formal a este hecho sólo puede provenir del análisis de los orbitales moleculares del complejo. De forma cualitativa, este hecho puede explicarse de la siguiente manera:

Para un compuesto octaédrico con configuración  $d^8$ , los orbitales  $e_g^*$  se encuentran semiocupados. Al disminuir el número de coordinación, ( $O_h \rightarrow D_{4h}$ ), los orbitales  $e_g$  pierden la degeneración:  $e_g^* \rightarrow A_{1g}(dz^2) + B_{1g}(x^2-y^2)$ . El último orbital ocupado en un compuesto cuadrado con una configuración  $d^8$ , el orbital  $A_{1g}$ , tiene un carácter no enlazante, por lo que a diferencia del caso octaédrico, en el que los orbitales antienlazantes se encuentran parcialmente ocupados, en los compuestos cuadrados no lo están, esto conduce al incremento en el orden de enlace, con la consecuente disminución de la distancia M-L.

De hecho, para el ión Cu(II) en un entorno cuadrado, el orbital  $B_{1g}$ , (de naturaleza antienlazante), se encuentra semiocupado, por lo que el orden de enlace en Cu(II) será necesariamente menor que en Ni(II). Esto es consistente con las distancias de enlace observadas en  $[Ni_2L^1](PF_6)_2$  y  $[Cu_2L^1](PF_6)_2$ , donde en este último las distancias M-L son en promedio 0.04 Å mayores a las observadas en el compuesto de Ni(II).

### 3.4.3 Compuestos de Zn(II)

Como se mencionó con anterioridad, el compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$  se obtuvo originalmente como subproducto en el intento por obtener un compuesto heterobimetálico Ru-Zn con el ligante macrocíclico  $L^1$ . Sin embargo este compuesto puede prepararse convenientemente tanto a partir de la síntesis directa por hormado, como empleando el precursor macrocíclico  $L^1$ .

Este compuesto es muy insoluble, por lo que si se obtiene a partir de  $ZnCl_2$ , el producto precipita inmediatamente del seno de la reacción, sin embargo, como se mencionó anteriormente, en presencia de  $PF_6^-$  es posible el intercambio aniónico, con lo que se obtiene un producto soluble en disolventes tales como DMSO, MeOH, MeCN o  $MeNO_2$ . No obstante la síntesis de  $[Zn_2L^1](PF_6)_2$  es más conveniente si se efectúa a partir de  $Zn(AcO)_2$ , seguida de la adición de  $NH_4PF_6$ . El espectro de RMN de  $^1H$  de este derivado soluble se presenta en la Figura 62.



En la figura anterior llama la atención la presencia de dos señales atribuidas tanto a los grupos metilénicos ( $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$ ) (marcados como **d** en la Figura 62), como a los grupos metílicos ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ) (marcados como **c** en la misma figura). Si bien la presencia de dos señales para los grupos metilénicos podría explicarse por la no equivalencia de los protones axiales y ecuatoriales, esto no explica las dos señales observadas para los protones metílicos (**c**).

La presencia de una sola señal en la región de protones aromáticos y la proporción entre la integral de éstos protones con la de los grupos metilénicos y metílicos indica que todos los grupos carbonilo están involucrados en la formación de una base de Schiff. De no ser así se observaría un espectro semejante al del precursor macrocíclico mostrado anteriormente en la Figura 35, (página 52). Por otra parte la presencia de un solo ion  $\text{Zn}(\text{II})$  en la cavidad macrocíclica también se descarta pues el compuesto resultante sería neutro, lo que se contrapone con los datos de conductancia para este compuesto, (*vide infra*).

Una forma de explicar el espectro observado es si la molécula ha perdido uno de los ejes  $\text{C}_2$  ilustrados en la Figura 63A.

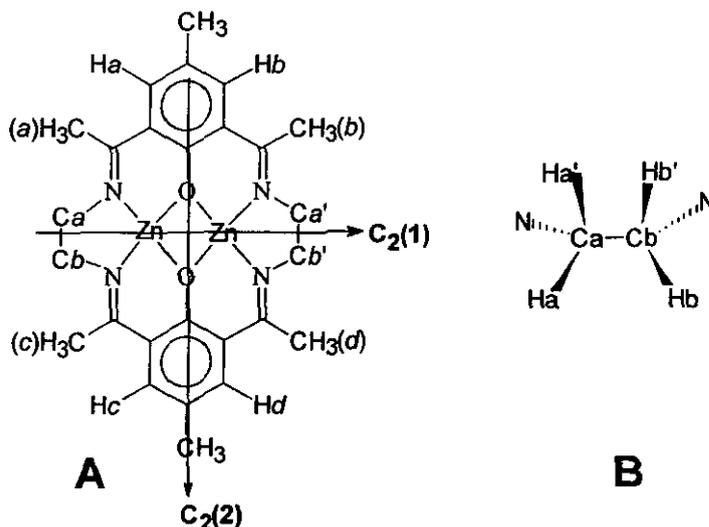


Figura 63

La pérdida del eje  $C_2(1)$  tendría como consecuencia que los grupos metilénicos presentarían un patrón de acoplamiento complejo debido a la no equivalencia de los protones Ha y Hb mostrados en la Figura 63B, lo cual no se observa en el espectro de la Figura 62, pues las dos señales que se atribuyen a los grupos metileno aparecen como singuletes. Sin embargo la pérdida del eje de simetría  $C_2(2)$  mostrado en la Figura 63A, explicaría la presencia de tan sólo dos señales sencillas para estos grupos pues Ca es equivalente a Cb, pero Ca y Cb no son equivalentes con Ca' y Cb'. Adicionalmente, la pérdida del eje  $C_2(2)$  conduce a que los grupos  $CH_3(a)$  y  $CH_3(c)$  sean equivalentes entre sí pero no equivalentes con  $CH_3(b)$  y (d).

Por otro lado, debido a que sólo se observa una señal en la zona de protones aromáticos sugiere que la pérdida de simetría en la molécula debe ser atribuible al ion  $Zn(II)$  pues si bien la pérdida del eje  $C_2(2)$  de la Figura 63, implica que debían observarse dos señales para estos protones (Ha,Hc) y (Hb,Hd), este conjunto de protones se encuentra a cinco enlaces de distancia del ion metálico, mientras que los grupos  $-CH_3$  discutidos con anterioridad se encuentran a cuatro enlaces de distancia. Lo anterior es consistente con la diferencia en el desplazamiento químico observado entre los grupos de protones que debían ser equivalentes: el valor de  $\Delta\delta$  entre las señales d y d' (véase Figura 62) es de 0.358 ppm mientras que el  $\Delta\delta$  para las señales c y c' es de 0.215 ppm. Así, mientras los protones c y c' están a cuatro enlaces del ion metálico, d y d' están a sólo tres, lo que en principio explicaría que estos últimos sean más sensibles a diferencias electrónicas originadas en el ion metálico.

El valor de la conductancia molar observada en  $MeNO_2$  para este derivado soluble es ligeramente mayor al esperado para un electrolito 2:1:  $230 \text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ , lo cual puede explicarse por impurezas de  $NH_4PF_6$ , que incrementan la conductividad de la disolución por encima del valor esperado. (el valor de conductancia molar esperado para un electrolito 2:1 en este disolvente está en el intervalo  $150-180 \text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ )<sup>(95a)</sup>.

La presencia de  $NH_4PF_6$  se advierte por la aparición de una señal ancha en el espectro de RMN de  $^1H$  a 16.1 ppm (que integra para 1.5 protones). Estas impurezas de  $NH_4PF_6$ , provocan que no pueda excluirse la posibilidad de que un

anión se encuentre coordinado a uno de los centros metálicos, lo cual explicaría la asimetría en el espectro de resonancia, sin embargo, el espectro mostrado en la Figura 62 corresponde a una muestra preparada a partir de  $Zn(AcO)_2$ , por lo que la presencia de un anión  $AcO^-$  sería evidente en el espectro de la Figura 62.

Lo anterior conduce a que, para explicar la asimetría que el espectro de resonancia sugiere, sea necesario considerar la interacción del catión complejo con el disolvente.

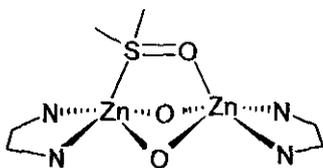


Figura 64

De acuerdo a los datos estructurales observados para  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , (*vide infra*), la cavidad macrocíclica al parecer resulta muy pequeña para alojar a los iones  $Zn(II)$  en el plano de la cavidad, por lo que existe la posibilidad de que en el compuesto  $[Zn_2L^1](PF_6)_2$ , ambos iones  $Zn(II)$  se encuentren desplazados del plano  $N_2O_2$  en configuración *syn*. Debido a la proximidad de ambos iones metálicos, es factible que una molécula de DMSO se encuentre coordinada a ambos iones, según se ilustra en la Figura 64.

Otra posibilidad es que en esta molécula, cada uno de los iones  $Zn(II)$  interactúen con un distinto número de moléculas de disolvente. Si bien no existe aparentemente ninguna razón para que esto suceda, la existencia de asimetría provocada por disolvente coordinado se ha observado, en estado sólido, en compuestos de  $Ni(II)$  <sup>(85,86)</sup>, en los que la cavidad macrocíclica ofrece un entorno idéntico para ambos iones y sin embargo el disolvente no se coordina a ambos los iones metálicos, (véase Figura 26, página 41).

En relación a la estructura cristalina del compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , a continuación se presentan los datos cristalográficos más relevantes de esta molécula, ahora modificados por la asignación correcta del ion metálico. En la Figura 65 se presenta la representación ORTEP de la molécula.

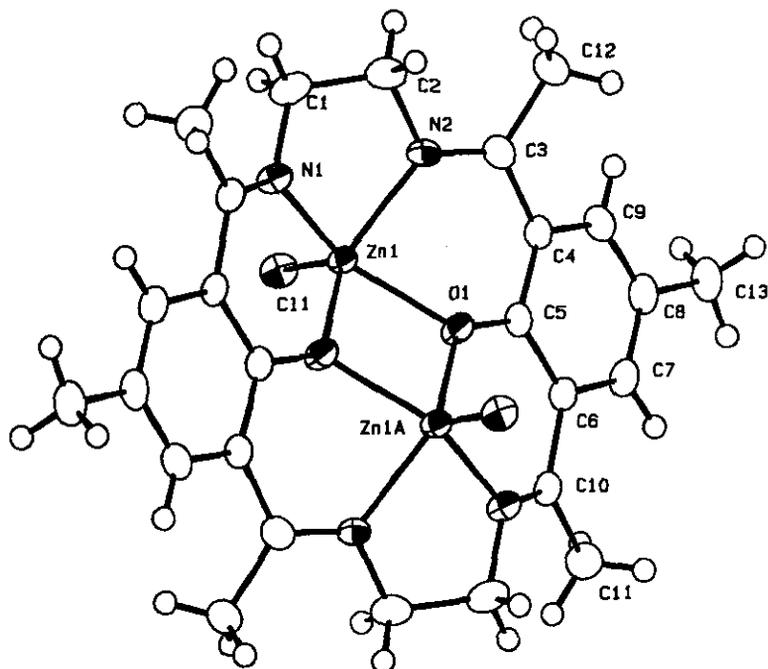


Figura 65.- Representación ORTEP del compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$ .

<b>Dimensiones de la celda Unitaria:</b>	$a = 7.352(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90$
	$b = 17.660(9) \text{ \AA}$	$\beta = 104.74(2)$
	$c = 9.967(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90$
<b>Indices finales de R [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0309$	
<b>Max. y min. residuales</b>	$0.97 \text{ y } -0.50 \text{ e\AA}^{-3}$	

Comparando estos datos con los obtenidos cuando el metal fue asignado como Ru, se observa que el valor de R mejora notablemente, (de 0.060 a 0.030). Adicionalmente, el máximo de densidad electrónica residual también disminuye.

En la Figura 66 se presenta un detalle del centro de coordinación así como los datos más relevantes del mismo.

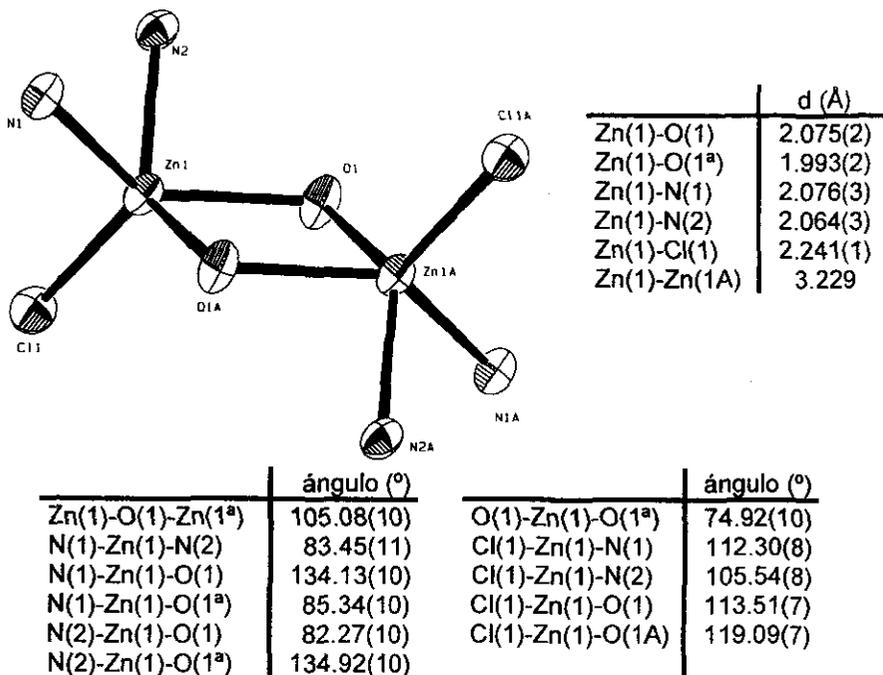


Figura 66.- Detalle del centro de coordinación del compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$ .

Como puede notarse de los datos anteriores, las distancias de enlace en este compuesto son mayores a las observadas en los compuestos análogos de Ni(II) y Cu(II), esto claramente se debe a que en el Zn(II) se sitúa por encima de la cavidad  $N_2O_2$ , por esto, las distancias M-L no son impuestas por el ligante como es el caso de los iones  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  que se sitúan en la cavidad macrocíclica. A diferencia de lo que ocurre con níquel y cobre, todas las distancias Zn-L están en el intervalo esperado para este ion metálico<sup>(94)</sup>.

Debido a que el ion Zn(II) no presenta energía de estabilización de campo cristalino, no hay una razón energética que favorezca la coordinación de este ion al plano de la cavidad, que al parecer es demasiado pequeña para alojarlo, por lo que el Zn(II) prefiere coordinarse por encima de esta. Con esto, la geometría alrededor del ion Zn(II) puede considerarse como pirámide cuadrada, en la que el centro metálico presenta desplazamiento apical. En este caso la distancia del ion metálico al plano de mínimos cuadrados  $N_2O_2$  es de 0.79 Å. Cabe mencionar que

los dos planos  $N_2O_2$  contenidos en la cavidad macrocíclica son coplanares.

Un compuesto muy semejante:  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , (donde  $L^1$  es el precursor macrocíclico que se obtiene de la condensación (2+1) de 2,6-diacetil-4-metil-fenol y etilendiamina), fue obtenido también como subproducto en el intento por obtener macrociclos de rutenio. Este compuesto es menos insoluble que el análogo macrocíclico  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , lo que permitió recristalizarlo convenientemente de MeOH, de tal forma que fue posible obtener un producto cristalino adecuado para la difracción de rayos X de monocristal.

A continuación se presentan los datos de la celda unitaria, así como la representación ORTEP de la molécula (Figura 67).

<b>Celda Unitaria:</b>	$a = 8.740(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0$
	$b = 16.288(2) \text{ \AA}$	$\beta = 100.19(1)$
	$c = 18.537(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0$

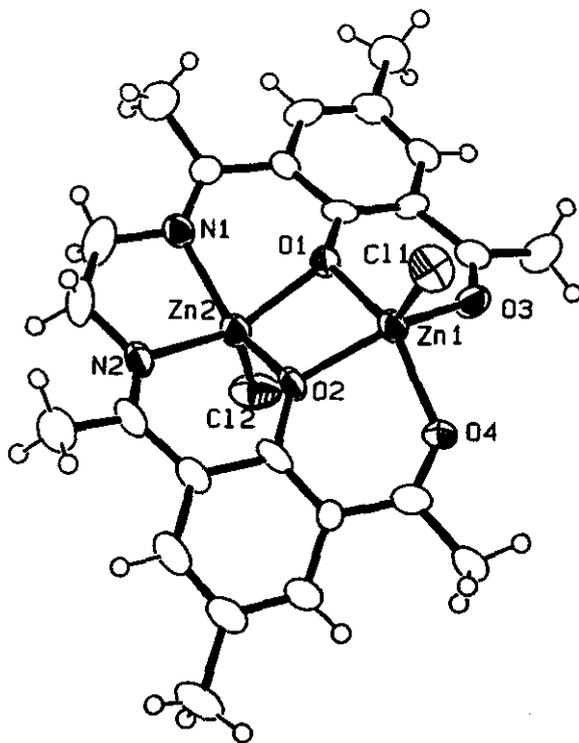


Figura 67.- Representación ORTEP de la molécula  $[Zn_2L^1Cl_2]$ .

Dada la asimetría del ligante, la molécula pierde el centro de inversión por lo que hay dos clases de iones  $Zn^{2+}$ . El ligante en este caso ofrece dos entornos de coordinación distintos:  $N_2O_2$  y  $O_4$ . Puesto que el ligante abierto tiene mayor flexibilidad que el análogo macrocíclico, la molécula puede doblarse ligeramente, lo anterior puede apreciarse en la Figura 68 en donde se presenta una comparación entre ambos sistemas.

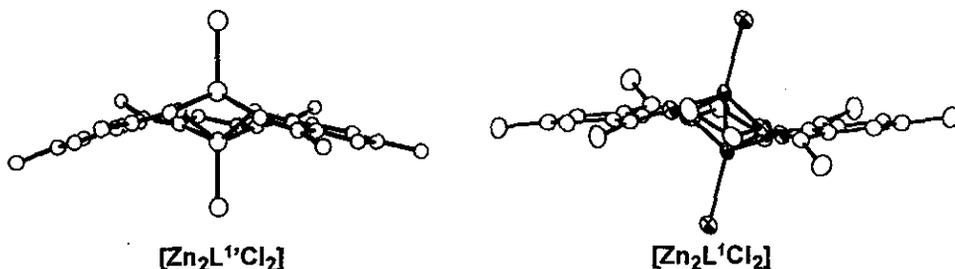


Figura 68.- Comparación entre las estructuras de  $[Zn_2L^1Cl_2]$  y  $[Zn_2L^1Cl_2]$

En la Figura 69 se presenta un detalle del centro de coordinación del compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , así como los datos más relevantes del mismo.

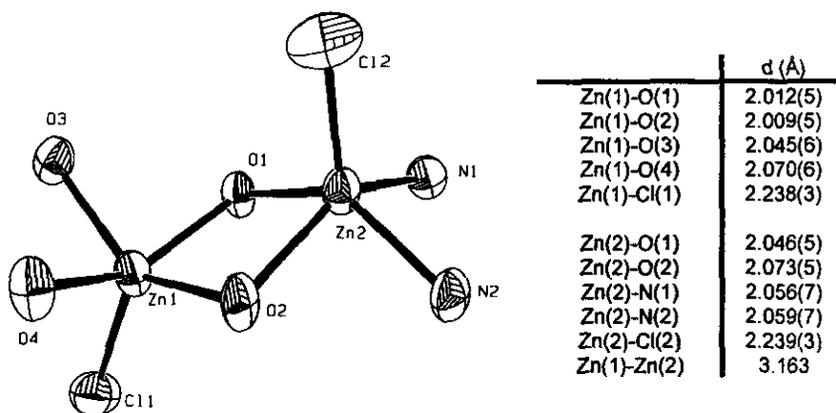


Figura 69.- Datos estructurales y detalle del centro de coordinación del compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$

	Ángulos (°)		ángulos (°)
Zn(1)-O(1)-Zn(2)	102.41(23)	Zn(1)-O(2)-Zn(2)	101.59(25)
O(1)-Zn(1)-O(2)	77.88(22)	O(1)-Zn(2)-O(2)	75.69(20)
O(1)-Zn(1)-O(3)	84.24(22)	O(1)-Zn(2)-N(1)	84.72(24)
O(1)-Zn(1)-O(4)	141.44(24)	O(1)-Zn(2)-N(2)	134.67(27)
O(2)-Zn(1)-O(3)	137.54(25)	O(2)-Zn(2)-N(1)	136.50(26)
O(2)-Zn(1)-O(4)	83.81(22)	O(2)-Zn(2)-N(2)	83.82(25)
O(3)-Zn(1)-O(4)	86.96(23)	N(1)-Zn(2)-N(2)	83.15(29)
Cl(1)-Zn(1)-O(1)	115.30(18)	Cl(2)-Zn(2)-O(1)	107.88(19)
Cl(1)-Zn(1)-O(2)	115.17(19)	Cl(2)-Zn(2)-O(2)	109.34(19)
Cl(1)-Zn(1)-O(3)	107.29(18)	Cl(2)-Zn(2)-N(1)	113.57(22)
Cl(1)-Zn(1)-O(4)	103.17(19)	Cl(2)-Zn(2)-N(2)	117.02(22)

Figura 69.- (continuación) Datos estructurales del compuesto  $[Zn_2L^1Cl_2]$

De la misma forma que en  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , en este caso el metal presenta una geometría que puede considerarse como pirámide de base cuadrada, en la que el ion metálico presenta un importante desplazamiento apical. En ambos iones, Zn(1) y Zn(2), este desplazamiento es de 0.78 Å por encima del plano  $O_4$  y  $N_2O_2$  respectivamente. Cabe mencionar que tanto en  $[Zn_2L^1Cl_2]$  como en  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , la geometría alrededor del centro metálico podría considerarse como intermedia entre pirámide cuadrada y bipirámide trigonal, de hecho dada la ausencia de energía de estabilización de campo cristalino, no es sorprendente que el ion metálico muestre geometrías altamente distorsionadas.

De los datos mostrados en la figura anterior, puede notarse que las distancias de enlace observadas en el compuesto con el ligante de cadena abierta, son muy semejantes a las del análogo macrocíclico. En ambos casos las distancias Zn-L y Zn-Cl están alrededor de 2.0 y 2.2 Å respectivamente.

La gran similitud en ambas estructuras se debe principalmente a que el ligante  $L^1$ , a pesar de ser un ligante no macrocíclico, es lo suficientemente rígido, para que una vez que el primer ion metálico se coordine al entorno  $N_2O_2$ , esto predetermine la estructura del sitio  $O_4$ , que de hecho presenta básicamente la misma estructura que en el ligante macrocíclico  $L^1$ . Una de las pequeñas diferencias que existen entre el compuesto macrocíclico y el de cadena abierta, es que en este último, el plano  $O_4$  no es coplanar al  $N_2O_2$ , formando un ángulo de 166.9°, mientras que en el ligante de macrocíclico, como se mencionó con

anterioridad, ambos planos  $N_2O_2$  son coplanares. Esto puede apreciarse en la Figura 70.

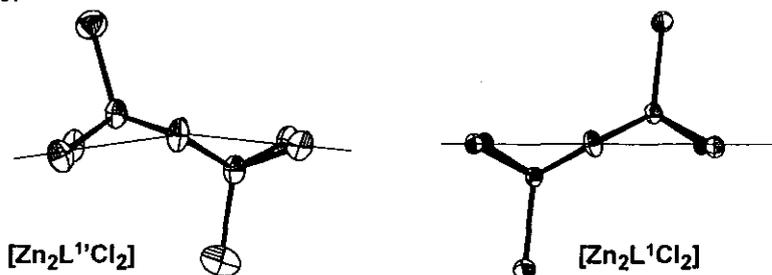
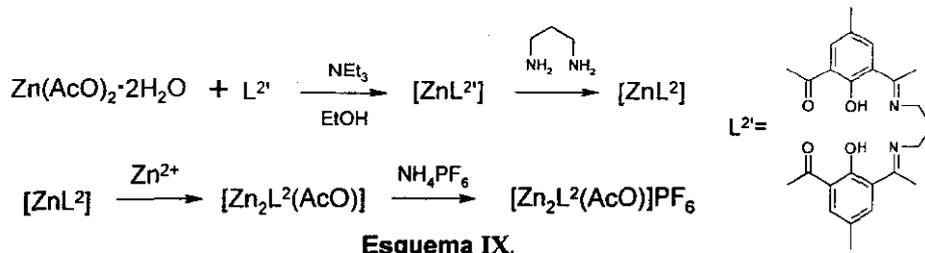


Figura 70

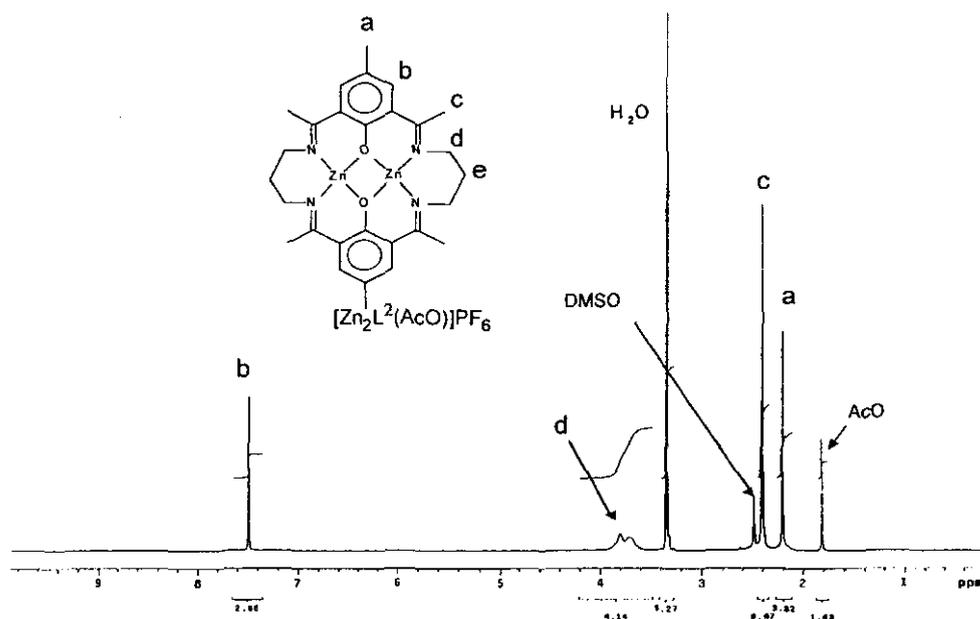
A fin de obtener el compuesto macrocíclico de Zn en donde la diamina puente presenta un grupo metileno adicional, el método que produjo los mejores resultados es partiendo del ligante precursor macrocíclico. El procedimiento se ilustra en el esquema IX:



Esquema IX.

La presencia tanto de  $\text{PF}_6^-$  como del grupo acetato en el producto amarillo así obtenido se infiere del espectro de infrarrojo pues este presenta tanto las bandas características anión  $\text{PF}_6^-$  ( 840 y 560  $\text{cm}^{-1}$ ), como absorciones múltiples en la región de 1620  $\text{cm}^{-1}$ , debidas tanto a la formación de la base de Schiff como a la presencia de grupos acetato coordinados. La conductancia equivalente observada en nitrometano para este compuesto es de 78  $\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$ , lo que corresponde a un electrolito 1:1 e indica que el ion acetato se encuentra coordinado a uno o a ambos iones metálicos.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón y la asignación de las señales observadas para este compuesto se presenta en la Figura 71.



**Figura 71.-** Espectro de RMN de  $^1H$  en  $CDCl_3$  del compuesto  $[Zn_2L^2(AcO)]PF_6$

Como puede observarse en la figura anterior, en este caso los protones metílicos tanto del anillo aromático como los asociados a la base de Schiff (a y c en la figura anterior), aparecen como un singulete, sin embargo los protones metilénicos (d), aparecen como dos señales anchas poco definidas.

La presencia de una señal sencilla en 1.8 ppm, así como la integral de la misma es consistente con la presencia de sólo un ion acetato en la molécula. El valor de las integrales de las señales observadas es consistente con la formación del compuesto macrocíclico, en particular la presencia de una sola señal para los protones aromáticos (b) y la relación de la integral  $d/b = 2.07$  indica que la ciclización se ha llevado a cabo.

Destaca la ausencia de la señal debida al grupo metileno puente ( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ) (e), sin embargo esta puede explicarse tomando en cuenta que las señales atribuibles a los protones metilénicos ( $N-CH_2-CH_2-CH_2-N$ ) (d), aparecen anchas y poco definidas, esto implica que existe un complicado patrón de acoplamiento entre estos protones con el grupo metileno central, por lo que es de esperarse que la señal de este grupo (e), sea aún más ancha y menos definida que las observadas

para d.

Como se mencionó anteriormente, el valor de conductancia molar observada en este compuesto indica la presencia de un ion acetato en la esfera de coordinación de uno o ambos iones metálicos, y dada la presencia de una sola señal tanto para los grupos metílicos del residuo acetilo (c en la figura 71), como para los protones aromáticos (b en la figura 71) puede inferirse que el entorno electrónico de ambos iones debe ser muy semejante, lo que sugiere que el ion acetato está coordinado a ambos centros metálicos de forma análoga a lo observado en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ .

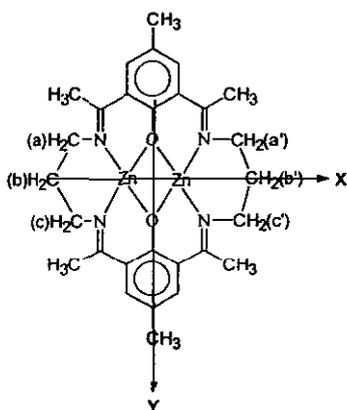


Figura 72

$\text{CH}_2(\text{a}')$  esto explicaría las dos señales observadas para estos grupos en el espectro de resonancia, sin embargo un examen más cuidadoso revela la presencia de dos planos de reflexión en la molécula:  $\sigma(\text{xz})$  y  $\sigma(\text{yz})$ . La reflexión sobre estos planos de simetría hace que todos los grupos metílicos sean equivalentes.

Puesto que el ion metálico se encuentra formando parte de un anillo de seis miembros, existe la posibilidad de que las dos señales observadas para los protones metílicos sean debido a equilibrios conformacionales tipo silla-bote.

Es bien conocido que en sistemas hidrocarbonados completamente saturados, este equilibrio es lo suficientemente rápido a temperatura ambiente, para que no pueda observarse en el espectro de resonancia, sin embargo en el presente metalociclo es de esperarse que las barreras energéticas entre los confómeros

Es de esperarse que dada la coordinación del ion acetato, la simetría del sistema resultante sea menor, lo que en principio explicaría la no equivalencia de los protones metílicos. De acuerdo a la Figura 72, la coordinación del ion acetato debe ocurrir sobre el eje Z (perpendicular al plano de la molécula).

La coordinación de este ion conduce a la pérdida de los ejes de simetría  $\text{C}_2(\text{x})$  y  $\text{C}_2(\text{y})$ , pero se conserva  $\text{C}_2(\text{z})$ . La rotación alrededor de este eje genera dos conjuntos no equivalentes de grupos metileno  $\{\text{CH}_2(\text{a}), \text{CH}_2(\text{c}')\}$  y  $\{\text{CH}_2(\text{b}),$

sean mayores a las que se observan en los sistemas derivados de ciclohexano, pues por ejemplo, para que el ciclo de seis miembros adquiera una conformación de "bote torcido" implica modificar no sólo la configuración del anillo sino la del sistema macrocíclico en su totalidad.

Si las dos señales observadas alrededor de 3.8 ppm en el espectro de la Figura 71 son generados por la no equivalencia de los protones axiales y ecuatoriales en un anillo de seis miembros, claramente estas señales están a punto de coalescer, por lo que sólo un estudio de resonancia a temperatura variable puede corroborar esta hipótesis.

La recristalización de  $[Zn_2L^2(AcO)]PF_6$  en MeOH, produjo un monocristal de la calidad adecuada para llevar a cabo la difracción de rayos X. Los resultados obtenidos de la difracción concuerdan con la configuración propuesta a partir de los datos de resonancia magnética nuclear. En la Figura 73 se presentan los datos de la celda unitaria, así como la representación ORTEP del catión complejo  $[Zn_2L^2(AcO)]^+$ .

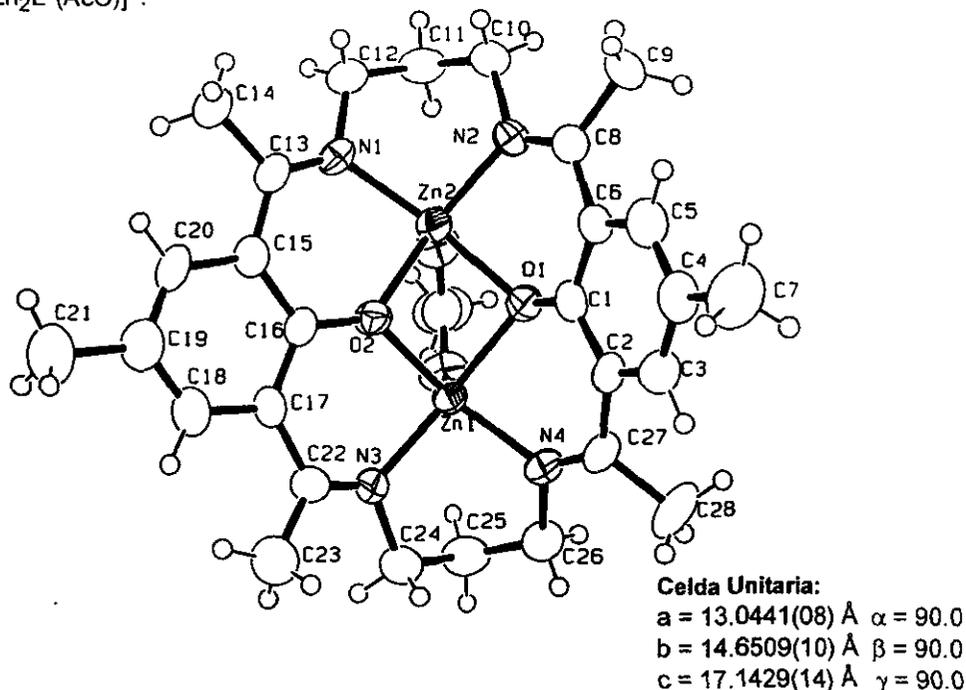


Figura 73.- Rrepresentación ORTEP del catión complejo  $[Zn_2L^2(AcO)]^+$ .

Como puede observarse en la figura anterior esta estructura es muy semejante a presentada anteriormente para  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ . En ambos casos el macrociclo presenta una conformación angular, con los grupos propileno en configuración *syn-exo*. Esto puede apreciarse más claramente en la Figura 74.

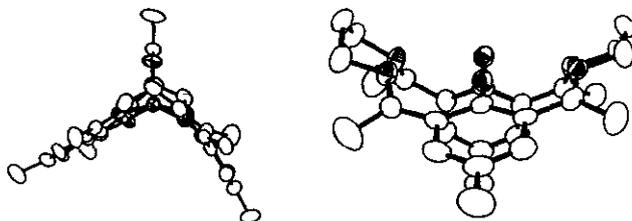
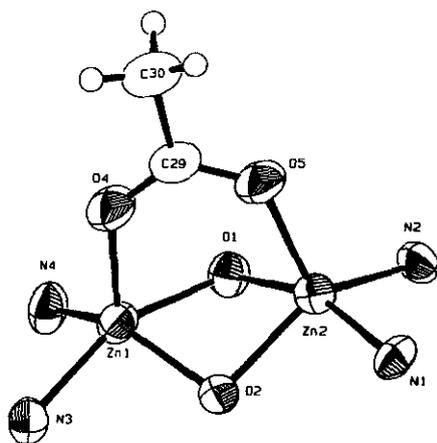


Figura 74.- Vista lateral del catión complejo  $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{AcO})]^+$ .

En este caso el ángulo formado por los anillos aromáticos es de  $84.73^\circ$ , que es muy semejante al observado en el compuesto de  $\text{Cu}(\text{II})$ :  $81.3$  y  $82.7^\circ$  (véase Figura 52, página 71). En la Figura 75 se presenta un detalle del centro de coordinación del compuesto  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{PF}_6)$  y los datos más relevantes del mismo.



	d (Å)
Zn(2)-O(1)	2.081(5)
Zn(2)-O(2)	2.014(5)
Zn(2)-N(1)	2.045(6)
Zn(2)-N(2)	2.036(6)
Zn(2)-O(5)	2.016(5)
Zn(1)-O(1)	2.069(5)
Zn(1)-O(2)	2.016(5)
Zn(1)-N(3)	2.043(6)
Zn(1)-N(4)	2.042(6)
Zn(1)-O(4)	1.979(5)
Zn(1)-Zn(2)	2.938(1)

	ángulo (°)
O(1)-Zn(2)-O(2)	79.55(20)
O(1)-Zn(2)-N(1)	160.85(24)
O(1)-Zn(2)-N(2)	85.26(22)
N(1)-Zn(2)-O(2)	88.12(24)

	ángulo (°)
O(1)-Zn(1)-O(2)	79.77(20)
O(1)-Zn(1)-N(3)	154.55(24)
O(1)-Zn(1)-N(4)	84.62(23)
O(2)-Zn(1)-N(3)	87.99(22)

Figura 75.- Detalle del centro de coordinación y datos estructurales del catión complejo  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ .

	ángulo (°)		ángulo (°)
N(1)-Zn(2)-N(2)	95.04(23)	O(2)-Zn(1)-N(4)	142.64(28)
N(2)-Zn(2)-O(2)	139.67(26)	N(3)-Zn(1)-N(4)	92.06(25)
O(5)-Zn(2)-O(1)	91.29(23)	O(4)-Zn(1)-O(1)	93.43(25)
O(5)-Zn(2)-O(2)	103.53(24)	O(4)-Zn(1)-O(2)	102.77(24)
O(5)-Zn(2)-N(1)	105.91(27)	O(4)-Zn(1)-N(3)	111.09(28)
O(5)-Zn(2)-N(2)	114.02(28)	O(4)-Zn(1)-N(4)	111.91(29)
Zn(1)-O(1)-Zn(2)	90.15(20)	Zn(1)-O(2)-Zn(2)	93.62(21)

**Figura 75.-** (continuación) Datos estructurales del catión complejo  $[Zn_2L^2(AcO)]^+$ .

Las distancias Zn-L en este compuesto son muy semejantes a las observadas en  $[Zn_2L^1Cl_2]$  y  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , en todos los casos la distancia M-L es muy cercana a 2.0 Å. Sin embargo en este caso, si bien la geometría del ion metálico también puede ser descrita como pirámide cuadrada, el desplazamiento apical del ion central del plano  $N_2O_2$  es mucho menor, 0.5 Å, en comparación al observado tanto en  $[Zn_2L^1Cl_2]$  (0.79Å) como en  $[Zn_2L^1Cl_2]$  (0.78Å). Esto es consistente con la proposición de que la cavidad tanto del macrociclo  $L^1$  como del ligante de cadena abierta  $L^1$ , resultan demasiado pequeñas para alojar al ion Zn(II), pues cuando el tamaño de la cavidad se incrementa ligeramente como resultado de la presencia de un grupo metileno más, el ion Zn(II) se incorpora mejor a la cavidad macrocíclica.

El desplazamiento del plano  $N_2O_2$  observado en el ion Zn(II) (0.5 Å) en  $[Zn_2L_2(AcO)]^+$ , es ligeramente mayor al observado en compuesto análogo de cobre  $[Cu_2L_2(AcO)]^+$  (0.27 Å), y como es de esperarse, en este último las distancias de enlace son menores que las observadas en  $Zn^{2+}$ , lo que le permite acomodarse mejor en la cavidad macrocíclica.

### 3.5 Síntesis de Compuestos Homobimetálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con Ligantes Macrocíclicos Donadores $N_4S_2$ ( $L^3$ y $L^4$ ).

Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, el primer compuesto macrocíclico tipo Robson en el cual el grupo -OH de la cavidad macrocíclica ha sido sustituido por -SH, fue descrito por Schröder y Atkins<sup>(81)</sup>, quienes a partir de la síntesis por hormado de 2,6-diformiltiofenol y propilendiamina alrededor de Ni(II), obtuvieron el compuesto  $[Ni_2L^3](PF_6)_2 \cdot 2DMF$ .

A fin de obtener el compuesto análogo de Cu(II) se intentó realizar la síntesis por hormado, empleando diversas condiciones de reacción (empleando disolventes como THF, MeOH, EtOH y MeCN bajo atmósfera inerte y en condiciones aeróbicas), sin embargo en todos los casos se obtienen productos muy insolubles, cuyo espectro de masas ( $FAB^+$ ), no presenta señales. Es muy probable que estos productos sean de naturaleza polimérica, pues la presencia de iones Cu(II) puede favorecer la formación de enlaces disulfuro con la concomitante reducción a Cu(I).

Tomando en cuenta lo anterior, se consideró que, una ruta alternativa para obtener el compuesto de cobre era a partir de la transmetalación de un compuesto precursor, cuyo ion metálico fuese lo suficientemente lábil para permitir la reacción de intercambio y adicionalmente éste debía ser inerte ante la reducción, a fin de evitar la formación de enlaces S-S.

Un buen candidato para este propósito es el ion Zn(II) que además de cumplir ambos requisitos, debido a la ausencia de energía de estabilización de campo cristalino, los complejos de este metal pueden adoptar más fácilmente la geometría impuesta por el ligante, favoreciendo entonces la formación del complejo.

La síntesis del compuesto de Zn(II) se llevó a cabo por el método de hormado empleando una disolución de  $Zn(AcO)_2$  en acetonitrilo en presencia de trietilamina. El compuesto se aisló por precipitación de una disolución concentrada en presencia de  $NH_4PF_6$ .

El espectro de infrarrojo del compuesto resultante, de color amarillo, muestra tanto la presencia de  $PF_6^-$ , como una banda intensa en  $1636\text{ cm}^{-1}$ , que puede atribuirse tanto al carbonilo del ion acetato como al grupo azometino de la base de Schiff. El análisis elemental de este compuesto concuerda para la siguiente composición:  $Zn_2L^3(AcO)PF_6(H_2O)_2$ , y el espectro de masas, ( $FAB^+$ ), muestra los siguientes fragmentos:  $Zn_2L^3(AcO)$ ,  $Zn_2L^3H_2O$  y  $Zn_2L^3$ .

El valor de la conductancia molar en  $MeNO_2$  para este compuesto es de  $95\text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ , lo que está en el intervalo esperado para un electrolito 1:1 en este

disolvente<sup>(95a)</sup>. Esto indica que el ion acetato se encuentra formando parte de la esfera de coordinación.

El espectro de RMN protónica y la asignación de las señales observadas en este compuesto se presenta en la Figura 76.

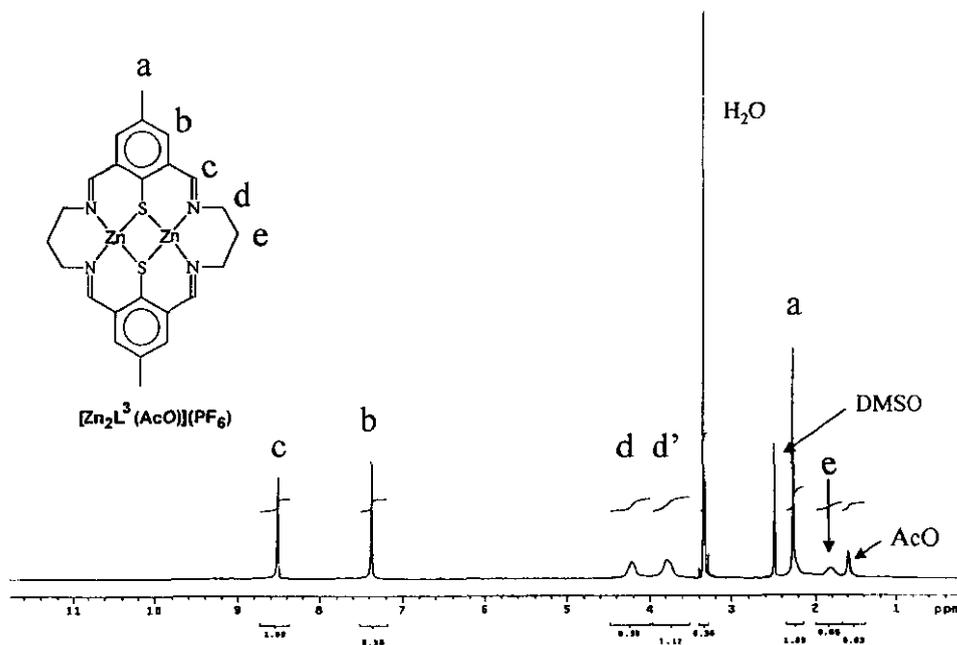


Figura 76.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto  $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{AcO})]\text{PF}_6$

Como puede notarse, el espectro mostrado en la figura anterior es muy similar al presentado anteriormente para  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$  (Figura 71, página 92).

Debido a que la síntesis del compuesto  $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{AcO})]^+$  se efectúa a partir de un 2,6-dialdehído en lugar de una dicetona, en este caso las señales debidas al residuo acetilo no se observan y en su lugar se aparece un singulete en 8.5 ppm que puede asignarse al protón azometínico de la base de Schiff ( $-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$ ).

En analogía a lo observado para  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ , en el espectro de la figura 76 es posible observar la presencia de dos señales atribuibles a los protones metilénicos. Cabe hacer mención que en este caso las señales aparecen mucho

mas separadas que en espectro de la Figura 71, que según lo propuesto para  $[Zn_2L^2(AcO)]^+$ , estas señales pueden atribuirse a los protones axiales y ecuatoriales del metalociclo de seis miembros, por lo que la mayor separación de estas señales sugiere que el sistema  $[Zn_2L^3(AcO)]^+$  es menos flexible que el análogo oxigenado  $[Zn_2L^2(AcO)]^+$ .

Por otro lado, a diferencia de los observado para  $[Zn_2L^2(AcO)]^+$ , en el presente caso, si es posible observar una señal que en principio puede atribuirse al grupo metileno central en 1.8 ppm. Si el sistema en efecto presenta la suficiente rigidez en los anillos de seis miembros como para diferenciar protones axiales de ecuatoriales en el metalociclo, también debieran observarse dos señales para los protones metilénicos marcados como e en la Figura 76.

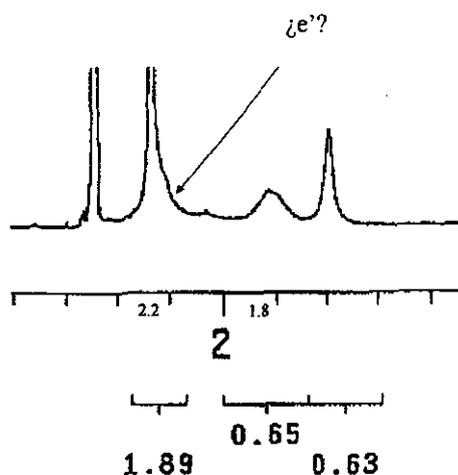


Figura 77.- Detalle del espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto  $[Zn_2L^2(AcO)]PF_6$  en la zona de campo alto.

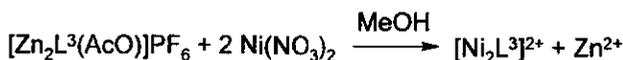
De hecho es posible observar en la base de la señal asociada a los grupos  $CH_3$  del anillo aromático un ensanchamiento posiblemente debido a la presencia de la señal faltante  $e'$ , la cual se encuentra a 0.4 ppm de la señal asignada como e. (véase Figura 77). que coincide con el valor de  $\Delta\delta$  observado para los protones metilénicos tipo d (0.44 ppm).

Basandose en la integral asignada para los protones azometínicos (1.00 para cuatro protones), la suma de las integrales de las señales en 2.2 ppm y 1.8 ppm es consistente con la presencia de dos protones ocultos bajo la señal que aparece en 2.2 ppm.

Nuevamente: un estudio de resonancia a temperatura variable permitirá reconocer si estas especulaciones son correctas.

Dada la gran similitud entre los espectros observados para  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$  (Figura 71) y  $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{AcO})]^+$  (Figura 76), es muy probable que éste último presente la configuración angular observada en estado sólido para  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$ .

Como se mencionó con anterioridad, una parte del interés por preparar el compuesto bimetalico de Zn(II) fue el emplearlo como materia prima para poder obtener por transmetalación otros compuestos cuya síntesis directa no había funcionado. Así a fin de validar el método de transmetalación, se intentó primeramente efectuarla empleando  $\text{Ni}^{2+}$ , pues este ya había sido preparado en nuestro grupo con anterioridad. De este modo se llevó a cabo la siguiente reacción:



La adición de Ni(II) provoca un inmediato cambio de color en la disolución del complejo de cinc, originalmente amarilla a un color a rojo intenso. A la disolución resultante se agregó  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  con la finalidad de favorecer la precipitación. Después de unos minutos se observa la aparición de un polvo de color rojizo.

El análisis elemental de este compuesto concuerda con la siguiente composición:  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2$ . El espectro de masas, ( $\text{FAB}^+$ ), muestra los siguientes fragmentos:  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]\text{PF}_6$ . El rendimiento de esta reacción es en promedio de 80%.

Empleando el método de difusión de vapores de  $\text{Et}_2\text{O}$  a una disolución del complejo de níquel en  $\text{MeNO}_2$ , fue posible obtener un producto cristalino con la calidad adecuada para efectuar el estudio de difracción de rayos X de monocristal.

En la Figura 78 se presenta una representación ORTEP del catión complejo y los datos de celda unitaria.

Como puede observarse en la Figura 78, el macrociclo presenta una conformación doblada, con los grupos propileno en una disposición *syn-endo*, misma que fue observada en el compuesto descrito por Schröder y Atkins<sup>(81)</sup>. Se ha sugerido<sup>(81)</sup> que esta conformación disminuye la repulsión S-S, pues de

adoptar una conformación plana la distancia S-S sería prohibitivamente corta. La distancia S-S en este compuesto es muy similar (2.81 Å) a la observada en  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{DMF}$  (2.87 Å).

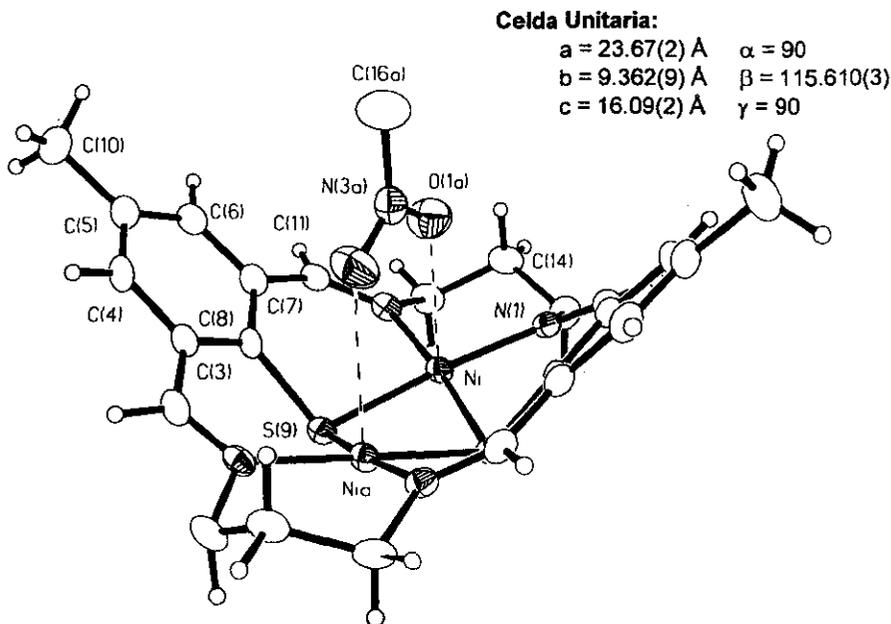


Figura 78.- Representación ORTEP del catión complejo  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+} \cdot \text{MeNO}_2$ .

De forma análoga a lo observado en el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{DMF}$ , en el caso de  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeNO}_2$ , los centros metálicos presentan interacciones apicales débiles con moléculas de disolvente. Sin embargo, en el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{DMF}$ , éstas se encuentran por encima de la molécula, mientras que en  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeNO}_2$ , el nitrometano se aloja en la cavidad molecular.

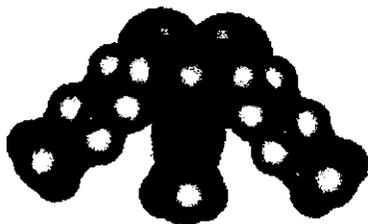


Figura 79.- Modelo de CPK del catión  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+} \cdot \text{MeNO}_2$ .

Lo anterior puede apreciarse más claramente en la Figura 79, en la que se presenta el modelo de esferas llenas. En este caso, la interacción apical con el disolvente es más distante que en el

previamente reportado; la distancia Ni-O(d) es de 2.83 Å cuando d= MeNO<sub>2</sub> en comparación con 2.64 Å cuando d= DMF.

A pesar de que la geometría alrededor del centro metálico en ambas estructuras es esencialmente plana; en la estructura que presenta MeNO<sub>2</sub>, el Ni(II) se sitúa tan sólo 0.01 Å por encima del plano N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (donde los átomos que definen este plano están a  $\pm 0.005$  Å del plano ideal), mientras que en el caso de la estructura reportada previamente, el Ni se sitúa a 0.1 Å por encima de este plano. Esta diferencia puede deberse a que en este último compuesto la interacción apical con moléculas de disolvente es mayor, de hecho la distancia de esta interacción en ambos casos es menor a la suma de los radios de van der Waals (3.1Å)<sup>(96)</sup>, Ni-O(MeNO<sub>2</sub>) = 2.83 Å, Ni-O(DMF) = 2.64 Å, por lo que es posible que la magnitud de esta interacción sea lo suficientemente fuerte para desplazar al Ni del plano N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, lo cual claramente no ocurre en el caso de la molécula que presenta interacción con MeNO<sub>2</sub>.

Por otro lado, en ambas estructuras se observa que, debido a la conformación que el macrociclo adopta, los dos sitios N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no son coplanares, presentando un ángulo de 145.07° en un caso y 144.4° en el otro<sup>(81)</sup>, lo anterior se ilustra en la Figura 80.

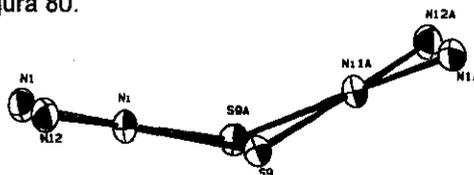


Figura 80.- Perspectiva de los planos N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> contenidos en [Ni<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup>.

En la Figura 81 se presentan los datos más relevantes alrededor del centro de coordinación así como una comparación con datos reportados<sup>(81)</sup>.

De lo anteriormente presentado es claro que en el caso de Ni(II) el método de transmetalación produjo los resultados esperados, produciendo [Ni<sub>2</sub>L<sup>3</sup>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> con mejor rendimiento que la síntesis directa por hormado<sup>(22)</sup>.

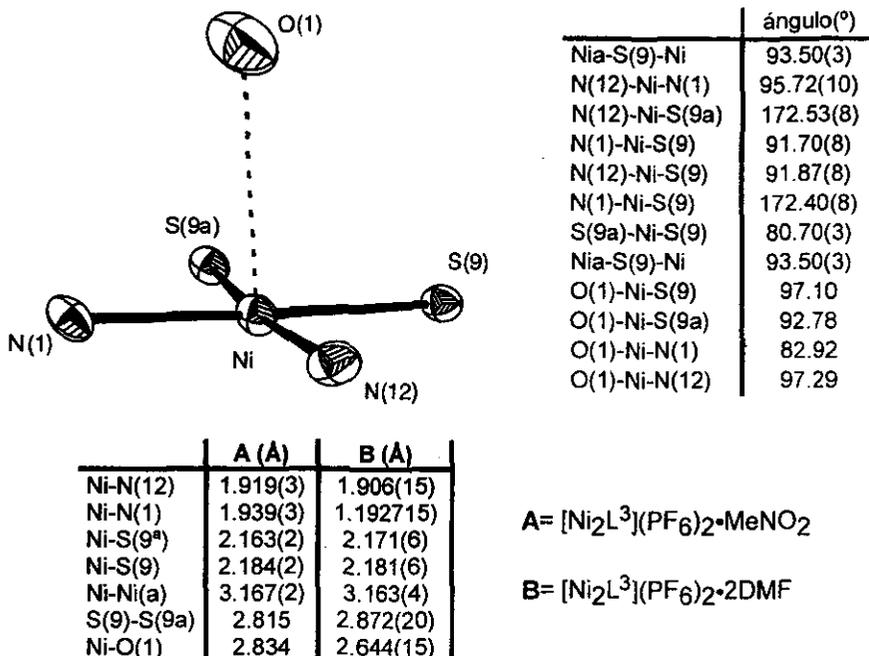
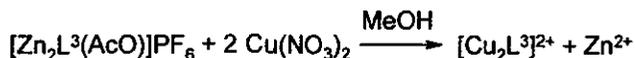


Figura 81.- Datos estructurales y detalle del centro de coordinación del compuesto [Ni<sub>2</sub>L<sup>3</sup>](NO<sub>3</sub>)(PF<sub>6</sub>)·MeNO<sub>2</sub>.

Cuando se efectúa la reacción de transmetalación del compuesto de Zn, empleando Cu(II), según la siguiente reacción:



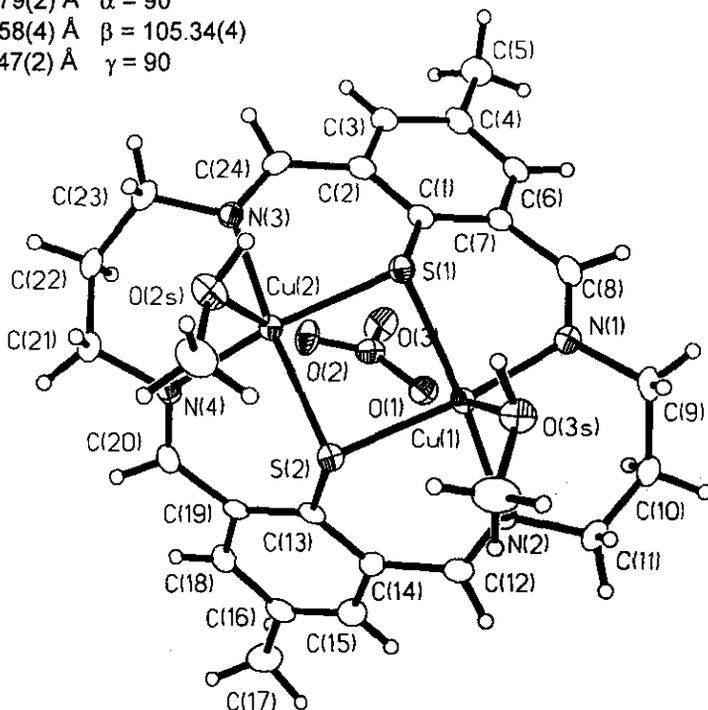
la reacción procede de forma muy similar a lo observado en el caso de Ni(II): La disolución de [Zn<sub>2</sub>L<sub>3</sub>(AcO)]<sup>+</sup>, originalmente amarilla, se torna roja inmediatamente después de agregar el Cu(II). Sin embargo, en este caso no se observó la precipitación del producto al agregar NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, por lo que para aislar el producto de reacción fue necesario disminuir la temperatura de la disolución. (hasta aprox. a 273 K). La solubilidad en MeOH que este producto rojo muestra, resultó muy conveniente para la purificación del mismo, pues es muy soluble a la temperatura de ebullición pero mucho menos soluble a 273 K.

El espectro de masas ( $FAB^+$ ) muestra fragmentos correspondientes a  $[Cu_2L^3]$ ,  $[Cu_2L^3]NO_3$ , y  $[Cu_2L^3]PF_6$ . El espectro de infrarrojo muestra la banda característica de el grupo azometino en  $1634\text{ cm}^{-1}$ . También pueden observarse las bandas asociadas a el tanto al anión  $PF_6^-$  ( $846$  y  $571\text{ cm}^{-1}$ ), como al  $NO_3^-$  ( $1383\text{ cm}^{-1}$ ). El análisis elemental de este compuesto no es concluyente pues tanto el C como el H son más bajos de lo esperado.

Empleando el método de difusión de vapores de  $Et_2O$  a una disolución del complejo de Cobre en MeOH a  $273\text{ K}$ , fue posible obtener un producto cristalino con la calidad adecuada para efectuar el estudio de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 82 se presentan los datos de la celda unitaria y la representación ORTEP del catión complejo

**Celda Unitaria:**

$$\begin{aligned} a &= 28.79(2)\text{ \AA} & \alpha &= 90 \\ b &= 8.258(4)\text{ \AA} & \beta &= 105.34(4) \\ c &= 31.47(2)\text{ \AA} & \gamma &= 90 \end{aligned}$$



**Figura 82.-** Representación ORTEP del catión complejo  $[Cu_2L^3(MeOH)_2(NO_3)]^+$ .

La conformación que adopta el ligante macrocíclico es muy similar la observada en el compuesto de níquel, sin embargo, en este caso la distancia S-S es mayor (3.09 Å). El incremento en la distancia S-S en comparación con el observado en el compuesto de Ni(II) (2.81 Å), se debe a que en este caso, el macrociclo está más doblado. Como se mencionó con anterioridad, esto puede medirse a través del ángulo que forman los planos de los anillos aromáticos, (Figura 83). El ángulo A toma un

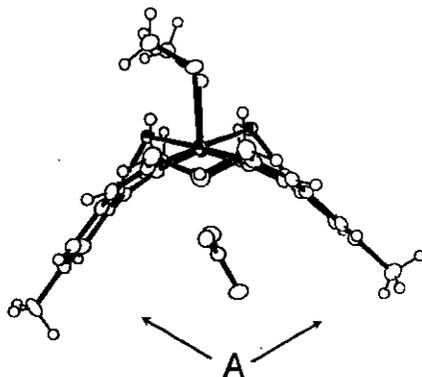


Figura 83.- Vista lateral del catión  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2(\text{NO}_3)]^+$

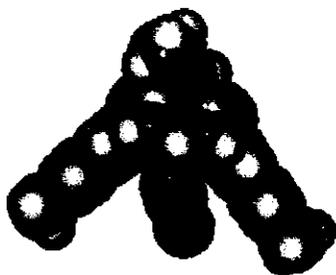


Figura 84.- Modelo CPK del catión  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2(\text{NO}_3)]^+$ .

valor de  $83.4^\circ$  en el compuesto de Cu y de  $90.5^\circ$  en el compuesto de níquel. Puede notarse que, de forma similar a lo observado en el compuesto de Ni, en este caso también una molécula se encuentra alojada en la cavidad formada por la conformación angular del macrociclo. En la Figura 84 se presenta un modelo de esferas llenas para este catión complejo.

En este caso, la molécula que se aloja en la cavidad es un ion nitrato, que estructuralmente es muy semejante al  $\text{MeNO}_2$ . Esto sugiere que en este tipo de sistemas pudiese existir una relación huésped-anfitrión con moléculas del tipo  $\text{R-NO}_2$ , pues si bien en el compuesto de Cu(II), la interacción electrostática entre el catión complejo y el ion  $\text{NO}_3^-$  es sin duda una importante fuerza directriz que aproxima a ambos iones, este no es el caso del complejo de níquel, pues la molécula de nitrometano es neutra, por lo que debe existir alguna clase de afinidad entre esta molécula y la cavidad macrocíclica. Además, puesto que

estas moléculas están ocultas en la cavidad, es poco probable que las interacciones de red sean las responsables de tal arreglo. Por otro lado la interacción electrostática entre el ion Cu(II) y el ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> puede explicar que en este caso el promedio de la distancia M-O (2.68 Å) sea menor a la observada en el compuesto de Ni (2.83 Å).

Dada la interacción del ion metálico con la ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en este caso la geometría alrededor del ion metálico puede considerarse como octaédrica, donde una molécula de MeOH se coordina a cada ion metálico para completar la esfera de coordinación. En la Figura 85 se muestra el centro de coordinación de ésta molécula así como las datos más relevantes del mismo.

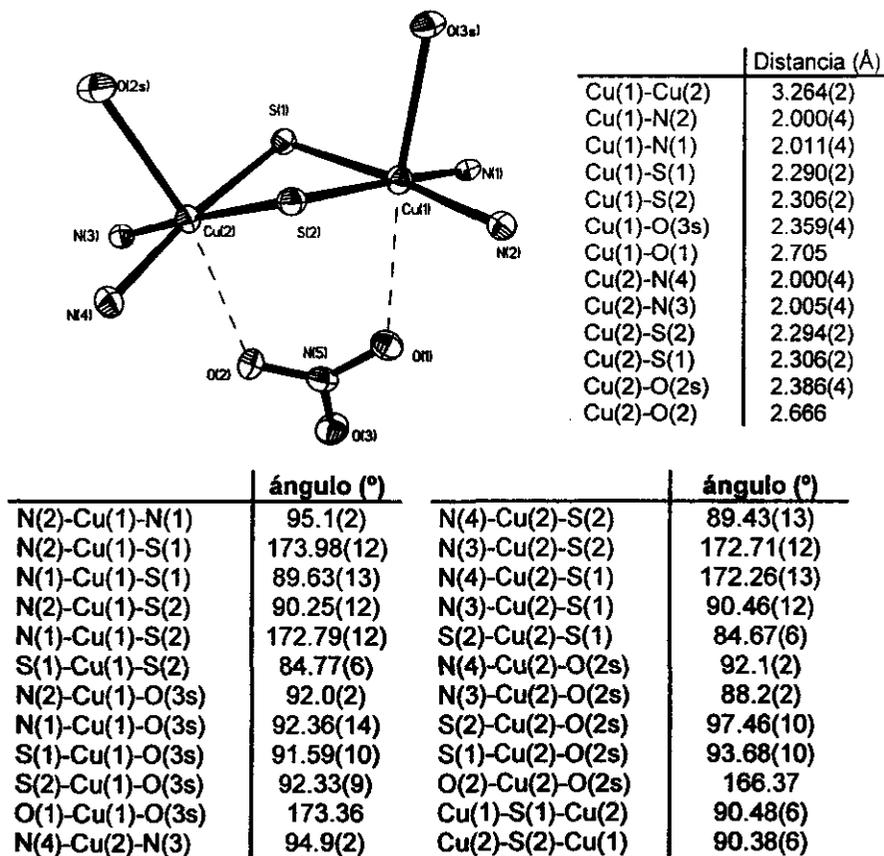


Figura 85.-Detalle del centro de coordinación del catión [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>(MeOH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>].

En ambos centros metálicos el entorno  $N_2S_2$  es esencialmente plano, pero en los dos casos se presenta un desplazamiento del Cu por encima del plano en dirección al átomo de oxígeno de la molécula de MeOH. Este desplazamiento es más grande en el Cu(2) (0.10 Å) que en Cu(1) (0.07 Å). El ángulo que estos planos forman es de  $141.66^\circ$ , que es menor al observado en el complejo de Ni ( $145.07^\circ$ ), (véase Figura 80, página 102).

Si bien la distancia Cu-O(MeOH) es consistente con la distorsión tetragonal esperada en compuestos de Cu, la distancia Cu-O( $NO_3^-$ ) es demasiado grande, sin embargo ésta, es menor que la suma de los radios de van der Waals de Cu y O (2.9 Å)<sup>(96)</sup>. Distancias Cu-O de la magnitud o mayores a la observada en el compuesto  $[Cu_2L^3(MeOH)_2(NO_3)]PF_6$ , han sido reportadas en compuestos de Cu que presentan grupos nitrato puente<sup>(94,97,98)</sup>.

Cuando se intentó la transmetalación del compuesto  $[Zn_2L^3(AcO)]PF_6$ , con Co(II), a pesar de que la reacción procede de forma análoga a las anteriores, es decir, al agregar el Co(II) a la disolución amarilla del compuesto de Zn, se observa un rápido cambio de color a rojo intenso, sin embargo, aislar el producto resultante fue más complicado, ya que este no precipita fácilmente por la adición de  $PF_6^-$ , aun en disoluciones muy concentradas a baja temperatura.

La síntesis directa por hormado también se intentó produciendo similares resultados. El método de síntesis que produjo los mejores resultados en términos de rendimiento fue la transmetalación de  $[Zn_2L^3(AcO)](AcO)$  con  $Co(AcO)_2$ , seguida de la adición de  $NH_4PF_6$ . El producto de interés se aisló por precipitación de una disolución concentrada a 273 K.

Sin embargo el análisis elemental de este producto no es concluyente pues el porcentaje de C está muy por debajo de lo esperado. Por otra parte el espectro de masas ( $FAB^+$ ), si bien muestra el fragmento esperado para  $Co_2L^3(AcO)^+$  en  $m/z^+ = 611$ , también se observa un fragmento con la misma intensidad en 670. Este fragmento puede asignarse a  $Co_2L^3(AcO)_2^+$ , lo que sugiere que al menos parcialmente el compuesto presenta impurezas de Co(III).

Esto es un tanto sorprendente pues el entorno  $N_2S_2$  que el macrociclo ofrece, en principio debía estabilizar el estado de oxidación 2+.

Los valores de conductancia molar obtenidos en disoluciones  $10^{-3}$  M para este compuesto corresponden a un electrolito 1:1<sup>(95a)</sup> tanto en MeCN ( $180 \text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ ) como en MeNO<sub>2</sub> ( $95 \text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ ). Estos valores concuerdan con lo esperado para  $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{AcO})]\text{PF}_6$ , pero también puede proponerse la siguiente fórmula molecular:  $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{AcO})_2]\text{PF}_6$ , por lo que los valores de conductividad no permiten discernir la formulación correcta. Cabe mencionar que la presencia de  $\text{PF}_6^-$  es requerida, pues su presencia es evidente en el espectro de infrarojo.

Como se hizo notar previamente, la estructura cristalina de los compuestos  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  muestran en ambos casos que el ligante macrocíclico adopta una conformación angular, en donde los puentes propileno presentan una conformación *syn-endo*; sin embargo, en la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]\text{AcO}$  que se presentó con anterioridad, (véase página 65), se observa que, si bien este ligante adopta una conformación angular, la disposición espacial de los puentes propileno es distinta, mostrando una conformación *syn-exo*, misma que se observa en el ligante protonado  $[\text{H}4(1)]\text{Br}_2$ <sup>(8)</sup>. Esta conformación, puede permitir que grupos funcionales exocíclicos, (por ejemplo OH), participen en la coordinación. Esto se ilustra en la Figura 86.

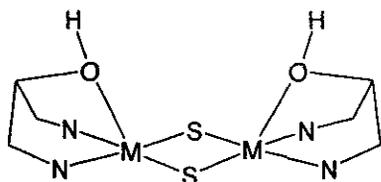
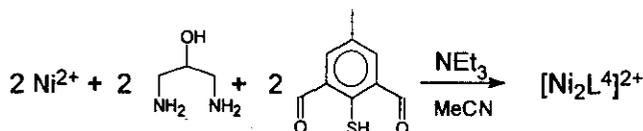


Figura 86

Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, este tipo de substituyentes se han estudiado en ligantes oxigenados del tipo  $L^{2(82,83)}$ , sin embargo, en esos sistemas el ligante tiende a adoptar una conformación plana, lo que inhabilita al grupo OH a participar en la coordinación

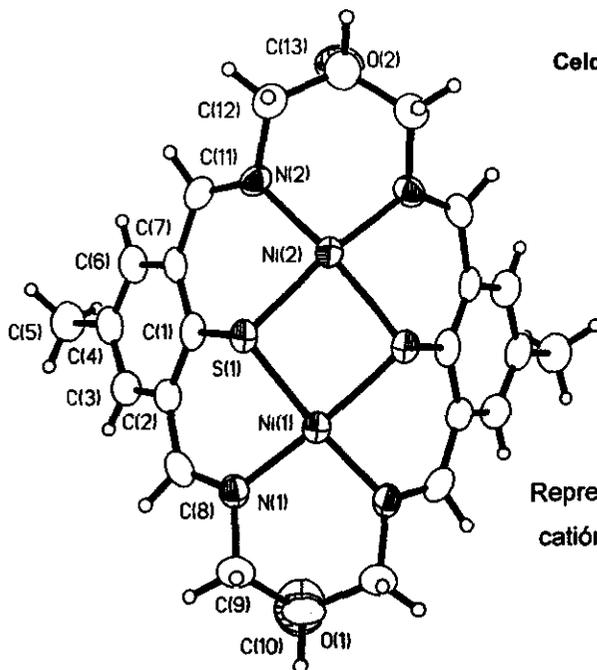
del centro metálico. Así, los sistemas derivados de tiofenol tienen mayor probabilidad de incorporar a estos grupos exocíclicos a la esfera de coordinación, ya que estos ligantes adoptan una conformación angular. Con la intención de explorar esta posibilidad, se efectuó la síntesis de un compuesto

macrocíclico en el que el puente propilendiamina se encuentra funcionalizado con un grupo OH. La síntesis de este compuesto se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito para  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{DMF}^{(81)}$ , pero empleando en este caso a la 2-hidroxy-1,3-diaminopropano como amina puente, según el esquema X:



Esquema X

El complejo resultante se aisló de la disolución al agregar  $\text{PF}_6^-$ . El rendimiento obtenido en este caso es de 40%. El espectro IR del producto presenta las bandas características de la base de Schiff -C=N- ( $1628 \text{ cm}^{-1}$ ) del grupo OH ( $3373 \text{ cm}^{-1}$ ) y del anión  $\text{PF}_6^-$  ( $840$  y  $560 \text{ cm}^{-1}$ ). El espectro de masas, ( $\text{FAB}^+$ ), presenta dos fragmentos importantes asignables a  $[\text{Ni}_2\text{L}^4]$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^4]\text{PF}_6^-$ . La recristalización del producto por difusión de  $\text{Et}_2\text{O}$  a una disolución de MeCN, dió como resultado un producto cristalino de la calidad adecuada para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 87 se presenta la representación tipo ORTEP del catión complejo y los datos de la celda unitaria.



Celda Unitaria:

a = 10.440(2) Å    α = 90  
 b = 17.408(3) Å    β = 90  
 c = 19.574(7) Å    γ = 90

Figura 87

Representación ORTEP del catión complejo  $[\text{Ni}_2\text{L}^4]^{2+}$ .

En la Figura 88 puede apreciarse que los grupos OH no participan en la coordinación intramolecular, pues no presentan la orientación adecuada para hacerlo. Esto es debido a que los grupos propileno tienen una configuración *syn-endo*, con lo que obligan a los grupos OH a dirigirse hacia fuera de la cavidad.

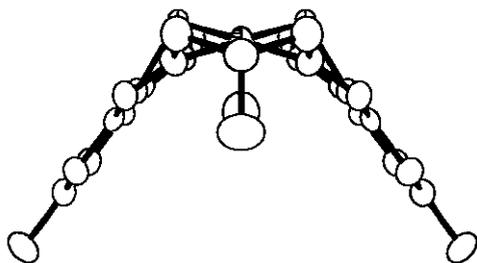


Figura 88.- Vista lateral del catión complejo  $[\text{Ni}_2\text{L}_4]^{2+}$ .

El ángulo que la cavidad forma es en este caso de  $72.9^\circ$ , que es menor que el observado en  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  ( $90.5^\circ$ ) ó  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  ( $83.4^\circ$ ) (*vide supra*). Esto es razonable, ya que en este caso no hay moléculas alojadas en la cavidad.

En este caso la distancia S-S es de 2.88 Å, que es intermedia a la observada en los compuestos de  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  (3.09 Å) y  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  (2.81 Å). Esto se contrapone a lo mencionado anteriormente, en el sentido de que a medida que el ángulo que la cavidad forma es mayor, hay una menor distancia S-S. Sin embargo en este caso hay menos tensión en el grupo tiofenol, lo cual puede observarse en la distancia entre el átomo de azufre y el plano del anillo aromático, (que en ausencia de tensión debe ser nula), así, en el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^4]^{2+}$  esta distancia es de 0.18 Å, mientras que en  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  es de 0.29 y 0.22 Å (los grupos tiofenol en esta molécula no son equivalentes), mientras que en  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  es de 0.22 Å.

Como se menciono anteriormente, los grupos OH no presentan una orientación

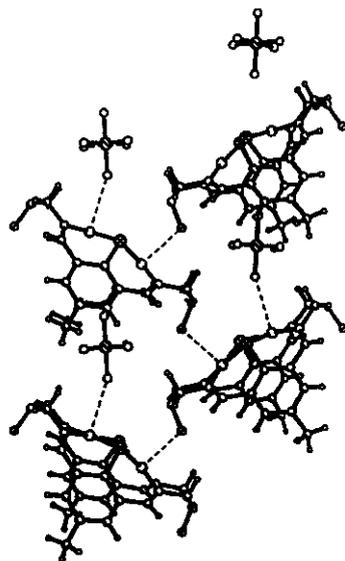


Figura 89.- Interacciones de red observadas en el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^4](\text{PF}_6)_2$

adecuada para coordinarse al ion metálico alojado en la cavidad, sin embargo, en la red cristalina puede observarse que uno de los grupos OH interactúa con una molécula vecina, (Figura 89). Esto, aunado con interacciones de red con moléculas de  $PF_6^-$ , confiere un entorno distinto a cada ion metálico, observándose un ion Ni(II) en un entorno de pirámide cuadrada y otro en un entorno pseudo-octaédrico. Un detalle del centro de coordinación y los datos mas relevantes del mismo se presentan en la Figura 90.

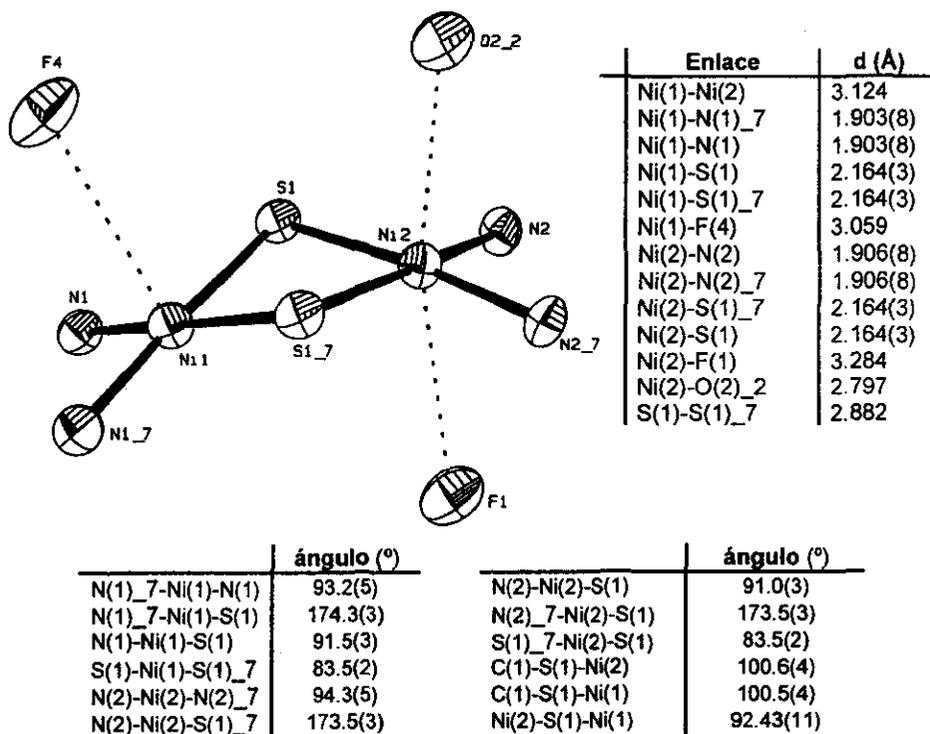


Figura 90.- Detalle del centro de coordinación del compuesto  $[Ni_2L^4](PF_6)_2$ .

Si bien en ambos iones níquel las distancias Ni-F están en el límite de la suma de radios de van der Waals, (3.2 Å)<sup>(96)</sup>, la distancia Ni(2)-O(2) es menor a la suma de radios de van der Waals (3.1 Å)<sup>(96)</sup>. La magnitud de estas interacciones podría explicar porqué el desplazamiento apical del plano  $N_2S_2$ , es mayor en ion Ni(2) (0.06 Å) que en Ni(1) (0.05Å), pues claramente la interacción Ni-O debe ser mayor.

El ángulo que forman entre si estos planos  $N_2S_2$  ( $146^\circ$ ) es muy semejante al observado tanto en  $[Ni_2L^3](PF_6)_2 \cdot MeNO_2$  ( $145.07^\circ$ ) como en  $[Ni_2L^3](PF_6)_2 \cdot 2DMF$  ( $144.4^\circ$ ) (Véase Figura 79).

### 3.6 Propiedades Electrónicas de los Compuestos Preparados

**3.6.1 Momentos magnéticos:** Debido a que en general se disponía de muy poca muestra, los momentos magnéticos fueron evaluados en disolución. Esto permite disminuir considerablemente la cantidad de muestra que se requiere para el análisis, pues mientras que en estado sólido se requieren alrededor de 200 mg, en disolución basta preparar 0.15 mL de una disolución 0.1 M lo que en este caso consume alrededor de 12 mg de muestra (considerando que el peso molecular del soluto esta alrededor de 800 g/Mol). Los detalles relacionados al cálculo de los momentos magnéticos en disolución se presentan en la sección 5.6 del capítulo 5.

A continuación se muestran los valores obtenidos del momento magnético efectivo para algunos de los compuestos preparados:

Compuesto	disolvente	$\mu_{eff}$ (M.B)	$\mu_{eff} / Metal$
$[Cu_2L^1](PF_6)_2$	MeCN	1.09	0.54
	DMSO	1.10	0.55
	---	1.41 <sup>a</sup>	0.70 <sup>a</sup>
$[Cu_2L^2(AcO)](AcO)$	MeCN	1.8	0.9
$[Cu_2L^3(MeOH)_2](NO_3)(PF_6)$	MeCN	2.9	1.45
$[Ni_2L^1](PF_6)_2$	DMSO	2.37	1.18
	---	diamag <sup>a</sup> .	diamag <sup>a</sup> .
$[Ni_2L^3](PF_6)_2$	DMSO	2.43	1.21
$Co_2L^3(AcO)_2$	MeCN	1.34	0.67

a) Valor obtenido en estado sólido

Como puede observarse de los resultados antes presentados, en todos los compuestos se observa que el momento magnético efectivo es menor al valor esperado en sistemas sin acoplamiento de momento angular orbital<sup>(101)</sup>.

El valor obtenido en sólido para  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  (1.41 M.B.) es consistente con el descrito por Fenton y colaboradores para el compuesto análogo de tetrafluoroborato  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  (1.44 M.B.)<sup>(99)</sup>, aunque difiere del descrito por Thompson<sup>(4)</sup> para este mismo compuesto (0.69 M.B.). El que el valor del momento magnético sea mucho menor al esperado para dos iones  $\text{Cu}(\text{II})$  se atribuye a un importante acoplamiento antiferromagnético entre los dos centros metálicos<sup>(4,18,99)</sup>. Puede notarse que los valores obtenidos tanto en disolución como en estado sólido son semejantes.

Por otro lado, en el caso del compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ , el momento magnético en disolución (1.8 M.B.) es muy semejante al descrito en estado sólido por Lambert<sup>(12)</sup> (1.6 M.B.) pero distinto al descrito por Thompson<sup>(4)</sup> (0.51 M.B.). El incremento en el valor observado del momento magnético en el compuesto con el ligante  $\text{L}^2$  en relación al compuesto con el ligante  $\text{L}^1$  puede en principio explicarse en base al desplazamiento apical que presenta el ion  $\text{Cu}^{2+}$  en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$ , (debida a la coordinación axial del ion acetato), pues se ha sugerido que a medida que el ion metálico se desplaza de la cavidad  $\text{N}_2\text{O}_2$  disminuye el acoplamiento antiferromagnético<sup>(12)</sup>. Otro factor que podría influir en la disminución de este acoplamiento es la pérdida de la planaridad del ciclo  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})](\text{AcO})$  en relación a  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , pues se ha sugerido que el mecanismo de intercambio magnético se da a través de los orbitales  $\sigma$  del ciclo de cuatro miembros<sup>(18)</sup>, y debido a que el orbital que aloja al electrón desapareado en  $\text{Cu}^{2+}$  es un orbital  $\sigma^*$ , la planaridad del sistema  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  favorece el acoplamiento de ambos centros metálicos.

Lo anterior también podría aplicarse al compuesto con puentes tiolato,  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ , que exhibe un momento magnético de 2.9 M.B., pues el metalociclo  $\text{Cu}_2(\text{SR})_2$  presenta una configuración *syn-endo*, por lo que los iones del ciclo  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  no son coplanares.

A diferencia de los sistemas  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ , los compuestos bimetálicos de  $\text{Cu}(\text{II})$  con puentes tiolato son mucho más escasos, de hecho, Tolman<sup>(102a)</sup>

recientemente hace notar que en la gran mayoría de los ejemplos de compuestos bimetálicos de cobre que presentan grupos tiolato puente, el ion metálico presenta estado de oxidación (I). Tolman presenta un sistema que considera único en su tipo en el que logra estabilizar un dímero  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ , en el que el ion metálico presenta estado de oxidación  $2+^{(102a)}$ . A pesar de que el sistema descrito por Tolman no da señal en el espectro de resonancia paramagnética electrónica, el estado de oxidación del ion metálico se deduce tanto del espectro uv-vis como de la estructura cristalina, que muestra al ion cobre en un entorno piramidal típico de  $\text{Cu(II)}$ . Adicionalmente, el número de contraiones presentes en la celda unitaria concuerda con los requeridos para neutralizar la carga de los iones  $\text{Cu(II)}$ . Cabe mencionar que Tolman no presenta datos de susceptibilidad magnética, por lo que el análogo más cercano al compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$  es el descrito por Murray y Robson<sup>(102b)</sup>, en el que el valor del momento magnético efectivo para un sistema dimetálico tipo  $\text{Cu(II)-S(R)-Cu(II)}$  a temperatura ambiente es de 1.85 M.B. para cada ion  $\text{Cu(II)}$ . Por comparación cabe mencionar que en el sistema análogo oxigenado descrito por Murray ( $\text{Cu(II)-O-Cu(II)}$ )<sup>(102b)</sup>, el momento magnético es menor (1.25 M.B.) al observado en  $\text{Cu(II)-S(R)-Cu(II)}$ . Esto es consistente con lo observado en los sistemas macrocíclicos del presente trabajo, en el que al cambiar el grupo puente de fenolato a tiofenolato la magnitud del acomplamiento  $\text{Cu(II)-Cu(II)}$  disminuye substancialmente. (0.9 M.B./Cu en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{AcO}]^+$  vs 1.45 M.B./Cu en  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$ ).

A pesar de que las características estructurales del ciclo  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  observadas en el compuesto descrito por Tolman<sup>(102a)</sup> son muy semejantes a las observadas en el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ , en éste último si es posible observar una señal en la resonancia paramagnética electrónica. El espectro obtenido con banda X, en estado sólido a temperatura ambiente no muestra ninguna clase de acomplamientos hiperfinos, dando como resultado un espectro característico de  $\text{Cu(II)}$  isotrópico, con  $g = 2.07$ .

En relación a los compuestos de níquel, es claro que mientras en estado sólido el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  es diamagnético, el paramagnetismo

observado en disolución es debido a la interacción con el disolvente, (DMSO), lo cual cambia el entorno del ion metálico de cuadrado a octaédrico (ó piramidal), que en cualquier caso, conduce a un cambio en el estado basal de singulete ( $S=0$ ) a triplete ( $S=1$ ). Esto es de esperarse dada la naturaleza coordinante del disolvente empleado. Cabe mencionar que se intentó emplear acetonitrilo como disolvente pero la muestra no fué lo suficientemente soluble en ese disolvente.

El cambio en el estado de espín dependiendo si la muestra es sólida o se encuentra en disolución, también ocurre en el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^3](\text{PF}_6)_2$ , pues está descrito que este sistema en estado sólido es diamagnético<sup>(83)</sup>, sin embargo es claro de los valores presentados anteriormente, que en disolución es paramagnético. Desafortunadamente, debido a la pequeña cantidad de muestra de la que se disponía, no fue posible evaluar el momento magnético en estado sólido para este compuesto.

Cabe mencionar que el valor observado en disolución para el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  (1.18 M.B./Ni) es inferior al descrito para sistemas análogos a  $\text{L}^2$ , en el que el ion Ni(II) presenta un momento magnético de 2.8 M.B.<sup>(12)</sup> por cada ion Ni(II). esto es consistente con lo observado anteriormente con los complejos de Cu, pues en el compuesto estudiado por Lambert<sup>(12)</sup>, el ion  $\text{Ni}^{2+}$  presenta la coordinación apical de un ion cloruro, lo que desplaza al ion metálico de la cavidad macrocíclica con la consecuente disminución del intercambio antiferromagnético. A diferencia de lo observado en los compuestos de Cu(II), al comparar el valor del momento magnético entre los sistemas  $\text{Ni}_2\text{O}_2$  y  $\text{Ni}_2\text{S}_2$ , el cambio en la naturaleza del grupo puente no muestra el dramático efecto observado en cobre, pues si bien el momento magnético aumenta, no lo hace de forma tan notable.

Por último, en relación al compuesto  $[\text{Co}_2\text{L}^3](\text{AcO})_2$ , es difícil explicar el valor observado, pues si bien, el hecho de que el momento magnético efectivo sea menor al esperado puede deberse al acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos, la presencia de Co(III) en la muestra no puede descartarse, pues como se mencionó anteriormente de los resultados de espectrometría de masas, se sospecha que la muestra esté parcialmente oxidada.

La configuración electrónica de los iones de cobalto en  $\text{Co}_2\text{L}^3$  corresponde a una configuración de espín bajo, pues en cualquier caso el valor del momento magnético efectivo así lo requiere. Esto concuerda con lo observado en compuestos monometálicos de  $\text{Co(II)}$  con bases de Schiff donadoras  $\text{N}_2\text{O}_2$  y  $\text{N}_2\text{S}_2$  donde el ion cobalto presenta configuración de bajo espín<sup>(103,104)</sup>, aunque por otra parte, en el compuesto  $[\text{Co}_2(\text{1})\text{Br}_2]$  (donde (1) es el ligante análogo oxigenado de  $\text{L}^3$ ), el estado de espín en el cobalto es un cuarteto ( $S=3/2$ )<sup>(12)</sup>.

Cabe mencionar que en sistemas diméricos de  $\text{Co(II)}$  de tipo  $[\text{P}_3\text{Co}(\text{SMe})_2\text{CoP}_3]^{2+}$  ( $\text{P}_3$  = trifosfina), en el que ambos iones  $\text{Co(II)}$  presentan geometría piramidal y una configuración electrónica de bajo espín<sup>(105)</sup>, el momento magnético observado a temperatura ambiente en estado sólido para el dímero es semejante aunque mayor (1.8 M.B.) al observado en  $\text{Co}_2\text{L}^3$  (1.34 M.B.).

No obstante que con los datos analíticos colectados para este compuesto: espectro de masas, análisis elemental y momento magnético, no es posible establecer el estado de oxidación del ion metélico, éste no debe presentar oxidación completa pues así lo requiere el paramagnetismo de la muestra.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica en estado sólido del compuesto  $[\text{Co}_2\text{L}^3](\text{AcO})_2$  no muestra señal alguna, por lo que no es posible evidenciar la presencia de  $\text{Co(II)}$  por este método. Cabe mencionar que la ausencia de señales en el espectro de r.p.e. no es indicativo de la presencia de  $\text{Co(III)}$ , pues existen ejemplos de compuestos de  $\text{Co(II)}$  con macrociclos tipo Robson que no presentan señal observable en el espectro de resonancia paramagnética electrónica<sup>(32)</sup>.

**3.6.2 Espectro Electrónico:** El espectro electrónico de absorción en la región del visible en disolución ca.  $1 \times 10^{-3}$  M en MeCN de los compuestos de Co, Ni, Cu y Zn con el ligante  $\text{L}^3$  se presentan en la Figura 91.

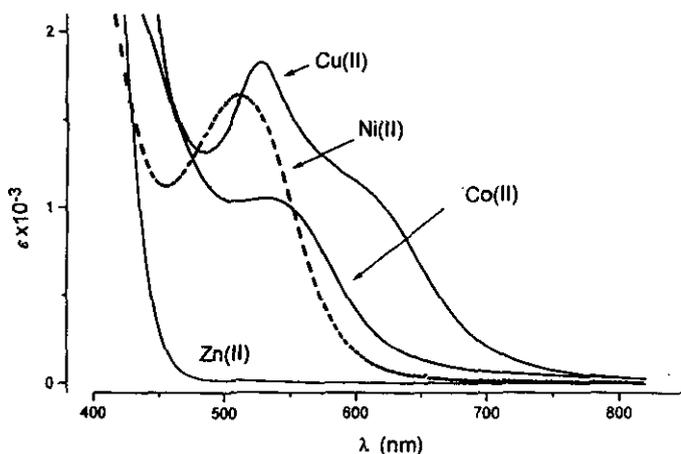


Figura 91.- Espectro electrónico de absorción en la región visible, de los compuestos  $[\text{Co}_2\text{L}^3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  y  $[\text{Zn}_2\text{L}^3]^{2+}$ , en MeCN.

En el caso del compuesto de Zn(II), la ausencia de transiciones electrónicas en la región visible del espectro es de esperarse si éstas se atribuyen a transiciones electrónicas *d-d*.

En la Figura 92 se presenta una comparación entre el espectro electrónico en la región visible para los distintos compuestos de Cu(II) preparados.

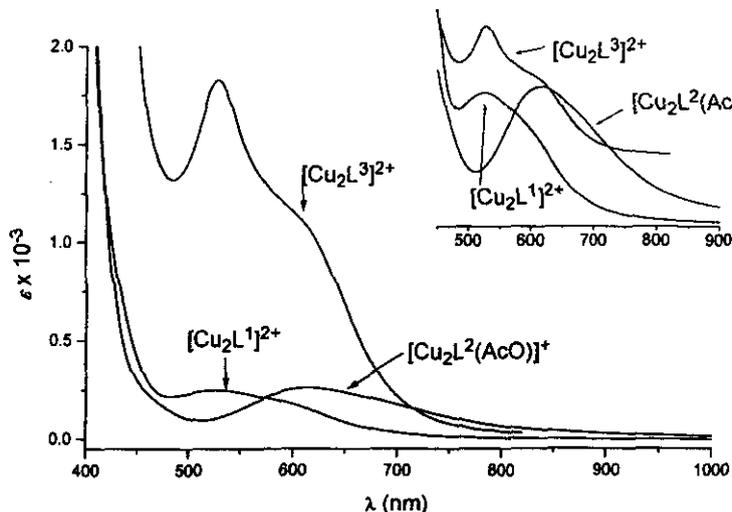


Figura 92 .- Espectro electrónico de absorción en la región visible, de los compuestos  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$ , en MeCN.

Uno de los aspectos más notorios de la figura anterior es la gran diferencia que existe entre los coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) de los compuestos con derivados de fenol ( $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{AcO})]^+$ ) con el observado en el compuesto derivado de tiofenol ( $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$ ). Esta característica ha sido observada en diversos compuestos de Cu(II) con ligantes azufrados, en los que la intensidad de las transiciones d-d de más alta energía se incrementa notoriamente<sup>(106a,c)</sup>. Esto ha sido atribuido a la cercanía de esta transición con las bandas de transferencia de carga<sup>(106a)</sup>, de hecho, en la Figura 92 puede notarse que en el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  la intensidad de la transición observada en 530 nm presenta todavía una importante contribución de la banda de transferencia de carga que ocurre a mayor energía.

Por otra parte puede notarse en el recuadro de la Figura 92 que las transiciones observadas en el compuesto derivado de  $\text{L}^3$  son muy semejantes a las que presenta el derivado de  $\text{L}^1$ , lo que sugiere que la geometría alrededor del ion Cu(II) en ambos sistemas es similar.

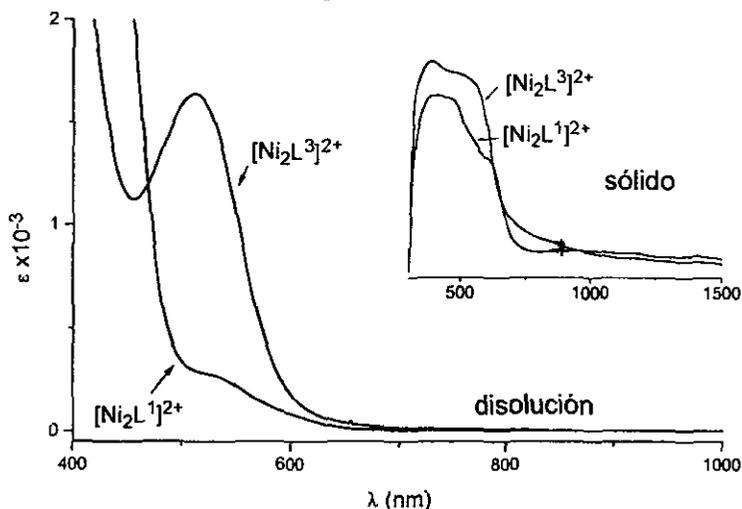
Lever<sup>(106b)</sup> menciona que es común encontrar que de las tres transiciones d-d esperadas en compuestos pentacoordinados de Cu(II) en los que el ion metálico presenta una simetría  $\text{C}_{4v}$ , la transición de mayor energía suele ser la más intensa. Esto sugiere que tanto en  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$  como en  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  el ion Cu(II) presenta una geometría de pirámide cuadrada.

Cabe mencionar que el espectro observado en  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  es muy semejante al reportado<sup>(32)</sup> para un compuesto de Cu(II) en un entorno piramidal  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ , donde la naturaleza de los átomos donadores  $\text{N}_2\text{O}_2$  es muy semejante al que presenta el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$ .

Claramente las transiciones observadas en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$  son distintas a las observadas en  $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^{2+}$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$ . La asimetría de la banda de absorción observada en  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]^+$  sugiere que está compuesta de al menos dos transiciones de energía y probabilidad semejantes, lo que es consistente con las transiciones esperadas para Cu(II) en un entorno octaédrico.

En relación a los compuestos de Ni(II):  $[\text{Ni}_2\text{L}^1]^{2+}$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  ambos exhiben una coloración roja tanto en estado sólido como en disolución, lo cual es normal para compuestos de este ion metálico en los que éste presenta una

geometría  $D_{4h}$ . El espectro electrónico en estado sólido y en disolución  $1 \times 10^{-3}$  M en acetonitrilo se presenta en la Figura 93.



**Figura 93.-** Espectro electrónico de absorción en la región visible, de los compuestos  $[\text{Ni}_2\text{L}^1]^{2+}$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$ , en disolución de MeCN y en estado sólido

En la figura anterior puede notarse que en ambos compuestos, el espectro electrónico en la región visible presenta una sola banda en la región de 500-600 nm., lo cual es consistente con una geometría  $D_{4h}$  alrededor del ion metálico. Sin embargo, de acuerdo al comportamiento magnético observado en disolución de DMSO, en donde ambos compuestos presentan  $\mu_{\text{eff}} \neq 0$ , se esperaría que en disolución se observaran bandas de absorción de menor energía debidas a la coordinación del disolvente, lo cual no ocurre en disolución de MeCN. Claramente el acetonitrilo es un disolvente menos coordinante que el DMSO por lo que es de esperarse que sólo en disolventes con un número de donación tan elevado como el DMSO se observe un cambio en el estado de espín en estos compuestos.

Cabe mencionar que en disolución de DMSO, tanto  $[\text{Ni}_2\text{L}^1]^{2+}$  como  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  presentan la misma coloración roja muy intensa observada en MeCN, lo que a simple vista no sugiere cambios en la esfera de coordinación. Sin embargo, como se ilustra en la Figura 94 y 95, en ambos casos existe un sutil

pero definitivo incremento en la absorción en la región de baja energía del espectro visible, lo cual es consistente con el paramagnetismo observado en disolución de DMSO.

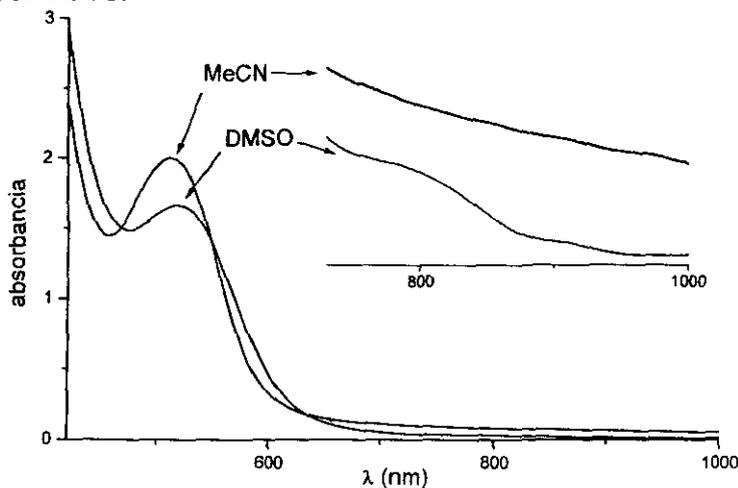


Figura 94.- Comparación entre los espectros de absorción en la región del visible observados para el compuesto  $[Ni_2L^3]^{2+}$  en disolución de MeCN y DMSO.

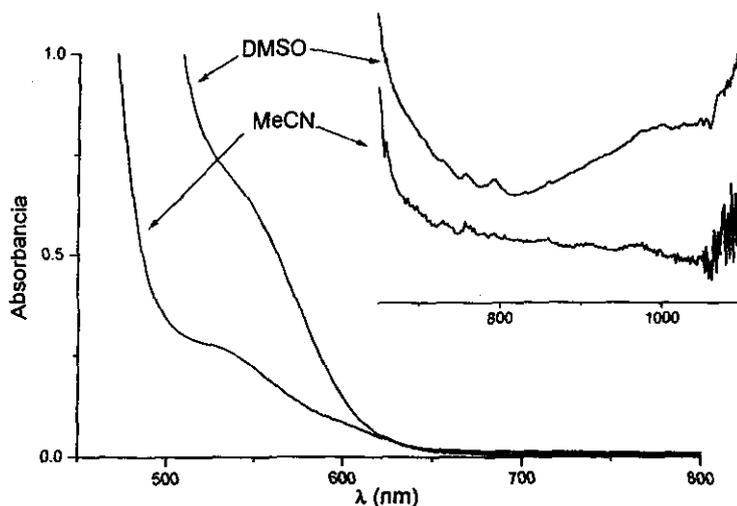
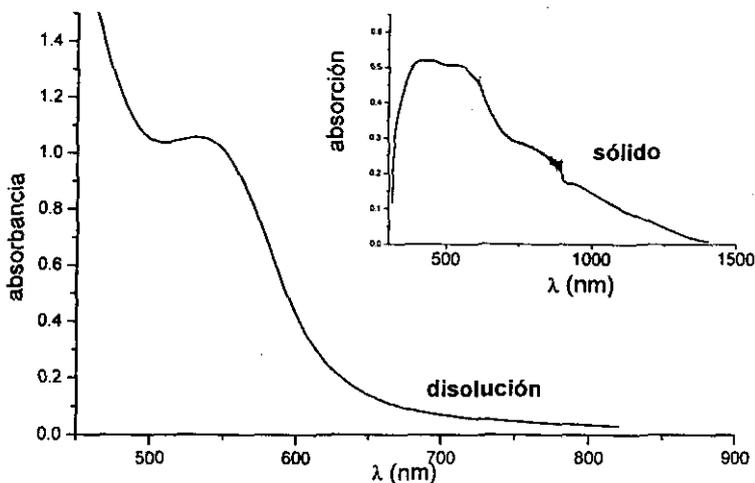


Figura 95.- Comparación entre los espectros de absorción en la región del visible observados para el compuesto  $[Ni_2L^1]^{2+}$  en disolución de MeCN y DMSO.

En la Figura 96 se presenta el espectro electrónico tanto en estado sólido como en disolución  $1 \times 10^{-3}$  M en MeCN para el compuesto  $\text{Co}_2\text{L}^3(\text{AcO})_2$ .



**Figura 96.-** Comparación entre los espectros de absorción en la región del visible observados para el compuesto  $[\text{Co}_2\text{L}^3]^{2+}$  en disolución de MeCN y en estado sólido.

Puede notarse de la figura anterior, que tanto en estado sólido como en disolución se observa la presencia de una banda ancha alrededor de 550 nm. El espectro en disolución muestra claramente que la transferencia de carga que ocurre a mayor energía contribuye importantemente a la intensidad observada en esta banda.

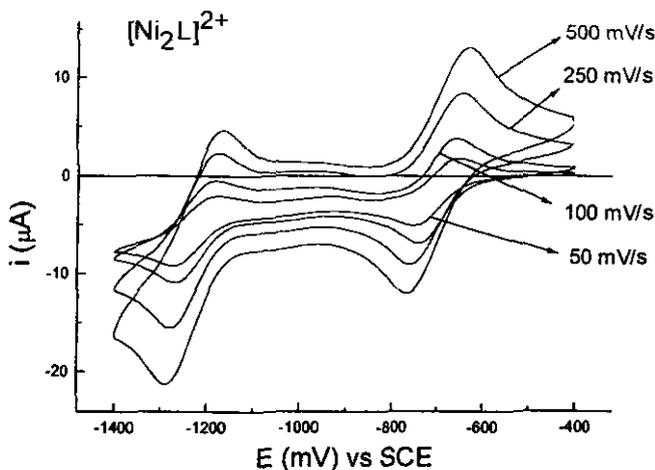
Dada la falta de resolución en las absorciones observadas, resulta aventurado intentar inferir la esteoquímica del centro metálico a partir del espectro electrónico, sin embargo con base en los datos de conductancia molar que indican la presencia de un ion acetato coordinado y en la falta de flexibilidad del macrociclo  $\text{L}^3$ , es de esperarse que la geometría alrededor del ion metálico sea de pirámide cuadrada. Esto concuerda con el intenso color rojo que la muestra exhibe, pues se ha observado que muchos compuestos de cobalto(II)

de bajo espín en esta geometría presentan frecuentemente esta coloración<sup>(107)</sup>, aunque evidentemente esto no constituye una regla.

**3.6.3 Electroquímica:** En relación a las propiedades electroquímicas de los compuestos preparados, el estudio que a continuación se presenta es sólo de carácter preliminar y se concentra únicamente en los compuestos derivados del ligante tiofenólico ( $L^3$ ), que por su novedad resultan los de mayor interés.

El estudio electroquímico se llevó a cabo en MeCN empleando la técnica de voltamperometría cíclica en disoluciones  $10^{-3}$  M de los compuestos en estudio. En estas condiciones los compuestos  $[Cu_2L^3]^{2+}$ ,  $[Ni_2L^3]^{2+}$  y  $[Co_2L^3(AcO)]^+$ , presentan dos reducciones, como se ilustra en la Figura 97.

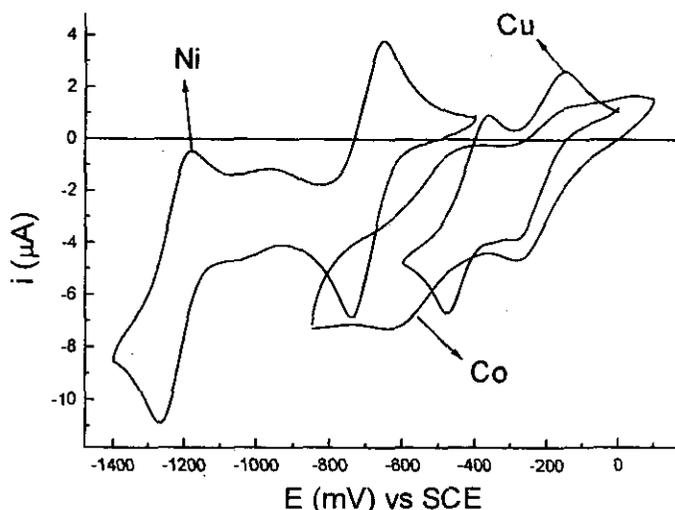
En el caso del compuesto  $[Ni_2L^3]^{2+}$ , estas reducciones ya habían sido observadas por A. Atkins<sup>(22)</sup>. Debido a que el compuesto  $[Zn_2L^3(AcO)]^+$  no presenta procesos de reducción en el intervalo estudiado, se infiere que estas reducciones pueden asociarse al ion metálico.



**Figura 97.-** Voltamperogramas cíclicos observados para los compuestos  $[Co_2L^3]^{2+}$ ,  $[Ni_2L^3]^{2+}$  y  $[Cu_2L^3]^{2+}$  en MeCN.

Sólo en el caso del compuesto de níquel estas reducciones pueden considerarse como procesos rápidos (reversibles), pues el potencial al cual ocurren no es modificado por la velocidad de barrido y la relación  $i_{pc}/i_{pa}$  es

cercana a uno. (donde  $i_{pc,pa}$  es la intensidad de corriente del pico catódico y anódico respectivamente). Lo anterior se ilustra en la Figura 98.



**Figura 98** Voltamperograma cíclico observado para  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$  empleando varias velocidades de barrido.

Cabe mencionar que el potencial al que ocurren las dos reducciones en el compuesto  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$ , coinciden con las descritas por Atkins<sup>(22)</sup> (-0.7 y -1.2 V vs SCE).

Por otra parte, en comparación con lo observado en  $[\text{Ni}_2\text{L}^3]^{2+}$ , tanto el compuesto de cobalto como el de cobre son sistemas más lentos que se comportan como cuasi-reversibles, pues en ambos casos el potencial al que ocurren ambas reducciones se ve ligeramente afectado por la velocidad de barrido. Lo anterior puede apreciarse en las Figuras 99 y 100.

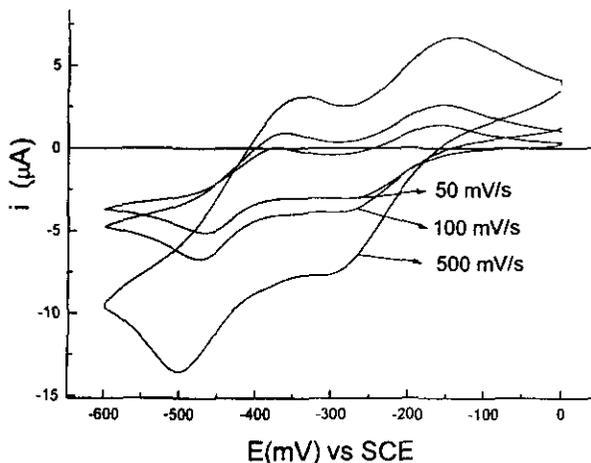


Figura 99.- Voltamperograma cíclico observado para  $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$  en MeCN empleando varias velocidades de barrido.

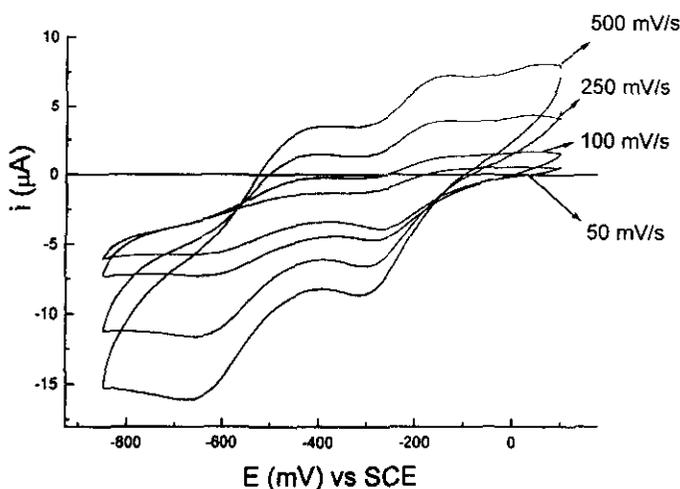


Figura 100 Voltamperograma cíclico observado para  $[\text{Co}_2\text{L}^3]^{2+}$  en MeCN, empleando varias velocidades de barrido.

En relación al compuesto de cobre, si las reducciones observadas en la Figura 99 pueden asociarse a los procesos  $\text{Cu}(\text{II})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})_2$  el potencial al que ocurre la segunda reducción (0.42 V) es semejante al valor descrito por Tolman para la obtención del compuesto totalmente reducido

(Cu(I)<sub>2</sub>) (-0.5 V vs SCE)<sup>(108)</sup>. Sin embargo, a diferencia del sistema descrito por Tolman en el cual esta reducción es irreversible, en el compuesto [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup> la reducción ocurre de forma cuasirreversible.

Esta diferencia en el comportamiento electroquímico se puede atribuir a la diferencia en la flexibilidad entre ambos sistemas: En el sistema dimérico descrito por Tolman<sup>(102a,108)</sup>, el esqueleto del ligante está formado por hidrocarburos saturados, lo que le confiere mucho mayor flexibilidad a éste sistema en comparación al compuesto macrocíclico [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup>. Cuando ocurre la reducción a Cu(I)<sub>2</sub>, es muy probable que ocurran cambios conformacionales en el sistema de Tolman, tales que impidan que el sistema sea reversible, lo cual no debe ocurrir con el sistema [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup>, pues es de esperarse que la conformación del ligante macrocíclico permanezca básicamente inalterada ante los cambios en el estado de oxidación de los metales alojados en su cavidad. De hecho, se ha observado en compuestos de valencia mixta Cu(II)Cu(I) con ligantes macrocíclicos del tipo L<sup>2</sup>, que el ion Cu(I) se encuentra desplazado por encima de la cavidad macrocíclica sin con esto modificar substancialmente la configuración del ligante<sup>(17,18)</sup>.

El que las reducciones sucesivas Cu(II)<sub>2</sub> → Cu(II)Cu(I) → Cu(I)<sub>2</sub> sean procesos reversibles es relevante, pues como menciona Tolman<sup>(102a,108)</sup>, estos sistemas Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> pueden ser empleados como modelos para el sitio activo Cu<sub>A</sub> de la oxidasa del citocromo c<sup>(109)</sup>, donde claramente los procesos redox que ocurren en esta enzima son de carácter reversible.

Con base en las propiedades electroquímicas del compuesto [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup> puede afirmarse que éste es un mejor modelo de la oxidasa del citocromo c en comparación a los compuestos preparados por Tolman, pues no sólo reproduce la reversibilidad requerida de los procesos redox, si no que, a diferencia de los sistemas de Tolman, el catión [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]<sup>2+</sup> es estable ante la presencia de oxígeno atmosférico, tanto en estado sólido como en disolución.

Para el sistema macrocíclico L<sup>2</sup>, en el cual el ion Cu<sup>2+</sup> presenta un entorno N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Thompson<sup>(4)</sup> reporta los potenciales de reducción sucesiva Cu(II)<sub>2</sub> → Cu(II)Cu(I) → Cu(I)<sub>2</sub> los cuales tienen un valor de -0.46 y -1.2 V respectivamente, (en MeCN vs. SCE). Al comparar estos valores con los

observados para el sistema  $L^3$  en el que los iones metálicos presentan un entorno  $N_2S_2$  (-0.22 y -0.42 V vs SCE) puede notarse que este último favorece la formación de Cu(I) por alrededor de 200 mV en la primera reducción y por 800 mV en la segunda, lo cual no es sorprendente si se toma en cuenta que el macrociclo  $L^3$  ofrece un sitio de coordinación más blando en comparación a  $L^2$ . Cabe mencionar que en esta misma publicación<sup>(4)</sup>, Thompson describe el comportamiento electroquímico del compuesto  $[Cu_2L^1]^{2+}$  donde el potencial al cual se observan las reducciones sucesivas del ion  $Cu^{2+}$  en  $[Cu_2L^1]^{2+}$  son muy semejantes (-0.41 y -1.15 V) a las observadas en  $[Cu_2L^2]^{2+}$  (-0.46 y -1.2 V).

Resulta sorprendente que a pesar de que las distancias de enlace Cu-L en el compuesto  $[Cu_2L^1]^{2+}$  son menores a las que presenta  $[Cu_2L^2]^{2+}$  esto no se traduzca en diferencias observables en el potencial de oxido-reducción de estos compuestos, pues se espera que la fuerza del campo impuesta por  $L^1$  sea mayor a la impuesta por  $L^2$ , los que en principio debería afectar la energía del último orbital semiocupado, sin embargo esto no se observa en los datos electroquímicos descritos por Thomson<sup>(4)</sup>.

En relación al compuesto de cobalto, en las condiciones del estudio, no fue posible observar señales asociadas a la oxidación  $Co(II) \rightarrow Co(III)$ , cabe mencionar que se emplearon diversos electrodos de trabajo, (Au,  $C_{(vitreo)}$  ó Pt), con los mismos resultados. La ausencia de señales de oxidación sugiere la posibilidad de que el estado de oxidación predominante en este compuesto sea  $Co^{3+}$ , sin embargo esto no concuerda con el momento magnético observado, (*vide supra* sección 3.6.1).

La oxidación  $Co(II) \rightarrow Co(III)$  aunque ha sido frecuentemente observada en sistemas macrocíclicos tipo Robson, el potencial al que esta ocurre es muy susceptible a las condiciones de trabajo<sup>(28)</sup>, e incluso puede no observarse con claridad<sup>(32)</sup>.

Cabe mencionar que el proceso de oxidación  $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$  es muy sensible a sutiles cambios en el entorno macrocíclico, por ejemplo, mientras que esta oxidación se observa a 0.844 V (vs NHE) en el compuesto  $[Co\{S_6\}]^{2+}$  este mismo proceso ocurre a 0.680 V (vs NHE)<sup>(110)</sup> en el análogo  $[Co\{S_3\}]^{2+}$  (donde  $\{S_3\}$  y  $\{S_6\}$  representan a los tioéteres corona [9]ano $S_3$  y [18]ano $S_6$

respectivamente), consecuentemente, es de esperarse que el cambio en la naturaleza de los átomos donadores de un entorno típicamente duro a uno más blando modifique de manera muy significativa el potencial al que ocurre la oxidación  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ , compárese por ejemplo el potencial del sistema  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  (0.1 V vs NHE) con el mencionado anteriormente para  $[\text{Co}\{\text{S}_6\}]^{2+/3+}$  (+0.60 V vs. NHE). Lo anterior es relevante pues el macrociclo  $\text{L}^3$  ofrece un entorno más blando ( $\text{N}_2\text{S}_2$ ) que los sistemas de cobalto con ligantes tipo Robson reportados a la fecha, en los cuales el entorno  $\text{N}_2\text{O}_2$  es invariante, por lo que, si la oxidación a  $\text{Co(III)}$  en sistemas  $\text{N}_2\text{O}_2$  se observa alrededor de 0.6 V (vs SCE)<sup>(28)</sup>, este proceso debe ocurrir a potenciales significativamente mayores en el complejo con  $\text{L}^3$ . De hecho es posible que la oxidación ocurra a potenciales superiores a la barrera de oxidación impuesta por las condiciones experimentales (aprox. 1.3 V vs SCE).

En relación a las dos señales de reducción observadas en el compuesto de cobalto, (Figura 100), es probable que estas puedan asociarse a la reducción sucesiva  $\text{Co(II)}_2 \rightarrow \text{Co(II)Co(I)} \rightarrow \text{Co(I)}_2$ .

Si bien la reducción a  $\text{Co(I)}$  se ha observado que ocurre a potenciales iguales o menores que los compuestos análogos de  $\text{Ni(II)}$ <sup>(18)</sup>, existen diferencias importantes entre los macrociclos tipo Robson donadores  $\text{N}_4\text{O}_2$  y el macrocíclico  $\text{L}^3$ , pues los primeros en general favorecen geometrías piramidales de espín alto ( $\text{C}_{4v}$ ) u óctaédricas, mientras que el ligante  $\text{L}^3$ , según lo observado en el presente trabajo, favorece configuraciones piramidales o cuadradas de espín bajo. Esta diferencia es importante sobre todo para la reducción  $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(I)}$  pues claramente este proceso debe ser energéticamente más costoso en una configuración cuadrada o piramidal de espín bajo que en una octaédrica. Adicionalmente, tomando en cuenta que la reducción de  $\text{Co(II)}$  no implica, (como es el caso de  $\text{Ni(II)}$ ), la ocupación de un orbital de mayor energía, es razonable que en los compuestos con el ligante  $\text{L}^3$ , la reducción de  $\text{Ni(II)}$  se observe a potenciales más negativos que la reducción de  $\text{Co(II)}$ .

Claramente el presente estudio electroquímico no es concluyente, pues sólo un análisis más detallado de las propiedades redox (en particular la

---

columbimetría), revelará si los procesos redox aquí presentados corresponden a reducciones monoelectrónicas. Por otro lado, existe la posibilidad de que cambiando las condiciones del estudio electroquímico sea posible observar los procesos de oxidación. Adicionalmente la polarografía diferencial de pulsos permitirá asignar con mayor certeza los valores del potencial oxido-reducción de los sistemas estudiados.

## Capítulo 4

### Conclusiones y Perspectivas

Con respecto a los objetivos originalmente planteados en el proyecto de tesis, en particular en relación a la obtención de compuestos macrocíclicos de rutenio, la reactividad de este ión metálico resultó muy distinta de los esperado, pues se observó que la reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$  y el precursor macrocíclico  $\text{L}^1$  (donde  $\text{L}^1$  proviene de una dicetona), genera un compuesto bimetalico, independientemente de la proporciones estequiométricas de los reactivos (1:1 ó 1:2, L:M).

El producto así obtenido:  $[\text{Ru}_2\text{L}^1(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2)]$  no presenta la estereoquímica requerida para llevar a cabo la ciclización, según se infiere de los espectros de resonancia magnética nuclear. De hecho, la adición de etilendiamina a este compuesto produce la sustitución del precursor macrocíclico.

Adicionalmente cuando el precursor macrocíclico presenta grupos aldehído, la reacción entre éste y  $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  produce la inserción de rutenio al enlace Ar-CHO, lo que claramente no conduce a la formación de un compuesto macrocíclico.

De acuerdo a lo presentado en la sección 3.3, a fin de obtener un compuesto macrocíclico de rutenio empleando el precursor macrocíclico  $\text{L}^1$ , es necesario evitar la formación del compuesto dimetalico,  $[\text{Ru}_2\text{L}^1(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4\text{Cl}_2]$ , pues el ion metálico en éste compuesto reacciona más rápidamente con la diamina, que el grupo carbonilo del precursor macrocíclico  $\text{L}^1$ .

Empleando técnicas de alta dilución es probable que se favorezca la formación del compuesto monometálico  $[\text{RuL}^1(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ , el cual dada la hexacoordinación del ión metálico debe permitir la formación del macrociclo por la adición de etilendiamina.

De acuerdo a lo observado en los compuestos de cinc con  $\text{L}^1$  y  $\text{L}^2$ , existe la posibilidad de que la cavidad macrocíclica que el ligante  $\text{L}^1$  ofrece, resulte demasiado pequeña para alojar al ión  $\text{Ru}(\text{II})$ , por lo que será importante explorar la técnica de alta dilución empleando el precursor macrocíclico  $\text{L}^2$ .

Por otro lado, en relación a la síntesis y caracterización de sistemas macrocíclicos en los cuales el grupo diamino presenta solo dos átomos de carbono, es posible afirmar que los objetivos originalmente planteados se cumplieron satisfactoriamente pues fue posible preparar y caracterizar estructuralmente los compuestos  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Zn}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$ , y  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , de ellos, sólo este último había sido previamente descrito, aunque en un entorno ligeramente distinto:  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Debido a que existen diferencias entre  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$ , tanto en el ángulo Cu-O-Cu, como en el número de coordinación del ión metálico en estado sólido, es posible que las propiedades magnetoquímicas de  $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  no sean iguales a las estudiadas en  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ , por lo que será importante llevar a cabo un estudio de la susceptibilidad magnética a temperatura variable a fin de corroborar esta posibilidad.

De hecho, en todos los compuestos estudiados, el valor del momento magnético efectivo a temperatura ambiente, es menor al valor esperado para una situación de sólo espín, lo que indica la presencia de acoplamientos antiferromagnéticos. La magnitud de este acoplamiento sólo podrá ser determinada mediante un estudio magnetoquímico detallado. En el caso de los compuestos de níquel :  $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{NO}_3)](\text{PF}_6)_2$  es claro que en disolución, el valor del momento magnético depende de la naturaleza del disolvente empleado, por lo que será interesante evaluar el comportamiento magnetoquímico en diferentes disolventes.

De los datos estructurales arrojados por los compuestos de Ni y Cu, es claro que la distancia intermetálica y los ángulos O-M-O son impuestos por la cavidad macrocíclica y no por los iones metálicos alojados en ella. Así pues, la arquitectura de la cavidad del macrociclo  $\text{L}^1$  favorece números de coordinación menores, (4 y 5) en comparación a los que se observan en el análogo  $\text{L}^2$ , (5 y 6). Lo anterior se explica por la contracción de la cavidad de  $\text{L}^1$  en relación a  $\text{L}^2$ , lo

que provoca que la fuerza del campo impuesta por el primero sea mayor a la del segundo.

Adicionalmente, se obtuvo un nuevo compuesto acíclico  $[Zn_2L^1Cl_2]$ , cuyas características estructurales son muy semejantes a las del análogo macrocíclico  $[Zn_2L^1Cl_2]$ . Ambas sustancias podrían ser empleadas como materias primas para efectuar reacciones de transmetalación a fin de generar nuevas especies tanto homo como heterobimetálicas derivadas de  $L^1$  y  $L^1$ .

Si bien los compuestos heterobimetálicos han sido estudiados para ligantes de tipo  $L^2$ , los análogos de  $L^1$  aún no han sido preparados. De particular relevancia será preparar los compuestos homo y heterobimetálicos derivados de  $Co(II)$  con el ligante  $L^1$ , con el ánimo de estudiar la reactividad de estos sistemas frente al oxígeno molecular, pues la distancia intermetálica impuesta por el macrociclo  $L^1$  es considerablemente menor a la observada en  $L^2$ , lo que hace factible que existan efectos cooperativos entre los iones metálicos alojados en  $L^1$ .

En relación a los sistemas macrocíclicos derivados de  $L^2$ , los compuestos  $[Cu_2L^2(AcO)](AcO)$  y  $[Zn_2L^2(AcO)](AcO)$  descritos en la presente tesis, muestran que el ligante adopta una conformación angular que es poco común en estos sistemas. Esto tiene como consecuencia que la geometría alrededor de los iones metálicos alojados en la cavidad sea piramidal, lo que difiere de la geometría octaédrica más comúnmente reportada. Queda por esclarecer cuales son los factores que inducen la conformación angular del macrociclo.

Según lo observado en los sistemas derivados de  $L^2$  y  $L^3$ , la conformación angular del macrociclo permite la inclusión de moléculas pequeñas que presenten grupos funcionales  $-NO_2$  por lo que será interesante evaluar las constantes de asociación de estos compuestos de inclusión, a fin de determinar la posibilidad de emplear estos sistemas como ionóforos selectivos.

Respecto a los compuestos derivados del macrociclo  $L^3$ , fue posible preparar los compuestos:  $[Cu_2L^3(MeOH)_2](NO_3)(PF_6)$ ,  $[Ni_2L^3](MeNO_2)(PF_6)_2$ ,  $[Zn_2L^3(AcO)](PF_6)$ , y  $[Co_2L^3(AcO)](PF_6)$ . De ellos sólo el compuesto de níquel

había sido descrito con anterioridad, aunque sus propiedades espectroscópicas no habían sido determinadas.

Cabe mencionar que el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ , constituye un raro ejemplo de un sistema bimetalico de Cu(II) en el que los iones metálicos están formando parte de un metalociclo  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ . El método de síntesis empleado en la obtención del compuesto de  $\text{Cu}^{2+}$ , (obtenido a partir de la transmetalación del compuesto de  $\text{Zn}^{2+}$ ), puede intentarse extrapolar a otros metales que también sean propensos a inducir la formación de puentes disulfuro, como es el caso de  $\text{Fe}^{3+}$ . Adicionalmente, será importante explorar la transmetalación como método de síntesis de compuestos con metales de la segunda y tercera serie de transición.

A pesar de que el tamaño de la cavidad del ligante macrocíclico  $\text{L}^3$  es semejante a la que presenta el macrociclo  $\text{L}^2$ , la presencia de grupos donadores tiofenolato en  $\text{L}^3$  le confiere propiedades fisicoquímicas muy distintas a las observadas en  $\text{L}^2$ . Así, no solo el ligante  $\text{L}^3$  hace más accesibles los bajos estados de oxidación, (en particular en el caso de Cu(I) y Co(I)), sino que favorece la formación de compuestos de espín bajo, en contraposición con el análogo  $\text{L}^2$  que favorece altos estados de oxidación y sistemas de espín alto.

Por otra parte, a pesar de que en los compuestos bimetalicos preparados en el presente trabajo, tanto  $\text{L}^2$  como  $\text{L}^3$  exhiben conformaciones angulares, existen diferencias significativas entre ellos, pues mientras que la estereoquímica en el átomo de oxígeno fenólico en  $\text{L}^2$  es planar, en el azufre del grupo tiofenolato en  $\text{L}^3$  es piramidal. A la luz del modelo unión-valencia, el enlace coordinado M-E es distinto en  $\text{L}^2$  y  $\text{L}^3$ , pues mientras que el átomo de oxígeno en el primero se coordina a los iones metálicos empleando híbridos  $sp^2$ , en el átomo de azufre en  $\text{L}^3$  la coordinación se lleva a cabo empleando híbridos  $sp^3$ . Como consecuencia, los dos planos  $\text{N}_2\text{ME}_2$  contenidos en el macrociclo tienden a ser coplanares cuando  $\text{E}=\text{O}$ , ( $\text{L}^2$ ). Este hecho favorece el acoplamiento

magnético en el metalociclo  $M_2E_2$ , en los sistemas derivados de fenol ( $L^1$  y  $L^2$ ), en relación al análogo azufrado  $L^3$ .

Como se mencionó anteriormente, los sistemas derivados de  $L^3$  favorecen configuraciones de espín bajo, mientras que tanto el ligante originalmente preparado por Robson y su análogo  $L^2$ , favorecen configuraciones de espín alto. La única diferencia entre  $L^3$  y el ligante de Robson es la presencia de  $Ar-S^-$  en lugar de  $Ar-O^-$  como grupo puente. De acuerdo a la serie espectroquímica, los ligantes donadores azufrados pueden considerarse como ligantes de campo débil. (mientras que los tioéteres se sitúan entre el agua y las aminas, los ligantes tiolato se ubican entre  $F^-$  y  $Cl^-$ )<sup>(112)</sup>, de esta forma resulta contradictorio que el ligante  $L^3$  promueva situaciones de espín bajo y su contraparte oxigenada de espín alto. Si se considera que el azufre posee orbitales  $d$  vacíos y accesibles, esto lo colocaría al final de la serie espectroquímica junto con las fosfinas y no al principio de la misma.

En general no existe suficiente evidencia experimental que permita considerar al azufre como un buen aceptor  $\pi$ , sin embargo, en compuestos con tioéteres corona, se conocen ejemplos de compuestos octaédricos perazufrados de  $Fe(II)$ <sup>(112)</sup> y  $Co(II)$ <sup>(110)</sup> en los que estos metales presentan configuración electrónica de espín bajo. Lo anterior sugiere la necesidad de reexaminar la posición de los ligantes azufrados en la serie espectroquímica.

**Capítulo 5**  
**Método Experimental**

**5.1 Condiciones generales de síntesis:** Todos los reactivos y disolventes empleados son de grado analítico (salvo que se especifique otra pureza). Las síntesis descritas en el presente capítulo se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas (salvo que se especifique lo contrario).

**5.2 Instrumental:** Los espectros electrónicos de absorción en disolución fueron colectados en un espectrofotómetro HP-8453 de arreglo de diodos. Los espectros electrónicos en estado sólido se colectaron en un espectrofotómetro CARY-5E. Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se colectaron en un equipo Bruker ER200D-SRC. Los espectros de resonancia magnética nuclear se colectaron en los siguientes equipos:

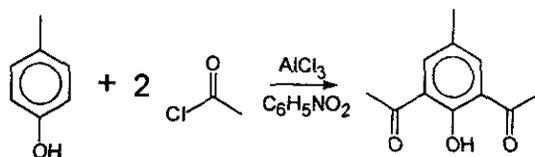
- Espectrómetro Bruker de 200 MHz de la Universidad de Edimburgo, para los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los precursores 2,6-dicarbonílicos y de los ligantes precursores de cadena abierta.
- Espectrometro Varian de 300 MHz de la Universidad de Guanajuato para los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  de los compuestos de Rutenio.
- Espectrometro Varian de 299.7 MHz de la USAI, F.Q. UNAM, para los espectros de  $^1\text{H}$  de los compuestos de Cinc.

La espectroscopía infrarroja fue colectada en un espectrofotómetro Nicolet Avatar-320. Tanto los análisis elementales como los espectros de masas  $\text{FAB}^+$  e Impacto electrónico fueron colectados en el Departamento de Química de la Universidad de Edimburgo. En todos los casos, los espectros  $\text{FAB}^+$  se colectaron en una matriz de alcohol 3-nitrobencílico. La conductancia molar fue evaluada en un puente de conductividad YSI-31 con una celda YSI-3403 cuya constante de celda es igual a  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ , empleando una disolución de  $\text{NEt}_4\text{PF}_6$   $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , con el fin de evaluar la certidumbre de las lecturas. En relación a la determinación de las estructuras cristalinas la colección de las difracciones se llevo a cabo en un difractor Stadi-4B del Departamento de Química de la Universidad de Edimburgo, salvo en el caso de  $[\text{Zn}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{AcO})]\text{PF}_6$  cuyas difracciones se colectaron en un equipo Siemens-P4 de la USAI, F.Q. UNAM. En todos los casos el refinamiento de las estructuras se llevó a cabo empleando el programa SHELXS-86. Los detalles de la difracción y el

refinamiento de cada una de las estructuras resueltas, se presentan en el Apéndice I.

### 5.3 Síntesis de precursores dicarbonílicos:

**2,6-diacetil-4-metil-fenol:** La síntesis de este compuesto se llevó a cabo a través de la diacilación Friedel-Crafts de *p*-cresol con cloruro de acetilo, empleando la técnica descrita por Mandal y Nag<sup>(19)</sup>, según el siguiente esquema:



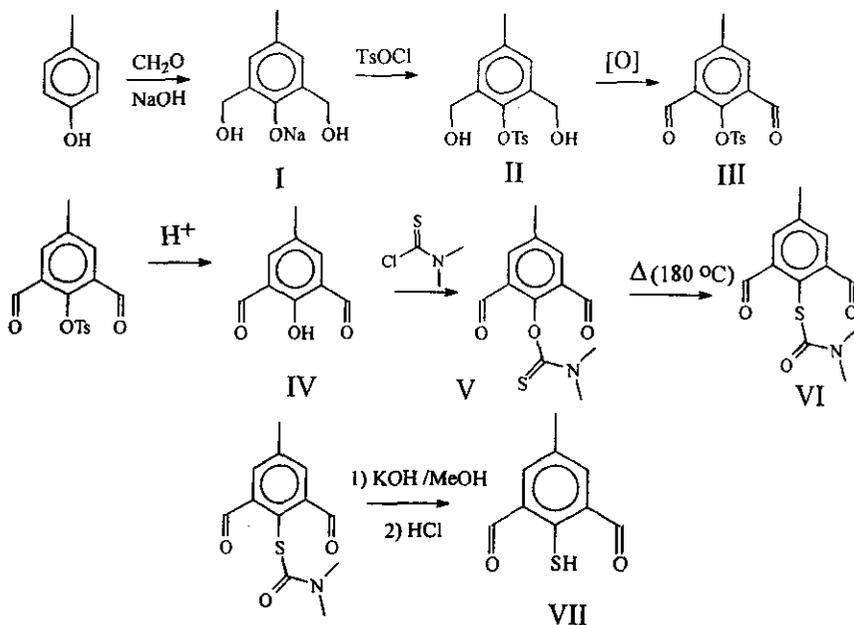
En un reactor de 1 L equipado con refrigerante, embudo de adición con purga de 100 mL, agitador mecánico y termómetro, se disuelven lentamente 200 g (1.5 mol) de AlCl<sub>3</sub>(anhidro) en 300 mL de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. A esta disolución se añaden 27 g (0.25 mol) de *p*-Cresol. A la disolución resultante se añaden gota a gota 54.5 mL (0.75 mol) de Cl-COCH<sub>3</sub>, en un período de 1.5 Hrs, enfriando la mezcla de reacción en un baño de hielo. Al finalizar la adición del cloruro de acetilo, la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta 65° C (el alcanzar esta temperatura toma aproximadamente 1.5 hrs), permaneciendo a esta temperatura por un lapso de 4 hrs. Transcurrido este tiempo, se agregan lentamente 400 mL de HCl (aq) al 18%. Esta adición se efectúa en la campana debido al desprendimiento de una gran cantidad de HCl<sub>(g)</sub>. Cuando se han agregado aproximadamente 200 mL se forma un precipitado muy denso que resulta difícil de agitar. Concluida la adición, a la mezcla de reacción se añaden 200 mL de agua y se transfiere a un embudo de separación de 2 L dejando reposar la mezcla toda la noche a fin de permitir la separación de las fases acuosa y orgánica.

La fase orgánica se separa y el disolvente se evapora en rotavapor. Es necesario adicionar repetidamente tolueno a fin de arrastrar las trazas de nitrobenzeno que permanecen en la muestra. El producto crudo (un líquido viscoso color café, que solidifica al enfriar), se redisuelve en EtOH y se lava con

carbón activado. posteriormente se evapora el disolvente y se recristaliza de éter de petróleo (fracción que destila entre 40 y 60° C), obteniéndose aproximadamente 35 g de producto con P.F. = 77 °C (75% rendimiento). El producto así obtenido se caracterizó por IR, en donde se observan dos bandas en la región de carbonilos en 1666 y 1636  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ , presentan las siguientes señales:

**RMN  $^1\text{H}$ :** Ar- $\underline{\text{CH}}_3$ : 2.33, singulete. -CO- $\underline{\text{CH}}_3$ : 2.66, singulete, Ar- $\underline{\text{H}}$ : 7.73, (ppm) singulete, O- $\underline{\text{H}}$ : 13.11, singulete.  
**RMN  $\text{C}^{13}$**  Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  20.15, CO- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ : 29.34,  $\underline{\text{C}}(\text{ar})\text{-C=O}$ : 123.75,  $\underline{\text{C}}(\text{ar})\text{-CH}_3$ : (ppm) 127.55,  $\underline{\text{C}}(\text{ar})\text{-H}$ : 136.73,  $\underline{\text{C}}(\text{ar})\text{-OH}$ : 160.40, - $\underline{\text{C}}\text{O-CH}_3$ : 201.6

**2,6-diformil-4-metil-tiofenol:** La síntesis de este compuesto dicarbonílico se efectúa siguiendo la técnica descrita por Gagné<sup>(28)</sup> y modificada por A. Atkins<sup>(22b)</sup>, según el siguiente esquema:



A una disolución de 20 g de NaOH en 80 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  se añaden 43.2 g (0.4 mol) de *p*-cresol (4-metilfenol). Esta mezcla se agita vigorosamente hasta

disolución completa. Posteriormente se agregan 84 mL de una disolución de  $\text{CH}_2\text{O}$  al 35% (0.88 mol). La disolución amarilla resultante se deja en reposo por 48 Hrs, obteniéndose un precipitado blanco. Este producto se lava en repetidas ocasiones con una disolución saturada de  $\text{NaCl(ac)}$  y se seca en el embudo buchner por succión.

El producto seco, 2,6-dimetilol,4-metil-fenolato de sodio, (I), se transfiere a un matraz de tres bocas de 1L, y se agregan 300 mL de una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  0.1M. La suspensión se agita vigorosamente con un agitador mecánico por un lapso de 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se agregan 98.8 g (0.52 mol) de cloruro del ácido *p*-toluensulfónico suspendido en 200 mL de tolueno. La mezcla resultante se mantiene en agitación por 24 Hrs., con lo que se obtienen 75.8 g de un precipitado blanco, (2,6-dimetilol-4-metil-tosilfenol (II)), el cual se filtra y seca al vacío. El rendimiento en este punto es de 56%.

Este producto se disuelve en 90 mL de ácido acético glacial y se coloca en un matraz de 3 bocas de 1L equipado con un condensador, agitador mecánico y embudo de adición de 250 mL. En el embudo de adición se coloca una disolución de 66.6 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en 200 mL de ácido acético glacial. La disolución se calienta a reflujo y se añade gota a gota la disolución de dicromato. El total del volumen se añade en un período de dos horas. La mezcla de reacción resultante se mantiene a reflujo por 20 minutos adicionales, después de lo cual se enfría lentamente (12 Hrs.)

Al enfriar se obtiene un precipitado color café y una disolución verde. El precipitado (2,6-diformil-4metil-tosilfenol (III)) se filtra y lava con agua en repetidas ocasiones, para posteriormente secarlo al vacío.

El grupo tosilo se elimina con facilidad adicionando lentamente (III) a 180 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. La disolución café oscuro resultante se enfría en baño de hielo por un lapso de 1 hora. A esta disolución se añaden lentamente trozos de hielo hasta que el volumen final es de 800 mL. La suspensión resultante se deja en reposo toda la noche, después de lo cual se obtiene un precipitado café. Este se filtra y lava en repetidas ocasiones con agua a 4 °C y se recristaliza de tolueno. El rendimiento total en este punto es de 20 %, equivalentes a 13.3 g de 2,6-diformil-4metil-fenol (IV). (Ese producto debe

manejarse con cuidado pues se impregna fácilmente en la piel produciendo manchas amarillas que duran por varios días).

En un matraz de 3 bocas equipado con un condensador se colocan 3.00 g (0.018 mol) de IV y 4.00 g (0.035 mol) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). Esta mezcla se disuelve en 30 mL de DMF seca y desoxigenada. A esta disolución se añaden 3.35 g (0.027 mol) de cloruro de *N,N*-dimetiltiocarbamoilo. La disolución resultante se mantiene a 175 °C bajo atmósfera de N<sub>2</sub> por un período de dos horas, obteniéndose un precipitado amarillo y una disolución café. Este producto de reacción se vierte en 30 mL de una mezcla hielo-agua. La mezcla resultante se filtra y lava con H<sub>2</sub>O (50 mL), HCl al 5% (50 mL), H<sub>2</sub>O (50 mL), Na<sub>2</sub>CO<sub>3(ac,sat)</sub> (50 mL) y finalmente H<sub>2</sub>O (50 mL). El producto resultante se seca sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obteniéndose 4.6 g (100% rendimiento) de 2,6-diformil-4-metil-*N,N*-dimetiltiocarbamoil-fenol (V).

Este producto se coloca en un matraz Schlenk y se calienta a 170 ± 10 °C bajo atmósfera de N<sub>2</sub> por un lapso de 20 a 25 min.. Al enfriar, el producto café resultante, solidifica. Este se redissuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lava con carbón activado en dos ocasiones. Al agregar EtOH, evaporar el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y enfriar a 0 °C se obtienen 2.77g (60% rendimiento) de 2,6-diformil-4-metil-*N,N*-dimetilcarbamoil-tiofenol (VI). Este producto se recrystaliza en dos ocasiones de EtOH. El producto se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, presentando la siguientes señales:

**RMN <sup>1</sup>H:** Ar-CH<sub>3</sub>: 2.47, singulete, N-CH<sub>3</sub>(a): 3.02, singulete, N-CH<sub>3</sub>(b): 3.22 ,  
(ppm) singulete, Ar-H: 8.03, singulete, CH=O: 10.57, singulete

**RMN C<sup>13</sup>:** Ar-C<sub>H</sub><sub>3</sub>: 20.96, N(C<sub>H</sub><sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 37.29, C(ar)-CH<sub>3</sub>: 133.94, C(ar)-H: 138.08,  
(ppm) C(ar)-S: 140.93, CHO 190.08.

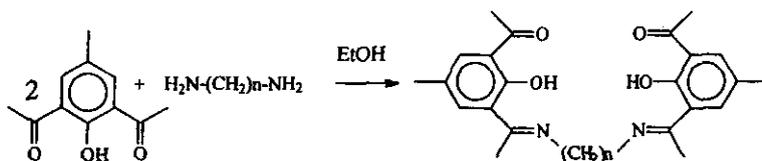
Las manipulaciones que a continuación se describen deben efectuarse bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, empleando disolventes desoxigenados: 0.384 g (1.53 mmol) de VI se colocan en un matraz Schlenk de 50 mL y se disuelven en 25 mL de MeOH. A esta disolución se agregan 0.2 g (5.0 mmol) de NaOH. Esta mezcla se mantiene a reflujo por un período de 4 Hrs. La disolución color

naranja intenso resultante se evapora lentamente a sequedad. El sólido naranja resultante se redissuelve en 25 mL H<sub>2</sub>O se realizan 3 extracciones con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL cada vez), desechando la fase orgánica. A la fase acuosa se agrega gota a gota una disolución acuosa de HCl al 5%, con lo que se forma inmediatamente un precipitado blanco. La adición de HCl se suspende hasta la decoloración total de la disolución naranja, (a partir de este punto no es necesaria la atmósfera de N<sub>2</sub> por lo que la purificación del producto puede efectuarse en sistemas abiertos). A la mezcla obtenida anteriormente se agregan aprox. 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se transfiere a un embudo de separación, donde la mezcla se extrae en 3 ocasiones con porciones de 100 mL de H<sub>2</sub>O, desechando la fase acuosa.

La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub>(anh) por un período de 6-8 Hrs. después de lo cual se filtra y se agregan 50 mL de hexano, se evapora lentamente el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con lo que comienza a precipitar un sólido blanco, la disolución se refrigera con lo que se completa la precipitación, obteniéndose 250 mg (80% rendimiento) de 2,6-diformil-4-metil-tiofenol (VII). Este producto se caracterizó por espectroscopía IR donde se observa una banda intensa en 1680 cm<sup>-1</sup> (-CHO) espectroscopía de masas (IE) M<sup>+</sup> = 180 (esperado 180). RMN <sup>1</sup>H y análisis elemental, obs.,(calc.): %C: 59.6,(60.0), %H: 5.14,(4.47).

#### 5.4 Síntesis de precursores macrocíclicos:

La condensación 2+1 del 2,6-diformil-4-metil-fenol con diaminas se efectúa según el esquema III empleando el siguiente procedimiento:



Esquema III

A una disolución de 0.192 g (1.0 mmol) de 2,6-diacetil-4metil-fenol en 35 mL de EtOH se agregan gota a gota 0.5 mmol de etilendiamina (disuelta en 5 mL de EtOH). La disolución se torna amarilla inmediatamente debido a la

formación de la base de Schiff. Casi inmediatamente se observa la aparición de un precipitado amarillo. La mezcla de reacción se mantiene a 50 °C por 30 min. Después de lo cual se filtra y lava con EtOH frío, obteniéndose un rendimiento de 90% (promedio de varias preparaciones). El producto se caracterizó por espectro IR donde se observan las bandas esperadas para C=O (1684 cm<sup>-1</sup>) y C=N (1636 cm<sup>-1</sup>), Espectro de masas (IE M<sup>+</sup>= 408), análisis elemental: obs.,(calc.): %C: 68.54,(68.18), %H: 6.01,(5.68), %N: 8.22,(7.95), RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C

**RMN <sup>1</sup>H:** Ar-CH<sub>3</sub>: 2.26, triplete J= 0.6 Hz, -C(NR)-CH<sub>3</sub>: 2.41, singulete, COCH<sub>3</sub>: (ppm) 2.64, singulete, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N: 4.01, singulete, Ar-H(a): 7.47, doble de dobles Jab= 2.3 Hz, J= 0.6 Hz. Ar-H(b): 7.65, doble de dobles Jab= 2.3 Hz, J= 0.6 Hz.

**RMN C<sup>13</sup>** C(NR)CH<sub>3</sub>: 16, Ar-CH<sub>3</sub>: 21, COCH<sub>3</sub>: 31, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N 49, C(ar)-CH<sub>3</sub>: (ppm) 121, C(ar)C(NR)CH<sub>3</sub>: 125, C(ar)COCH<sub>3</sub>: 127, C(ar)-H 133, C(ar)-H: 134.5, C(ar)-OH: 163, Ar-C(NR)CH<sub>3</sub>:173, Ar-COCH<sub>3</sub>: 200.

Cuando se emplea propilendiamina en la condensación, la formación de la base de Schiff también es inmediata, sin embargo, la precipitación del producto toma varias horas. El rendimiento promedio de esta síntesis es menor, (80%), debido principalmente a que el producto es más soluble que el derivado de etilendiamina. El producto resultante se caracterizó por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

**RMN <sup>1</sup>H:** Ar-CH<sub>3</sub>: 2.26, triplete J= 0.6 Hz, -C(NR)-CH<sub>3</sub>: 2.38, singulete, COCH<sub>3</sub>: (ppm) 2.66, singulete, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N: 3.77, triplete J= 6.6 Hz, Ar-H(a): 7.45, doble de dobles Jab= 2.3 Hz, J= 0.6 Hz. Ar-H(b): 7.65, doble de dobles Jab= 2.3 Hz, J= 0.6 Hz.. La señal debida al grupo N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N no se observa en el espectro.

**RMN C<sup>13</sup>** C(NR)CH<sub>3</sub>: 15, Ar-CH<sub>3</sub>: 20, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N: 30, COCH<sub>3</sub>: 32, (ppm) NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N: 46, C(ar)-CH<sub>3</sub>: 119, C(ar)-C(NR)CH<sub>3</sub>: 124, C(ar)-COCH<sub>3</sub>: 127, C(ar)-H 133, C(ar)-H: 134, C(ar)-OH: 164, Ar-C(NR)CH<sub>3</sub>:173, Ar-COCH<sub>3</sub>: 200.

### 5.5 Síntesis de Compuestos de Coordinación:

**5.5.1 Síntesis de  $[Ru_2L^{1'}(P(C_6H_5)_3)_4Cl_2]$ :** A una disolución de 0.051g (0.125 mmol) de  $L^{1'}$  en 50 mL de EtOH se agregan 0.24g (0.25 mmol) de  $RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_3$ <sup>(91)</sup>. La mezcla resultante se calienta a ebullición. Cuando han transcurrido aproximadamente 10 minutos, el  $RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_3$  se disuelve por completo generando una disolución de color rojo intenso. Minutos después se observa la aparición de un precipitado rojo. Esta mezcla de reacción se mantiene en ebullición por un lapso de 40 minutos. El precipitado se filtra y lava con  $Et_2O$  a fin de remover el posible exceso de  $P(C_6H_5)_3$ . Se obtienen como promedio 0.16g de producto. El espectro de IR muestra tanto bandas de absorción de fosfinas, (ca. 700 y 580  $cm^{-1}$ ) como bandas del ligante (C=N en 1630  $cm^{-1}$ ). El Análisis elemental de este producto es el siguiente: obs.,(calc.): %C: 63.55, (66.7), %H: 5.19,(5.01), %N: 1.42,(1.62). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobencílico), presenta los siguientes fragmentos:

observado	asignación	fórmula	esperado
509	$RuL^{1'}$	$RuC_{24}H_{26}O_4N_2$	508
547	$RuL^{1'}Cl$	$RuC_{24}H_{26}O_4N_2Cl$	543
625	$Ru(P\phi_3)_2$	$RuP_2C_{36}H_{30}$	626
661	$Ru(P\phi_3)_2Cl$	$RuP_2C_{36}H_{30}Cl$	661
771	$RuL^{1'}P\phi_3$	$RuPC_{42}H_{41}N_2O_4$	770
908	$Ru_2L^{1'}P\phi_3Cl$	$Ru_2ClPC_{42}H_{41}N_2O_4$	907
1070	$RuL^{1'}(P\phi_3)_2Cl$	$RuPCIC_{60}H_{56}N_2O_4$	1067
1171	$Ru_2L^{1'}(P\phi_3)_2Cl$	$Ru_2PCIC_{60}H_{56}N_2O_4$	1169

El los espectros de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{31}P$  pueden observarse las siguientes señales:

**RMN  $^1H$ :**  $Ar-CH_3$ : 2.07,  $-C(NR)-CH_3$ : 1.9,  $COCH_3$ : 2.6,  $N(CH_2)_2N$ : 3.1 y 4.5, se observa además un grupo de señales entre 6.7 y 8 ppm correspondientes a los protones de la trifenilfosfina y a los protones aromáticos de  $L^{1'}$ .

**RMN  $^{13}C$**   $C(NR)CH_3$ : 15.3,  $Ar-CH_3$ : 17.2,  $COCH_3$ : 26,  $N(CH_2)_2N$  41.7 y 41.3,  $C(ar)-CH_3$ : 121,  $C(ar)C(NR)CH_3$ : 118,  $C(ar)-OH$ : 164,  $Ar-C(NR)CH_3$ :174,  $Ar-COCH_3$ : 195. Adicionalmente se observan un gran número de señales entre 122 y140 ppm correspondientes a los C de los ligantes  $P\phi_3$ .

**RMN  $^{31}\text{P}$**  Se observan 2 señales intensas en 72 y 68 ppm.  
(ppm)

### 5.5.2 Síntesis de Compuestos derivados de $\text{L}^1$ :

**$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ :** A una disolución de 0.248g, (1 mmol) de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de MeCN se agregan 0.192g (1 mmol) de 2,6-diacetil-4-metil-fenol. La disolución resultante se mantiene en ebullición por un período de 15 minutos, después de lo cual se agregan gota a gota 0.06g (1 mmol) de etilendiamina, disueltos en 20 mL de MeCN. La disolución roja resultante se mantiene en reflujo por un lapso de 3 horas. A la disolución resultante se agregan 0.65 g (4 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , disueltos en 30 mL de MeCN. La disolución resultante se concentra a un volumen final de 25 mL, después de lo cual se añaden 40 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$  con lo que se obtiene 0.29 g de un precipitado color rojo. (70 % de rendimiento). Si ésta reacción se lleva a cabo empleando EtOH como disolvente se obtiene un precipitado color verde, el cual al disolverlo en MeCN cambia de color a rojo intenso, lo que sugiere que en EtOH se obtiene un compuesto octaédrico, mientras que en acetonitrilo se estabiliza la geometría cuadrada. El análisis elemental de este producto es: obs.,(calc.): %C: 40.53,(37.27), %H: 4.41,(3.61), %N: 7.79,(6.69). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobencílico), presenta los siguientes fragmentos:

observado	asignación	fórmula	esperado
489	$[\text{NiL}^1]$	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$	488
546	$[\text{Ni}_2\text{L}^1]$	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}_2$	546
691	$[\text{Ni}_2\text{L}^1]\text{PF}_6$	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}_2\text{PF}_6$	691

**$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ :** A una disolución de 0.199g (1 mmol) de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de EtOH, se agregan 0.192g (1 mmol) de 2,6-diacetil-4-metil-fenol. Esta disolución permanece en reflujo por un lapso de quince minutos y posteriormente se agregan gota a gota 2 mL de una disolución 0.5 M de etilendiamina en EtOH. La disolución color verde oscuro resultante se mantuvo

en reflujo por un lapso de 8 horas, después de las cuales, la disolución se filtra y se agregan 0.33 g (2 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  previamente disueltos en MeOH. Al concentrar y enfriar, se obtiene una mezcla de productos color verde y rojo. Sin embargo el producto color verde es soluble en EtOH caliente, por lo que se lava en repetidas ocasiones con este disolvente.

El producto color rojo (aproximadamente 100mg), se recristalizó por difusión lenta de Et<sub>2</sub>O a una disolución de MeCN. El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra la absorción correspondiente a la base de Schiff en  $1616\text{ cm}^{-1}$  así como las bandas asociadas al ion  $\text{PF}_6^-$ . El análisis elemental de este compuesto es el siguiente: obs.,(calc.): %C: 38.09,(36.84), %H: 3.86,(3.57), %N: 6.84,(6.61).

El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobenílico), presenta los siguientes fragmentos:

Observado	asignación	Fórmula	esperado
493	[CuL <sup>1</sup> ]	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$	493
555	[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ]	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}_2$	556
701	[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ] $\text{PF}_6$	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}_2\text{PF}_6$	701

**[Zn<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>]:** A una disolución que contiene 0.102g del precursor macrocíclico L<sup>1</sup> (0.25 mmol) en 50 mL de MeOH se agregan lentamente 0.034 g (0.25 mMol) de ZnCl<sub>2</sub>, lo que provoca un ligero cambio en el color amarillo de la disolución del ligante tomándose menos intenso. Posteriormente se agregan 0.5 mL de una disolución 0.5 M de etilediamina en MeOH (0.25 mmol). La mezcla de reacción permanece en ebullición por un lapso de quince minutos, después de lo cual se agregan 0.034 g de ZnCl<sub>2</sub>. Unos cuantos minutos después de efectuada la adición de la última porción de Zn(II) se observa la aparición de un precipitado amarillo pálido. El espectro de infrarrojo de este producto muestra las absorciones características de la base de Schiff en  $1620\text{ cm}^{-1}$ . En promedio esta síntesis procede con un 60% de rendimiento.

**[Zn<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:** A una disolución que contiene 0.96g (0.5 mMol) de 2,6-diacetil,4-metil-fenol en 50 mL de MeOH se agrega 0.11g (0.5 mMol) de Zn(AcO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O

disueltos en 15 mL de MeOH. la disolución resultante se mantiene en reflujo por 30 minutos, después de lo cual se agrega 1 mL de una disolución 0.5 M (0.5 mMol) de etilendiamina en MeOH. La disolución resultante se mantiene en reflujo por una hora más, después de lo cual se agregan 0.32g (2 mMol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . La disolución resultante se concentra lentamente hasta un volumen final de 15 mL con lo que al enfriar precipita un producto color amarillo intenso. En promedio se obtiene alrededor de 0.18 g de producto (80% de rendimiento). El espectro infrarrojo de este producto muestra entre otras, las siguientes señales  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $846$  y  $560\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PF}_6^-$ ). La conductancia molar en  $\text{MeNO}_2$  es de  $230\text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ . El espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , muestra las siguientes señales:

**RMN  $^1\text{H}$ :** Ar- $\underline{\text{CH}_3}$ : 2.33 ppm., -C(NR)- $\underline{\text{CH}_3}$ : 2.79 y 2.54 ppm., N( $\underline{\text{CH}_2}$ ) $_2$ N: 3.89 y 4.25, (ppm) Ar- $\underline{\text{H}}$  7.94 ppm. Adicionalmente se observa una señal en 16.16 ppm. que se atribuye a  $\text{NH}_4\text{PF}_6$

### 5.5.3 Síntesis de Compuestos derivados de $\text{L}^{2-}$ :

**$[\text{Ni}_2(\text{L}^{2-})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2$ :** A una disolución que contiene 0.192 g (1.0 mmol) de 2,6-diacetil-4 metil-fenol en 30 mL de EtOH, se agregan 0.248 g (1.0 mmol) de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 0.074 g de propilendiamina, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo por 2 horas, después de lo cual se agregan 0.66 g (4 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . La disolución resultante se mantiene en reflujo por una hora adicional, después de lo cual se evapora hasta un volumen final de 5 mL. A esta disolución se difunde lentamente  $\text{Et}_2\text{O}$ , obteniéndose 0.19 g (50% de rendimiento) de un producto cristalino color verde. Análisis elemental: obs., (calc. para  $[\text{Ni}_2(\text{L}^{2-})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ): %C: 46.08,(45.88), %H: 5.68,(5.77), %N: 6.87,(6.29). El espectro IR muestra una banda intensa y aguda en  $3380\text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración del grupo  $\text{NH}_2$  y una vibración ancha e intensa en  $1620\text{ cm}^{-1}$  probablemente debida a la sobreposición de los grupos C=N y C=O. El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobencílico), presenta los siguientes fragmentos:

observado	asignación	fórmula	Esperado
304	$[\text{NiL}^{2-}]$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$	305

263	$[\text{Ni}_2\text{L}^{2''}]$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}_2$	363
422	$[\text{Ni}_2\text{L}^{2''}(\text{AcO})]$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}_2$	422
554	$[\text{Ni}(\text{L}^{2''})_2]$	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$	522
611	$[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2]$	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}_2$	610
670	$[\text{Ni}_2(\text{L}^{2''})_2(\text{AcO})]$	$\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ni}_2$	669

**$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)(\text{AcO})_2]$ :** 0.199g de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol), se disuelven en 15 mL de MeOH, posteriormente se añaden 0.192g (1 mmol) de 2,6-diacetil-4-metilfenol. La reacción permanece en reflujo durante 15 minutos, después de lo cual se añade 1mmol de propilendiamina (2 mL de una disolución 0.5 M en MeOH). La disolución color verde oscuro resultante permanece en reflujo por un período de 3 horas. Transcurrido este tiempo la disolución resultante se concentra a un volumen final de 2 mL. Finalmente se añaden 20 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ . La disolución resultante permanece a 273 K durante varios días hasta la aparición de un precipitado verde, el cual se filtra y lava con éter. De esta forma se obtienen 0.26g de producto (75% de rendimiento). El compuesto así obtenido se recristalizó convenientemente por difusión de vapores de éter a una disolución del complejo en  $\text{CHCl}_3$ . El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra varias bandas en la región asociada a los grupos carbonilo 1613 (C=N) y 1586, 1564, 1545  $\text{cm}^{-1}$ . El análisis elemental de este compuesto es: Obs., (calculado para  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})]\text{AcO}$ ): %C: 50.56,(54.7), %H: 5.86, (5.69), %N: 7.15, (7.97). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobencílico), muestra los siguientes fragmentos:

observado	Asignación	fórmula	esperado
584	$\text{Cu}_2\text{L}^2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}_2$	584
643	$\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{AcO})$	$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2$	643

**$[\text{Zn}_2(\text{L}^2)(\text{AcO})]\text{PF}_6$ :** A una disolución que contiene 0.96g (0.5 mMol) de 2,6-diacetil,4-metil-fenol en 50 mL de MeOH se agrega 0.11g (0.5 mMol) de  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  disueltos en 15 mL de MeOH. la disolución resultante se mantiene en reflujo por 30 minutos, después de lo cual se agrega 1 mL de una disolución

0.5 M (0.5 mMol) de propilendiamina en MeOH. La disolución resultante se mantiene en reflujo por una hora más, después de lo cual se agregan 0.32g (2 mMol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . La disolución resultante se concentra lentamente hasta un volumen final de 25 mL con lo que al enfriar precipita lentamente un producto color amarillo intenso. En promedio se obtiene alrededor de 0.19 g de producto (90% de rendimiento). El espectro infrarrojo de este producto muestra varias señales en la región 1540 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=N y AcO<sup>-</sup>), así como dos bandas intensas en 846 y 560  $\text{cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). La conductividad molar en MeNO<sub>2</sub> es de 78  $\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$ , que corresponde a un electrolito 1:1. El espectro de RMN de <sup>1</sup>H, muestra las siguientes señales:

**RMN <sup>1</sup>H:**  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ : 1.81 ppm., Ar- $\text{CH}_3$ : 2.21 ppm., -C(NR)- $\text{CH}_3$ : 2.40 ppm., N- $\text{CH}_2$ - (ppm)  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N: 3.72 y 3.81 ppm., Ar- $\text{H}$  7.50 ppm.

#### 5.5.4 Síntesis de Compuestos derivados de L<sup>3</sup> y L<sup>4</sup>:

**[Co<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)(AcO)]PF<sub>6</sub>:** Este complejo fue preparado a partir de la transmetalación *in situ* del complejo de Zn: A una disolución que contiene 0.045g (0.25 mmol) de 2,6-diformil-4-metil-tiofenol en 30 mL de MeCN se añaden 0.054 g (0.25 mmol) de Zn(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, con esto la disolución se torna a un color amarillo intenso. La disolución resultante se mantiene a reflujo por un lapso de 15 a 20 minutos, después de lo cual se agregan gota a gota 0.25 mmol (0.02 mL) de propilendiamina disueltos en 5 mL de MeCN. La disolución resultante permanece en reflujo por 1 hora adicional, después de lo cual se añaden 0.074g (0.3mmol) de Co(AcO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, disueltos en 10 mL de MeOH, la disolución resultante cambia rápidamente de color, tornándose rojo intenso. La disolución permanece a reflujo por espacio de 30 min., después de lo cual se agregaron 0.16 g (1.0 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> disueltos en 10 mL de MeOH, la disolución se concentra a un volumen final de 10 mL, y se enfría a 273 K obteniéndose 0.069 g de un polvo rojo. Análisis elemental: obs.,(calc.) para [Co<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)(AcO)](PF<sub>6</sub>) (C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>) %C: 33.79,(41.28), %H: 3.59,(3.86) %N: 7.19,(7.41). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobencílico), muestra un fragmento con m/z = 611 (98% de intensidad), asignable a [Co<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)(AcO)],

$(C_{26}H_{29}O_2N_4S_2Co_2) = 611$ , adicionalmente se observa un fragmento de  $m/z = 670$  (100% de intensidad), que presenta la misma distribución isotópica que el fragmento en 611, puede ser asignado a  $[Co_2(L^3)(AcO)_2]$ ,  $(C_{28}H_{32}O_4N_4S_2Co_2) = 670$ .

**$[Ni_2(L^3)](PF_6)_2$**  La síntesis de este compuesto se llevó a cabo a través de la transmetalación del compuesto análogo de Zn: 0.06 g (0.78 mmol) de  $[Zn_2L^3(AcO)]PF_6$ : se disuelven en 10 mL de MeOH, a la disolución resultante se agregan 0.068g (0.25 mmol) de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  disueltos en 5 mL de MeOH. La disolución resultante cambia inmediatamente a un color rojo intenso. A esta disolución se agregan 0.04g (0.25 mmol) de  $NH_4PF_6$  disueltos en 5 mL de MeOH, la disolución resultante se mantiene en ebullición hasta que el volumen final es de 10 mL, con lo que precipita un sólido microcristalino. El rendimiento promedio de esta síntesis es de 80%. El producto así obtenido se recristaliza de  $MeNO_2/Et_2O$ , obteniéndose cristales adecuados para la difracción de Rayos X. Análisis elemental: obs.,(calc.): %C: 33.48,(34.24), %H: 3.39,(3.11) %N: 6.51,(6.65). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobenílico), presenta los siguientes fragmentos:

Observado	Asignación	fórmula	esperado
549	$[Ni_2L^3]$	$C_{24}H_{26}N_4S_2Ni_2$	550
694	$[Ni_2L^3]PF_6$	$C_{24}H_{26}N_4S_2Ni_2PF_6$	696

**$[Cu_2(L^3)(NO_3)(MeOH)_2]PF_6$** : La síntesis de este compuesto también se llevó a cabo por la transmetalación de  $[Zn_2L^3(AcO)]PF_6$ : 0.06 g (0.78 mmol) de  $[Zn_2L^3(AcO)]PF_6$ : se disuelven en 10 mL de MeOH, a la disolución resultante se agregan 0.058g (0.25 mmol) de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  disueltos en 5 mL de MeOH. La disolución resultante cambia inmediatamente a un color rojo intenso. A esta disolución se agregan 0.04g (0.25 mmol) de  $NH_4PF_6$  disueltos en 5 mL de MeOH, la disolución resultante se mantiene en ebullición hasta que el volumen final es de 10 mL. Al enfriar la disolución resultante a 273 K se obtienen 65 mg (60% rendimiento promedio) de un polvo microcristalino. Cristales de la calidad adecuada para la difracción de rayos X se obtuvieron de la difusión de  $Et_2O$  en

MeOH a 273K. Análisis elemental: obs.,(calc.): %C: 33.48,(37.5), %H: 3.38,(4.11) %N: 8.58,(8.41). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobenílico), presenta los siguientes fragmentos:

Observado	asignación	fórmula	esperado
559	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ]	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	560
621	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ]NO <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	622
706	[Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ]PF <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	705

[Zn<sub>2</sub>L<sup>3</sup>(AcO)]PF<sub>6</sub>: A una disolución que contiene 0.045g (0.25 mmol) de 2,6-diformil-4-metil-tiofenol en 30 mL de MeCN se añaden 0.054 g (0.25 mmol) de Zn(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, con esto la disolución se torna a un color amarillo intenso. La disolución resultante se mantiene a reflujo por un lapso de 15 a 20 minutos, después de lo cual se agregan gota a gota 0.25 mmol (0.02 mL) de propilendiamina disueltos en 5 mL de MeCN. la disolución resultante permanece en reflujo por 1 hora adicional, después de lo cual se añaden 0.163 g (1mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y la disolución se concentra a un volumen final de 5 mL, a esta disolución se añaden 20 mL de éter etílico, con lo cual se obtiene un precipitado amarillo, en promedio 68 mg que representan 70% de rendimiento. El valor de la conductancia molar en MeNO<sub>2</sub> para esta compuesto es de 95 cm<sup>2</sup>/Ωmol, lo que está en el intervalo esperado para un electrolito 1:1. El espectro de infrarrojo muestra una absorción intensa en 1636 cm<sup>-1</sup> asignable tanto a la base de Schiff como a la presencia del anión AcO<sup>-</sup>, adicionalmente se observan absorciones debidas al anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en 840 y 560 cm<sup>-1</sup>. El análisis elemental presentó los siguientes valores:

	observado	calc para: [Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (AcO)]PF <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	calc para: [Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> (AcO)]PF <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O Zn <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
%H	4.42	3.80	4.13
%C	37.32	40.59	38.77
%N	6.78	7.28	6.96

El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobenílico), presenta los siguientes fragmentos:

observado	asignación	formula	esperado
565	$[Zn_2L^3]$	$C_{24}H_{26}N_4S_2Zn_2$	565
584	$[Zn_2L^3H_2O]$	$C_{24}H_{28}N_4S_2OZn_2$	583
624	$[Zn_2L^3(AcO)]$	$C_{26}H_{29}N_4S_2O_2Zn_2$	624

El espectro de RMN de  $^1H$ , muestra las siguientes señales:

RMN  $^1H$ :  $\underline{CH}_3CO_2^-$ : 1.59 ppm.,  $Ar-\underline{CH}_3$ : 2.27 ppm.,  $-\underline{H}C=N-R$ : 8.51 ppm.,  $N-\underline{CH}_2-$  (ppm)  $CH_2-\underline{CH}_2-N$ : 3.78 y 4.22 ppm.,  $N-CH_2-\underline{CH}_2-CH_2-N$ : 1.81 ppm.,  $Ar-\underline{H}$  7.37 ppm.

$[Ni_2(L^4)](PF_6)_2$ : A una disolución que contiene 0.045g (0.25 mmol) de 2,6-diformil-4-metil-tiofenol en 20 mL de MeCN, se agregaron 0.062g (0.25 mmol) de  $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$ . Esta disolución se permite que refluya por un período de 20 min. después de lo cual se agregan gota a gota 0.25 mmol de propilendiamina previamente disueltos en 3 mL de MeCN. La disolución resultante se refluye for 3 horas adicionales, Durante este periodo se forma un precipitado café, el cual se redisuelve al agregar 0.2 g de  $NH_4PF_6$  la disolución resultante se concentra hasta un volúmen final de 2 mL y se enfría a 253 K por 48 horas, con esto se obtienen 45 mg (40 % de rendimiento) de un precipitado cristalino color café, el cual pudo ser convenientemente recristalizado de MeCN/ $Et_2O$ . Por este método se obtuvieron cristales de la calidad adecuada para llevar a cabo el estudio de difracción de RX de monocristal. El espectro de IR muestra entre otras, las siguientes vibraciones:  $3373\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1628\text{ cm}^{-1}$  (C=N), así como las vibraciones asociadas al ion  $PF_6^-$  ( $840$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ ). Análisis elemental: obs.,(calc): %C: 28.57,(33.02), %H: 3.60,(2.98) %N: 6.84,(6.42). El espectro de masas, (FAB, en matriz de alcohol 3-nitrobenílico) presenta los siguientes fragmentos:

observado	asignación	fórmula	esperado
582	$[Ni_2L^4]$	$C_{24}H_{26}N_4O_2S_2Ni_2$	582
727	$[Ni_2L^4]PF_6$	$C_{24}H_{26}N_4O_2S_2Ni_2PF_6$	727

### 5.6 Medición de Momentos Magnéticos:

Los momentos magnéticos fueron medidos empleando una balanza MSB-AUTO de Johnson Matthey que se basa en el método de Evans para la determinación del momento magnético; el cual en lugar de evaluar la aparente pérdida o ganancia de masa de una muestra sometida a un campo magnético, (método de la balanza de Gouy), evalúa la fuerza que la muestra ejerce sobre un magneto permanente.

Debido a que en general, la cantidad de muestra de que se disponía para tomar los momentos magnéticos era muy escasa, se decidió evaluar esta propiedad en disolución.

El fabricante notifica<sup>(100)</sup> que este instrumento, es capaz de medir el momento magnético en disolución con alto grado de confiabilidad. Para hacerlo es necesario tomar en cuenta todos los términos de la ecuación:

$$X_g = \frac{X_v}{\rho} + \frac{X'_v}{\rho} \quad \dots(1)$$

$X_g$  = susceptibilidad magnética por unidad de masa.

$X_v$  = susceptibilidad magnética por unidad de volumen.

$\rho$  = densidad de la muestra.

Donde el segundo término, que considera la corrección de la contribución paramagnética del  $O_2$  del aire, no es despreciable, como sucede cuando se trabaja con sólidos cristalinos empacados. A diferencia de las muestras sólidas, en el caso de las líquidas, la cantidad de oxígeno presente en el tubo es muy distinto cuando se fija el valor de cero, (con el tubo lleno de aire), que cuando se toma la lectura con la muestra presente. Así pues es necesario considerar el paramagnetismo del  $O_2$  a fin de no subestimar el paramagnetismo de la muestra.

Tomando en cuenta que para una mezcla, el valor de susceptibilidad magnética calculado según la ecuación (1), es el promedio ponderado de sus componentes, es posible calcular la susceptibilidad magnética del soluto en una disolución, empleando la relación de aditividad de Weidemann:

$$X_{g(dis)} = \sum_{i=1}^n X_{g(i)} \left( \frac{m(i)}{\sum_{i=1}^n m(i)} \right) \quad \dots(2)$$

donde  $X_g(i)$  es la susceptibilidad magnética y  $m(i)$  la masa del  $i$ -ésimo componente. Así, en una mezcla binaria soluto-disolvente el valor de  $X_g$  del soluto ( $X_g(s)$ ), se expresa sencillamente como:

$$X_{g(s)} = \left( X_{g(d)} - X_{g(d)} \frac{m(d)}{m(d)+m(s)} \right) m(s)^{-1} \quad \dots(3)$$

donde  $m(d)$  y  $m(s)$  son la masa del disolvente y soluto.

Para resolver la ecuación anterior, es necesario determinar el valor de  $X_g$  del disolvente puro.

Aunque en el cálculo es posible utilizar el valor de  $X_g$  reportado para el disolvente empleado, se prefirió determinarlo experimentalmente a fin de compensar la presencia de impurezas tales como agua y oxígeno en el disolvente con el cual se prepararon las disoluciones de los complejos.

Para evaluar la confiabilidad de los resultados obtenidos por este método, se determinó la susceptibilidad magnética de una disolución acuosa 0.1 M y 0.2 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  obteniéndose en ambos casos el valor esperado para este ión metálico :  $\mu_{\text{eff}} = 2.2 \text{ M.B.}$

A continuación se ejemplifica el cálculo de  $\mu_{\text{eff}}$  a partir de los datos experimentales para la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  0.2 M.

Datos experimentales		Otros datos	
<b>Disolvente</b>			
$X_v$	$-0.070 \times 10^{-5}$	$X'_v(\text{aire})$	$2.9 \times 10^{-8}$
$g_{\text{muestra}}$	0.14425 g	Area del tubo (dato del fabricante)	0.0819 $\text{cm}^2$
$l_{\text{muestra}}$	1.74 cm		
T	24 °C (297K)		
<b>Disolución <math>\text{Cu}^{2+}</math> 0.2 M</b>			
$X_v$	$-0.046 \times 10^{-4}$	PM. del soluto	249.68 g/mol

Datos experimentales		Otros datos	
gsoluto	0.0522 g	Corrección diamag.	0.000969 cgs
gdisolv.	0.9953 g		
gmuestra	0.1548 g		
l muestra	1.73 cm		
T	24 °C (297K)		

La densidad de la muestra se calcula fácilmente determinando tanto el peso de la muestra colocada en en el tubo portamuestra, como la longitud que ésta exhibe en dicho tubo. Adicionalmente, es necesario el dato de la sección transversal del tubo portamuestras, que en este caso es de 0.0819 cm<sup>2</sup>, (dato del fabricante).

Así, las expresiones de X<sub>g</sub> para el disolvente y para la disolución de Cu<sup>2+</sup> son respectivamente:

$$X_{g(H_2O)} = \frac{(-7.0 + 0.29) \times 1 \times 10^{-7}}{(0.14425 / 0.0819 \times 1.74)} = \frac{-6.71 \times 10^{-7}}{1.01} = -6.64 \times 10^{-7} \text{ (c.g.s)}$$

$$X_g = \frac{(4.6 + 0.29) \times 1 \times 10^{-7}}{(0.1548 / 0.0819 \times 1.74)} = \frac{-4.31 \times 10^{-7}}{1.09} = -3.95 \times 10^{-7} \text{ (c.g.s)}$$

Con estos valores se calcula X<sub>g</sub>(CuSO<sub>4</sub>) empleando la ecuación (3)

$$X_{g(Cu^{2+})} = \frac{\left( -3.95 \times 10^{-7} - \left( -6.64 \times 10^{-7} \frac{0.9953}{0.9953 + 0.0522} \right) \right)}{0.0522} = +4.52 \times 10^{-6}$$

Finalmente, la expresión para la susceptibilidad magnética molar y el momento magnético efectivo son:

$$X_M(Cu^{2+}) = X_g(Cu^{2+})PM$$

$$X_M(Cu^{2+}) = (4.52 \times 10^{-6})(249.68) = 1.13 \times 10^{-3} \text{ (c.g.s)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84\{(X_{M(\text{Cu})} + \text{CD}) T\}^{0.5}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84\{(1.13 \times 10^{-3} + 9.69 \times 10^{-4}) \times 297\}^{0.5} = 2.24 \text{ M.B.}$$

donde PM es el peso molecular de la muestra y CD es la corrección diamagnética.

**5.7 Estudio electroquímico:** El estudio electroquímico de los compuestos preparados en la presente tesis se llevó a cabo utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, empleando un montaje de tres microelectrodos: Calomel saturado (SCE) como referencia, C(vitreo) como electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar de Pt. El equipo empleado fue un analizador electroquímico BAS-100A. El estudio se realizó empleando concentraciones  $10^{-3}$  M de la especie electroactiva en presencia de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M como electrolito soporte. El disolvente empleado (MeCN, grado HPLC), fue secado sobre  $\text{CaH}_2$  y destilado en atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de preparar las disoluciones.

## Capítulo 6

### Bibliografía

- 1.- a) Lindloy . "The Chemistry Of Macrocyclic Ligand Complexes" Cambridge University Press, (1989), p 62..  
b) D. E. Fenton, H. Okawa, *Chem. Ber.*,(1997), **130**, 433.  
c) H. Okawa, H. Furutachi, D. E. Fenton. *Coord. Chem. Rev.*, (1998), **174**, 51.  
d) P. Chauduri, M. Hess, U. Flörke, K. Weighard, *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.* (1998), **37**, [16], 2217  
e) A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature*, (1995), **373**, 580.  
f) S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwing, H. Michel, *Nature*, (1995), **376**, 660.  
g) J. Burley, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* (1990), **87**, 6878.3.
- 2.- R. Robson, N. H. Pilkington, *Aust. J. Chem.*, (1970), **23**, 2225.
- 3.- B. F. Hoskins, N. J. Mc Leod, H. A. Schaap, *Aust. J. Chem.*, (1976), **29**, 515.
- 4.- S.K. Mandal, L.K. Thompson, M. J. Newlands, E.J. Gabe, *Inorg. Chem.*, (1989), **28**, 3707.
- 5.- B. F. Hoskins, G. A. Williams, *Aust. J. Chem.*, (1975), **28**, 2607.
- 6.- B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams., *Inorg. Chim. Acta*, (1976), **16**, 121.
- 7.- B. F. Hoskins, G. A. Williams, *Aust. J. Chem.*, (1975), **28**, 2593.
- 8.- A. J. Atkins, A. J. Blake, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1993), 353.
- 9.- G. A. Williams, R. Robson, *Aust. J. Chem.*, (1981), **34**, 65.
- 10.- H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1972), **45**, 1759.
- 11.- a) R. M. Clay, S. Corr. G. Keenan, W. V. Steele, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 2070.  
b) Y. Chung, H. Wei, Y. Liu, G. Lee, Y. Wang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997), 2825.
- 12.- D. M. Hendickson, S. L. Lambert, *Inorg. Chem.*, (1979), **18**, 2683.
- 13.- C. L. Spiro, S. L. Lambert, T. J. Smith, E. N. Duesler, R. R. Gagné, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, (1981), **20**, 1229.
- 14.- S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Gabe Y K. Nag, *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, 1324.
- 15.- A. W. Addison, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, (1976), **12**, 899.
- 16.- R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimolino., *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101**, 4571.
- 17.- R. R. Gagné, L. M. Henling, T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.*, (1980), **19**, 1226.

- 18.- P. Zanello, S. Tamburini, P. A. Vigato, G. A. Mazzochin, *Coord. Chem. Rev.*, (1987), **77**, 165.
- 19.- S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983), 2429.
- 20.- R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 1513.
- 21.- P. Zanello, A. Cinquantini, P. Guerriero, S. Tamburini, P. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, (1986), **117**, 91.
- 22.- a) R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 8367.  
b) A. J. Atkins. Tesis Doctoral. Universidad de Edimburgo 1993.
- 23.- M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.*, (1967), **10**, 247.
- 24.- G. Renger, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, (1987), **26**, 643.
- 25.- H. Diril, H-R. Chang, X. Zhang, S. K. Larsen, J. A. Potenza, C. G. Pierpont, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), **109**, 6207.
- 26.- H. R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 4565.
- 27.- R. R. Gagné, C. L. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), **102**, 1443.
- 28.- R. R. Gagné, C. L. Spiro, T. J. Smith, C. A. Hamann, W. R. Thies, A. K. Shiemke, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 4073.
- 29.- S. L. Lambert, C. L. Spiro, R. R. Gagné, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, (1982), **21**, 68.
- 30.- H. Okawa, M. Tadokoro, Y. Arakate, M. Ohba, K. Shindo, M. Mitsumi, M. Koikawa, M. Tomono, D. Fenton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 253.
- 31.- H. Wada, K. I. Motoda, M. Ohba, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1995), **68**, 1105.
- 32.- T. Ono, H. Wada, M. Yonemura, H. Furutachi, M. Ohba, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997), 3029.
- 33.- H. Wada, T. Ono, K. Motada, M. Ohba, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta*, (1996), **246**, 13.
- 34.- T. Aono, H. Wada, Y. Aratake, N. Matsumoto, H. Okawa, Y. Matsuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 25.
- 35.- S.K. Mandal, L.K. Thompson, K. Nag, J-P. Charland, E.J. Gabe, *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 1391.
- 36.- H. Okawa, M. Tadokoro, H. Sakiyama, N. Matsumoto, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1990), **63**, 3337.
- 37.- H. Okawa, M. Tadokoro, N. Matsumoto, M. Koikawa, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991), 1657.

- 38.- K. Motoda, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1992), **65**, 1176.
- 39.- S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984), 2141.
- 40.- I.E. Dickson, R. Robson, *Inorg. Chem.*, (1974), **13**, 1301.
- 41.- S. Karunakaran, M. Kandaswamy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994), 1595.
- 42.- M. Yonemura, Y. Matsumura, M. Ohba, H. Okawa, D. E. Fenton, *Chem. Lett.*, (1996), 601.
- 43.- S.K. Mandal, L.K. Thompson, K. Nag, J-P. Charland, E.J. Gabe, *Can. J. Chem.*, (1987), **65**, 2815.
- 44.- D.C. Olsen, J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.*, (1971), **10**, 463.
- 45.- R. Das, K. Nag, *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 2831.
- 46.- K. K. Nanda, R. Das, M. J. Newlands, R. Hynes, E. J. Gabe, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992), 897.
- 47.- R. Das, K. N. Nanda, K. Venkatsubramanian, P. Paul, , K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992), 1253.
- 48.- R. Das, K. K. Nanda, A. K. Mukherjee, M. Mukherjee, M. Helliwell, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 2241.
- 49.- S. K. Mandal, K. Nag, *J. Org. Chem.*, (1986), **51**, 3900.
- 50.- K. K. Nanda, R. Das, K. Venkatsubramanian, P. Paul, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 2515.
- 51.- K. K. Nanda, S. Mohanta, S. Ghosh, M. Mukherjee, M. Helliwell, K. Nag, *Inorg. Chem.*, (1995), **34**, 2861.
- 52.- H. Okawa, M. Honda, S. Kida, *Chem. Lett.*, (1972), 1027.
- 53.- S.K. Mandal, L.K. Thompson, M. J. Newlands, A.K. Biswas, B. Adhikary, K. Nag, E.J. Gabe, F.L. Lee, *Can. J. Chem.*, (1989), **67**, 662.
- 54.- M.D. Timken, W.A. Marritt, D.N. Hendrickson, R.R. Gagné, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, (1985), **24**, 4202.
- 55.- R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.*, (1986), **25**, 3661.
- 56.- H. Okawa, J. Nishio, M. Ohba, M. Tadokoro, N. Matsumoto, M. Koikawa, S. Kida, D. E. Fenton, *Inorg. Chem.*, (1993), **32**, 2949.
- 57.- S. Ohtsuka, M. Kodera, K. Motoda, M. Ohba, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995), 2599.
- 58.- J. Nishio, H. Okawa, S Ohtsuka, M. Tomono, *Inorg. Chim. Acta*, (1994), **218**, 27.
- 59.- J. Shimoda, H. Furutachi, M. Yonemura, M. Ohba, N. Matsumoto, H. Okawa, *Chem. Lett.*, (1996), 979.

- 60.- N. A. Bailey, D. E. Fenton, P. B. Roberts, A. M. Walford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 1865.
- 61.- V. Mckee, S. S. Tandon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989), 19.
- 62.- S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, V. Mckee, A. J. Downard, *Inorg. Chem.*, (1992), **31**, 4635.
- 63.- D. Luneau, J. M. Savariault, P. Cassoux, J-P. Tuchagues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988), 1225.
- 64.- M. Tadokoro, H. Sakiyama, N. Matsumoto, M. Kodera, H. Okawa, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992), 313.
- 65.- V. Mckee, S. S. Tandon, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988), 385.
- 66.- V. Mckee, S.S. Tandon, *Inorg. Chem.*, (1989), **28**, 2901.
- 67.- V. Mckee, S. S. Tandon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991), 221.
- 68.- V. Mckee, S. S. Tandon., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988), 1334..
- 69.- H Okawa, H. Sakiyama, K. Motoda, S. Kida, *Chem. Lett.*, (1991), 1133.
- 70.- S. S. Tandon, L. K. Thompon, J. N. Bridson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1992), 911.
- 71.- M. Bell, A. J. Edwards, B. F. Hoskins, E. H. Kachab, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), **111**, 3603.
- 72.- A. J. Edwads, B.F. Hoskins, E. H. Kachab, A. Markiewicz, K. S. Murray, R. Robson, *Inorg. Chem.*, (1992), **31**, 3585.
- 73.- M. J. Grannas, B. J. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1990), 1644.
- 74.- F. Hoskins, R. Robson, P. S. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1990), 488.
- 75.- C. Fraser, L. Johnston, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, G. K. Williams, J. W. Wheian, D. Bosnich, *Inorg. Chem.*, (1992), **31**, 1835.
- 76.- C. Fraser, R. Ostrander, A. L. Rheingold, C. White, B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 324.
- 77.- C. Fraser, B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 338.
- 78.- D. G. McCollum, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), **118**, 1365.
- 79.- D. G. McCollumn, C. Fraser, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 2383.
- 80.- D. G. McCollumn, C. Fraser, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 924.
- 81.- A. J. Atkins, A. J. Blake, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1993), 1662.

- 82.- S. Brooker, P. D. Croucher, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1995), 1493.
- 83.- S. Brooker, P. D. Croucher, F. M. Roxburg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 3031.
- 84.- P. E. Kruger, V. Mckee, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1997), 1341.
- 85.- S. Brooker, P. D. Croucher, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1995), 2075.
- 86.- S. Brooker, P. D. Croucher, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1997), 459.
- 87.- a) Armando Marín Becerra. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM, (1992).
- b) A. Marín-Becerra, L. Ruiz-Ramírez, R. Moreno-Esparza, F. Del Río . *J. Coord. Chem.*, (1993), **29**, 359.
- 88.- a) J. R. Thornback, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978), 110.
- b) A. R. Middleton, J. R. Thornback, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980), 174.
- 89.- N. Bag, S.B. Choudhury, G. K. Lahiri, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1990), 1626.
- 90.- R. M. Izatt, J. J. Christensen Ed., *Progress in. Macrocyclic Chememistry. "Synthesis of Macrocycles"* J. Wiley & sons. N.Y., (1987), **3** .
- 91.- T. A. Sthephenson, G. J. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1966), **28**, 945.
- 92.- a) R. M. Catalá, D. Cruz-Garritz, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. Terreros, H. Torrens, *J. Organomet. Chem.*, (1987), **C-37**, 328.
- b) R. M. Catalá, D. Cruz-Garritz, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. Sosa, H. Torrens, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1987), 261.
- 93.- a) K. S. Murray, A. M. Van der Bergen, B. O. West, *Aust. J. Chem.*, (1978), **31**, 203.
- b) D. Hideo, H. Fukutomi, R. D. Cannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988), 2007.
- 94.- A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989), S1.
- 95.-a) R. J. Angelici. "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry". University Science Books. 2nd. ed.(1986). p. 213.
- b) P. R. Hoffman, K. G. Cauton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), **97**, 4221.
- 96.- J. E. Huheey "Inorganic Chemistry. Principles of Structure, Reactivity". Harper, Row. 3ª ed. (N.Y.), (1983), p 258.
- 97.- D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975), 1993.
- 98.- L. K. Thomson, A. W. Hanson, B. S. Ramaswany, *Inorg. Chem.*, (1984), **23**, 2459.

- 99.- W. D. Carlisle, D. E. Fenton, P. B. Roberts, U. Casellato, P. A. Vigato, Graziani, R., *Trans. Met. Chem.*, (1986), **11**, 292.
- 100.- J. Woolcock, A. Zafar, *J. Chem. Educ.*, (1992), **69**, A176.
- 101.- D. Nicholls, "Clomplexes, First row Transition Metals". Mc Millan Education LTD. London, (1991), p100.
- 102.- a) R. P. Houser, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., N. J. Blackburn, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), **117**, 10745.  
b) -P. Iliopoulos, K. S. Murray, R. Robson, J. Wilson, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 1585.
- 103.- K. S. Muray, R. M. Sheahan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976), 1134
- 104.- C. Daul, C. W. Schläpfer, A. Von Zelewsky. "The Electronic Structure of Co(II) Complexes with Schiff Bases, Related Ligands". Structure, Bonding. (1979), **36**, 129
- 105.- C. A. Ghilardi, C. Mealli, M. S. Midolini, V. I. Mefedov, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, (1980), **19**, 2454.
- 106.- a) A. B. P. Lever, Studies in Physical, Theoretical Chemistry. vol 32. "Inorganic Electronic Spectroscopy". 2<sup>nd</sup> Ed. Elsevier, the Netherlands (1986). p 305.  
b) *ibid.* p. 568  
c) A. R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich. *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 6730.
- 107.- a) J. K. Stalick, P. W. R. Corfield, D. W. Meek. *Inorg. Chem.*, (1973), **12**, [7], 1668.  
b) G. Dyer, P. M. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), **89**, 3983.
- 108.- R. P. Houser, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), **118**, 2101.
- 109.- H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* (1995), **34**, 771
- 110.- J. A. Hartman, E. J. Hintsa, S. R. Cooper *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), **108**, 1208.
- 111.- J. A. Dean, "Lange. Manual de Química". 13<sup>a</sup> ed. Mex. D.F. (1989) Tomo II.6-9.
- 112.- A. Muller, E. Diemann, "Sulphur" en " Comprehensive Coordination Chemistry " V.2. p. 516. Editado por G. Wilkinson. Pergamon Press, G.B. (1987).

**Apéndice I**  
**Datos Cristalográficos**

## Indice

<b>[Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>167</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	178
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	168
Distancias de enlace y ángulos selectos	168
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	169
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotrópico	169
<b>[Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>170</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	170
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	171
Distancias de enlace y ángulos selectos	171
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	172
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotrópico	172
<b>[Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>Cl<sub>2</sub>]</b>	<b>173</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	173
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	174
Distancias de enlace y ángulos selectos	174
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	175
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotrópico	175
<b>[Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>Cl<sub>2</sub>]</b>	<b>176</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	176
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	177
Distancias de enlace y ángulos selectos	177
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	178
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotrópico	178

<b>[Ni<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>(AcO)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>179</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	179
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	180
Distancias de enlace y ángulos selectos	180
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	181
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotópico	181
<b>[Zn<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>(AcO)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>182</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	182
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	183
Distancias de enlace y ángulos selectos	183
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	184
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotópico	184
<b>[Cu<sub>2</sub>L<sup>3+</sup>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)(PF<sub>6</sub>)</b>	<b>185</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	185
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	186
Distancias de enlace y ángulos selectos	186
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	187
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotópico	187
<b>[Ni<sub>2</sub>L<sup>3+</sup>](MeNO<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>188</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	188
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	189
Distancias de enlace y ángulos selectos	189
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	190
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotópico	190

<b>[Ni<sub>2</sub>L<sup>4</sup>](MeNO<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>191</b>
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento	<b>191</b>
Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotópico	<b>192</b>
Distancias de enlace y ángulos selectos	<b>192</b>
Parámetros de desplazamiento anisotrópico	<b>193</b>
Coordenadas de los átomos de hidrógeno y parámetros de desplazamiento isotrópico	<b>193</b>

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$
Peso Molecular	847.56
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 7.990(5)$ Å $\alpha = 94.67(4)$ . $b = 8.401(6)$ Å $\beta = 108.32(4)$ . $c = 11.763(9)$ Å $\gamma = 97.80(4)$ .
Volumen	736.1(9) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad (calculada)	1.912 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	1.665 mm <sup>-1</sup>
F(000)	426
Dimensiones del cristal	0.31 x 0.23 x 0.19 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.73 a 22.60.
Intervalo de índices	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 12$
Reflecciones colectadas	1933
Reflecciones Independientes	1933 [R(int) = 0.0000]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	1925 / 0 / 220
Bondad de ajuste en $F^2$	1.092
Indices finales de R [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0548, wR_2 = 0.1621$
Indices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0732, wR_2 = 0.1829$
max. y min. residuales	0.682 y -0.874 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
Cu	264(1)	763(1)	1160(1)	26(1)
O(1)	1562(6)	615(6)	94(4)	18(1)
C(2)	3081(8)	1465(8)	86(6)	10(1)
C(3)	3636(8)	1270(8)	-954(6)	10(1)
C(4)	5282(9)	2204(8)	-895(6)	13(2)
C(5)	6330(9)	3277(8)	84(6)	12(2)
C(6)	8081(10)	4209(10)	95(7)	25(2)
C(7)	5751(9)	3472(8)	1065(6)	14(2)
C(8)	4140(8)	2585(8)	1112(6)	11(2)
C(9)	3716(9)	2853(8)	2236(6)	11(2)
C(10)	5071(10)	3912(11)	3309(7)	31(2)
N(11)	2215(7)	2189(7)	2334(5)	12(1)
C(12)	1744(10)	2313(9)	3444(6)	18(2)
C(13)	-228(10)	2135(9)	3179(7)	24(2)
N(14)	-1202(8)	828(7)	2148(5)	14(1)
C(15)	-2675(9)	-113(8)	2053(6)	11(2)
C(16)	-3429(10)	-115(9)	3062(7)	23(2)
P	1242(3)	-2732(2)	3398(2)	16(1)
F(1)	1302(7)	-3725(5)	4498(4)	32(1)
F(2)	707(7)	-1258(5)	4074(4)	34(1)
F(3)	-804(6)	-3428(7)	2771(5)	50(2)
F(4)	1229(9)	-1718(6)	2299(5)	51(2)
F(5)	1736(7)	-4216(6)	2708(4)	37(1)
F(6)	3303(7)	-2021(8)	4028(5)	57(2)

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados)

Cu-O(1)	1.868(5)	C(9)-N(11)	1.295(9)
Cu-O(1)#1	1.885(5)	C(9)-C(10)	1.501(10)
Cu-N(14)	1.895(6)	N(11)-C(12)	1.468(9)
Cu-N(11)	1.909(6)	C(12)-C(13)	1.491(10)
Cu-Cu#1	2.797(3)	C(13)-N(14)	1.496(9)
O(1)-C(2)	1.325(8)	N(14)-C(15)	1.294(9)
O(1)-Cu#1	1.885(5)	C(15)-C(3)#1	1.475(10)
C(2)-C(8)	1.420(10)	C(15)-C(16)	1.491(10)
C(2)-C(3)	1.431(10)	Cu-O(1)-Cu#1	96.4(2)
C(3)-C(4)	1.415(10)		
C(3)-C(15)#1	1.475(10)	O(1)-Cu-O(1)#1	83.6(2)
C(4)-C(5)	1.363(10)	O(1)-Cu-N(14)	175.8(2)
C(5)-C(7)	1.379(10)	O(1)#1-Cu-N(14)	92.2(2)
C(5)-C(6)	1.503(10)	O(1)-Cu-N(11)	91.7(2)
C(7)-C(8)	1.416(10)	O(1)#1-Cu-N(11)	175.2(2)
C(8)-C(9)	1.473(10)	N(14)-Cu-N(11)	92.5(2)

Operación de simetría #1: -x, -y, -z

**Tabla 3.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	22(1)	29(1)	28(1)	4(1)	10(1)	-2(1)
O(1)	10(3)	24(3)	15(3)	2(2)	5(2)	-8(2)
C(2)	5(3)	11(3)	15(4)	7(3)	3(3)	3(3)
C(3)	6(3)	12(3)	13(4)	7(3)	5(3)	2(3)
C(4)	12(3)	15(4)	16(4)	7(3)	6(3)	4(3)
C(5)	5(3)	16(4)	14(4)	4(3)	3(3)	-1(3)
C(6)	16(4)	37(5)	21(4)	2(4)	10(3)	-8(3)
C(7)	7(3)	12(4)	18(4)	1(3)	-1(3)	-3(3)
C(8)	5(3)	17(4)	11(3)	5(3)	1(3)	2(3)
C(9)	10(3)	14(4)	10(4)	2(3)	4(3)	3(3)
C(10)	14(4)	52(6)	17(4)	-12(4)	3(3)	-9(4)
N(11)	15(3)	11(3)	9(3)	2(2)	5(2)	2(2)
C(12)	26(4)	13(4)	16(4)	4(3)	11(3)	1(3)
C(13)	18(4)	16(4)	35(5)	-7(3)	12(4)	-2(3)
N(14)	15(3)	11(3)	15(3)	-2(2)	7(3)	0(2)
C(15)	11(4)	9(3)	13(4)	4(3)	2(3)	5(3)
C(16)	22(4)	26(4)	24(4)	-7(3)	19(4)	-11(3)
P	26(1)	14(1)	10(1)	3(1)	5(1)	4(1)
F(1)	53(3)	27(3)	24(2)	13(2)	20(2)	14(2)
F(2)	67(3)	21(2)	21(2)	0(2)	19(2)	15(2)
F(3)	25(3)	67(4)	42(3)	-14(3)	-6(2)	2(3)
F(4)	108(5)	36(3)	36(3)	26(2)	46(3)	39(3)
F(5)	66(3)	29(3)	27(3)	8(2)	23(2)	28(2)
F(6)	27(3)	69(4)	63(4)	2(3)	11(3)	-15(3)

**Tabla 4.** Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	Y	Z	U(iso)
H(4)	5677(9)	2077(8)	-1574(6)	16
H(6A)	8289(31)	5290(22)	547(36)	30
H(6B)	8042(24)	4313(49)	-737(7)	30
H(6C)	9053(12)	3633(30)	481(38)	30
H(7)	6465(9)	4236(8)	1742(6)	17
H(10A)	6278(10)	3797(48)	3316(26)	37
H(10B)	4901(44)	3585(40)	4052(7)	37
H(10C)	4917(44)	5045(13)	3260(24)	37
H(12A)	2327(10)	3378(9)	3930(6)	21
H(12B)	2203(10)	1460(9)	3929(6)	21
H(13A)	-622(10)	3175(9)	2976(7)	28
H(13B)	-524(10)	1870(9)	3905(7)	28
H(16A)	-4675(22)	54(57)	2765(12)	28
H(16B)	-2727(40)	758(38)	3708(20)	28
H(16C)	-3382(58)	-1159(23)	3377(28)	28

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[\text{Ni}_2\text{L}^1](\text{PF}_6)_2$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Peso Molecular	837.90
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 7.774(5)$ Å $\alpha = 97.60(5)$ $b = 8.542(5)$ Å $\beta = 107.74(5)$ $c = 11.936(7)$ Å $\gamma = 96.27(5)$
Volumen	738.9(8) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad (calculada)	1.883 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	1.494 mm <sup>-1</sup>
F(000)	424
Dimensiones del cristal	0.27 x 0.27 x 0.08 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.77 a 22.49.
Intervalo de índices	$-8 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 12$
Reflecciones colectadas	3104
Reflecciones Independientes	1930 [R(int) = 0.0506]
Max. y min. de transmisión	0.784 y 0.704
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	1925 / 0 / 220
Bondad de ajuste en $F^2$	1.055
Indices finales de R [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0.0469, wR_2 = 0.1229$
Indices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0666, wR_2 = 0.1373$
max. y min. residuales	0.921 y -0.752 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
Ni	263(1)	5771(1)	1154(1)	19(1)
O(1)	1534(5)	5579(4)	87(3)	17(1)
N(1)	2184(6)	7109(5)	2325(4)	14(1)
N(2)	-1110(6)	5816(5)	2167(4)	15(1)
C(1)	3055(7)	6451(6)	84(5)	13(1)
C(2)	-3597(7)	3733(6)	950(5)	14(1)
C(3)	-5222(8)	2773(6)	905(5)	19(1)
C(4)	6275(7)	8324(6)	87(5)	19(1)
C(5)	8025(8)	9291(7)	98(5)	24(1)
C(6)	5714(7)	8493(6)	1080(5)	16(1)
C(7)	4125(7)	7577(6)	1119(5)	14(1)
C(8)	3690(7)	7778(6)	2244(5)	15(1)
C(9)	5089(8)	8826(8)	3338(5)	27(1)
C(10)	1805(8)	7275(7)	3477(5)	21(1)
C(11)	-201(8)	7090(7)	3226(5)	24(1)
C(12)	-2620(8)	4894(6)	2052(5)	16(1)
C(13)	-3419(8)	4955(7)	3044(5)	25(1)
P	11203(2)	12182(2)	3398(1)	20(1)
F(1)	11280(5)	11293(4)	4496(3)	37(1)
F(2)	11557(5)	10600(4)	2681(3)	36(1)
F(3)	10824(6)	13765(4)	4114(3)	39(1)
F(4)	9082(5)	11595(5)	2845(4)	52(1)
F(5)	11155(7)	13071(5)	2304(4)	62(2)
F(6)	13347(6)	12758(5)	3964(4)	60(1)

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).

Ni-O(1)	1.837(4)	C(4)-C(6)	1.378(8)
Ni-N(2)	1.839(4)	C(4)-C(3)#1	1.378(8)
Ni-O(1)#1	1.847(4)	C(4)-C(5)	1.508(8)
Ni-N(1)	1.850(5)	C(6)-C(7)	1.405(8)
Ni-Ni#1	2.781(2)	C(7)-C(8)	1.474(7)
O(1)-C(1)	1.328(6)	C(8)-C(9)	1.517(8)
O(1)-Ni#1	1.847(4)	C(10)-C(11)	1.482(8)
N(1)-C(8)	1.282(7)	C(12)-C(13)	1.493(7)
N(1)-C(10)	1.484(6)		
N(2)-C(12)	1.300(7)	O(1)-Ni-N(2)	175.7(2)
N(2)-C(11)	1.485(7)	O(1)-Ni-O(1)#1	82.0(2)
C(1)-C(2)#1	1.417(7)	N(2)-Ni-O(1)#1	94.2(2)
C(1)-C(7)	1.424(8)	O(1)-Ni-N(1)	93.5(2)
C(2)-C(3)	1.412(8)	N(2)-Ni-N(1)	90.3(2)
C(2)-C(1)#1	1.417(7)	O(1)#1-Ni-N(1)	175.5(2)
C(2)-C(12)	1.474(8)	Ni-O(1)-Ni#1	98.0(2)
C(3)-C(4)#1	1.378(8)		

Operación de simetría empleada para generar los átomos: #1 -x,-y+1,-z

Tabla 3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	24(1)	17(1)	13(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
O(1)	17(2)	15(2)	13(2)	-3(2)	3(2)	-5(2)
N(1)	18(3)	11(2)	9(2)	0(2)	3(2)	1(2)
N(2)	23(3)	5(2)	14(2)	-4(2)	5(2)	-2(2)
C(1)	16(3)	10(3)	13(3)	4(2)	3(2)	9(2)
C(2)	11(3)	16(3)	15(3)	5(2)	3(2)	5(2)
C(3)	27(3)	19(3)	13(3)	5(2)	8(3)	8(3)
C(4)	19(3)	20(3)	17(3)	5(3)	5(3)	4(2)
C(5)	23(3)	28(3)	19(3)	2(3)	7(3)	-2(3)
C(6)	19(3)	14(3)	12(3)	3(2)	-1(2)	4(2)
C(7)	16(3)	14(3)	8(3)	0(2)	1(2)	4(2)
C(8)	19(3)	15(3)	11(3)	3(2)	1(2)	10(2)
C(9)	24(3)	38(4)	13(3)	-3(3)	2(3)	1(3)
C(10)	33(3)	19(3)	7(3)	-2(2)	7(3)	0(3)
C(11)	33(4)	19(3)	18(3)	-9(3)	13(3)	-4(3)
C(12)	27(3)	8(3)	12(3)	2(2)	4(2)	9(2)
C(13)	24(3)	31(3)	20(3)	-5(3)	14(3)	-6(3)
P	35(1)	14(1)	11(1)	1(1)	8(1)	8(1)
F(1)	70(3)	28(2)	18(2)	10(2)	18(2)	15(2)
F(2)	69(3)	23(2)	22(2)	2(2)	17(2)	25(2)
F(3)	76(3)	17(2)	25(2)	-4(2)	19(2)	15(2)
F(4)	35(2)	61(3)	39(2)	-19(2)	-6(2)	8(2)
F(5)	139(5)	40(2)	39(2)	29(2)	53(3)	51(3)
F(6)	40(2)	56(3)	73(3)	-4(2)	15(2)	-12(2)

Tabla 4. Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(iso)
H(3)	-5607(8)	2887(6)	1591(5)	22
H(5A)	9063(9)	8769(23)	472(28)	29
H(5B)	8177(25)	10368(15)	553(26)	29
H(5C)	7974(20)	9364(35)	-724(6)	29
H(6)	6427(7)	9256(6)	1763(5)	20
H(9A)	4813(29)	9920(12)	3395(18)	33
H(9B)	6314(9)	8828(34)	3271(15)	33
H(9C)	5041(33)	8406(25)	4056(6)	33
H(10A)	2310(8)	6448(7)	3930(5)	25
H(10B)	2393(8)	8338(7)	3965(5)	25
H(11A)	-635(8)	8112(7)	3070(5)	29
H(11B)	-509(8)	6801(7)	3926(5)	29
H(13A)	-3344(45)	3953(19)	3359(22)	30
H(13B)	-4702(16)	5101(43)	2742(9)	30
H(13C)	-2734(32)	5852(27)	3682(15)	30

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[Zn_2L^1Cl_2]$

Fórmula Empírica	$C_{26}H_{30}Cl_2N_4O_2Zn_2$
Peso Molecular	316.09
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 7.352(1) \text{ Å} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 17.660(4) \text{ Å} \quad \beta = 104.74(3)^\circ$ $c = 9.967(2) \text{ Å} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	1251.5(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.678 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	2.163 mm <sup>-1</sup>
F(000)	648
Dimensiones del cristal	0.73 x 0.27 x 0.16 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.86 a 22.49°.
Intervalo de índices	$-7 \leq h \leq 7, 0 \leq k \leq 18, 0 \leq l \leq 10$
Reflecciones colectadas	1634
Reflecciones Independientes	1634 [R(int) = 0.0000]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	1634 / 0 / 166
Bondad de ajuste en $F^2$	1.206
Índices finales de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0309, wR_2 = 0.0856$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0348, wR_2 = 0.0882$
max. y min. residuales	0.966 y -0.499 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4757(1)	5018(1)	1565(1)	20(1)
Cl(1)	6765(1)	4466(1)	3374(1)	28(1)
O(1)	4224(3)	4375(1)	-236(2)	26(1)
N(1)	3747(4)	6043(2)	2094(3)	24(1)
N(2)	2124(4)	4630(2)	1609(3)	22(1)
C(1)	2441(5)	5824(2)	2931(4)	34(1)
C(2)	1097(5)	5203(2)	2205(4)	30(1)
C(3)	1378(4)	3997(2)	1142(3)	24(1)
C(4)	2386(4)	3436(2)	482(3)	22(1)
C(5)	3740(4)	3656(2)	-249(3)	22(1)
C(6)	4546(4)	3095(2)	-957(3)	21(1)
C(7)	4010(5)	2340(2)	-859(3)	26(1)
C(8)	2741(5)	2112(2)	-117(3)	27(1)
C(9)	1935(5)	2671(2)	524(3)	26(1)
C(10)	5958(4)	3271(2)	-1765(3)	23(1)
C(11)	7001(5)	2610(2)	-2162(4)	33(1)
C(12)	-592(5)	3807(2)	1217(4)	34(1)
C(13)	2251(5)	1289(2)	9(4)	35(1)

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados)

Zn(1)-O(1)#1	1.993(2)	O(1)#1-Zn(1)-N(2)	134.92(10)
Zn(1)-N(2)	2.064(3)	O(1)#1-Zn(1)-O(1)	74.92(10)
Zn(1)-O(1)	2.075(2)	N(2)-Zn(1)-O(1)	82.27(10)
Zn(1)-N(1)	2.076(3)	O(1)#1-Zn(1)-N(1)	85.34(9)
Zn(1)-Cl(1)	2.2418(11)	N(2)-Zn(1)-N(1)	83.44(11)
O(1)-Zn(1)#1	1.993(2)	O(1)-Zn(1)-N(1)	134.13(10)
		O(1)#1-Zn(1)-Cl(1)	119.09(7)
		N(2)-Zn(1)-Cl(1)	105.54(8)
		O(1)-Zn(1)-Cl(1)	113.51(7)
		N(1)-Zn(1)-Cl(1)	112.30(8)

Operación de simetría # 1:  $-x+1, -y+1, -z$

**Tabla 3.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	25(1)	17(1)	22(1)	1(1)	11(1)	1(1)
Cl(1)	30(1)	25(1)	28(1)	4(1)	8(1)	5(1)
O(1)	40(1)	17(1)	25(1)	-1(1)	18(1)	-5(1)
N(1)	31(2)	21(2)	23(1)	1(1)	12(1)	3(1)
N(2)	24(2)	23(2)	23(1)	4(1)	11(1)	4(1)
C(1)	44(2)	29(2)	34(2)	0(2)	22(2)	6(2)
C(2)	32(2)	32(2)	31(2)	6(2)	15(2)	5(2)
C(3)	24(2)	28(2)	20(2)	7(1)	5(1)	-3(2)
C(4)	25(2)	21(2)	20(2)	1(1)	4(1)	-3(1)
C(5)	24(2)	21(2)	18(2)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	24(2)	20(2)	18(2)	0(1)	2(1)	1(1)
C(7)	29(2)	21(2)	25(2)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(8)	30(2)	26(2)	22(2)	2(2)	-1(2)	-5(2)
C(9)	25(2)	29(2)	23(2)	5(1)	3(1)	-5(1)
C(10)	25(2)	23(2)	20(2)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(11)	37(2)	23(2)	42(2)	-3(2)	15(2)	3(2)
C(12)	30(2)	38(2)	36(2)	0(2)	13(2)	-8(2)
C(13)	40(2)	26(2)	36(2)	-1(2)	5(2)	-9(2)

**Tabla 4.** Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	Y	Z	U(iso)
H(1A)	1722	6263	3078	40
H(1B)	3153	5644	3831	40
H(2A)	513	4963	2866	36
H(2B)	110	5424	1474	36
H(7)	4532	1972	-1315	31
H(9)	1056	2529	1002	31
H(11A)	6248	2380	-2991	50
H(11B)	7256	2245	-1424	50
H(11C)	8165	2783	-2323	50
H(12A)	-576	3656	2145	51
H(12B)	-1072	3400	588	51
H(12C)	-1383	4243	964	51
H(13A)	2488	1155	972	52
H(13B)	3008	979	-427	52
H(13C)	945	1210	-438	52

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[Zn_2L^1Cl_2]$

Fórmula Empírica	$C_{24} H_{28} Cl_2 N_2 O_5 Zn_2$
Peso Molecular	626.12
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 8.740(1) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.288(2) \text{ Å}$ $\beta = 100.190(10)^\circ$ $c = 18.537(2) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2597.2(5) \text{ Å}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1.601 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de Absorción	$2.090 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1280
Dimensiones del cristal	$0.35 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	$1.68 \text{ a } 22.99^\circ$
Intervalo de índices	$-1 \leq h \leq 9, -1 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$
Reflecciones colectadas	4804
Reflecciones Independientes	3609 [R(int) = 0.0556]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	3609 / 2 / 328
Bondad de ajuste en $F^2$	1.049
Indices finales de R [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R1 = 0.0592, wR2 = 0.0952$
Indices de R (todos los datos)	$R1 = 0.1275, wR2 = 0.1177$
max. y min. residuales	$0.373 \text{ y } -0.403 \text{ eÅ}^{-3}$

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4019(1)	7625(1)	676(1)	35(1)	C(9)	7623(10)	7594(6)	-1888(5)	53(3)
Zn(2)	3182(1)	7625(1)	-1056(1)	36(1)	C(10)	4734(12)	8443(6)	-2138(5)	69(3)
Cl(1)	5501(3)	8478(2)	1450(1)	54(1)	C(11)	3230(11)	8834(7)	-2196(5)	71(3)
Cl(2)	1574(3)	6563(2)	-1369(2)	65(1)	C(12)	1422(10)	9205(5)	-1412(4)	32(2)
O(1)	4926(6)	7280(3)	-201(3)	41(2)	C(13)	1027(11)	10008(5)	-1832(5)	59(3)
O(2)	2578(6)	8172(3)	-151(3)	35(2)	C(14)	568(9)	9009(5)	-806(4)	30(2)
O(3)	4747(7)	6474(3)	1070(3)	45(2)	C(15)	-901(10)	9367(5)	-814(5)	39(2)
O(4)	2031(6)	7417(3)	1087(3)	42(1)	C(16)	-1840(10)	9181(5)	-304(5)	41(2)
N(1)	4990(8)	7760(4)	-1622(3)	39(2)	C(17)	-1278(9)	8631(5)	231(4)	39(2)
N(2)	2418(8)	8701(4)	-1579(3)	37(2)	C(18)	198(9)	8286(5)	309(4)	34(2)
O(1)	5860(9)	6663(5)	-312(4)	36(2)	C(19)	1168(9)	8479(5)	-209(4)	31(2)
O(2)	6229(10)	6006(5)	181(4)	31(2)	C(20)	-3431(9)	9576(6)	-342(5)	50(3)
O(3)	7161(9)	5364(5)	-9(5)	38(2)	C(21)	706(10)	7716(5)	928(4)	37(2)
O(4)	7778(10)	5359(6)	-639(5)	42(2)	C(22)	-427(11)	7438(6)	1397(5)	68(3)
O(5)	7465(9)	6032(6)	-1102(5)	42(2)	C(23)	5636(10)	5966(5)	858(5)	37(2)
O(6)	6527(9)	6693(5)	-967(4)	34(2)	C(24)	6138(11)	5274(5)	1392(4)	54(3)
O(7)	8775(11)	4649(6)	-831(5)	60(3)	O(1W)	2504(12)	9181(6)	2086(4)	106(3)
O(8)	6276(10)	7370(6)	-1502(4)	41(2)					

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).

Zn(1)-O(1)	2.009(5)	O(4)-Zn(1)-O(3)	86.9(2)
Zn(1)-O(2)	2.011(5)	O(1)-Zn(1)-Cl(1)	115.18(18)
Zn(1)-O(4)	2.046(5)	O(2)-Zn(1)-Cl(1)	115.26(17)
Zn(1)-O(3)	2.071(5)	O(4)-Zn(1)-Cl(1)	107.28(17)
Zn(1)-Cl(1)	2.239(3)	O(3)-Zn(1)-Cl(1)	103.21(18)
Zn(2)-O(2)	2.048(5)	O(2)-Zn(2)-N(2)	84.6(2)
Zn(2)-N(2)	2.056(7)	O(2)-Zn(2)-N(1)	134.7(2)
Zn(2)-N(1)	2.058(7)	N(2)-Zn(2)-N(1)	83.2(3)
Zn(2)-O(1)	2.073(5)	O(2)-Zn(2)-O(1)	75.70(19)
Zn(2)-Cl(2)	2.240(3)	N(2)-Zn(2)-O(1)	136.5(2)
		N(1)-Zn(2)-O(1)	83.8(2)
O(1)-Zn(1)-O(2)	78.0(2)	O(2)-Zn(2)-Cl(2)	107.92(18)
O(1)-Zn(1)-O(4)	137.5(2)	N(2)-Zn(2)-Cl(2)	113.6(2)
O(2)-Zn(1)-O(4)	84.2(2)	N(1)-Zn(2)-Cl(2)	117.0(2)
O(1)-Zn(1)-O(3)	83.8(2)	O(1)-Zn(2)-Cl(2)	109.35(18)
O(2)-Zn(1)-O(3)	141.4(2)		

**Tabla 3.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	35(1)	44(1)	29(1)	4(1)	10(1)	13(1)
Zn(2)	34(1)	44(1)	32(1)	5(1)	11(1)	10(1)
Cl(1)	45(2)	65(2)	53(1)	-7(1)	6(1)	-4(1)
Cl(2)	47(2)	48(2)	101(2)	-5(2)	16(2)	4(1)
O(1)	48(4)	53(4)	27(3)	4(3)	17(3)	23(3)
O(2)	31(3)	46(4)	29(3)	11(3)	8(3)	22(3)
O(3)	57(4)	41(4)	39(3)	8(3)	16(3)	25(4)
O(4)	40(4)	40(4)	48(3)	14(3)	13(3)	11(3)
N(1)	44(5)	49(5)	28(4)	-1(4)	16(3)	9(4)
N(2)	36(4)	42(5)	34(4)	1(4)	9(4)	7(4)
C(1)	22(5)	49(6)	37(5)	-16(5)	8(4)	7(5)
C(2)	41(5)	34(5)	21(4)	4(4)	9(4)	9(5)
C(3)	30(5)	38(5)	49(6)	-2(5)	11(5)	9(4)
C(4)	32(6)	52(6)	42(5)	-12(5)	7(5)	8(5)
C(5)	25(5)	63(7)	42(5)	-13(5)	16(4)	-3(5)
C(6)	21(5)	48(6)	35(5)	-8(4)	8(4)	4(4)
C(7)	59(7)	61(7)	60(6)	-28(6)	12(6)	20(6)
C(8)	38(5)	54(6)	33(5)	-10(5)	15(4)	6(5)
C(9)	52(6)	56(7)	57(6)	-3(5)	23(5)	-6(6)
C(10)	75(8)	89(8)	52(6)	31(6)	41(6)	22(7)
C(11)	60(7)	96(9)	61(7)	44(6)	25(6)	29(7)
C(12)	38(6)	28(5)	28(5)	-2(4)	-1(4)	4(5)
C(13)	58(7)	54(6)	70(7)	17(6)	22(6)	13(6)
C(14)	33(5)	29(5)	26(5)	-7(4)	2(4)	5(4)
C(15)	39(6)	25(5)	47(5)	4(4)	-10(5)	3(5)
C(16)	31(6)	42(6)	47(6)	-10(5)	-3(5)	6(5)
C(17)	34(5)	47(6)	41(5)	-6(5)	17(4)	7(5)
C(18)	29(5)	30(5)	45(5)	11(4)	9(4)	13(4)
C(19)	29(5)	22(5)	44(5)	-6(4)	5(4)	7(4)
C(20)	29(6)	63(7)	54(6)	0(5)	0(5)	18(5)
C(21)	40(6)	29(5)	45(5)	-6(4)	14(4)	3(5)
C(22)	60(7)	63(7)	92(7)	40(7)	45(6)	25(6)
C(23)	30(5)	31(5)	45(5)	-5(5)	0(4)	6(5)
C(24)	68(7)	58(7)	39(5)	-1(5)	19(5)	28(6)
O(1W)	118(8)	125(8)	75(6)	4(5)	17(6)	56(7)

**Tabla 4.** Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(iso)		x	y	z	U(iso)
H(3)	7368	4921	309	46	H(13C)	470	9889	-2315	89
H(5)	7901	6045	-1525	51	H(15)	-1261	9747	-1179	47
H(7A)	9278	4386	-388	90	H(17)	-1914	8478	561	47
H(7B)	9547	4856	-1093	90	H(20A)	-4193	9158	-316	74
H(7C)	8128	4259	-1131	90	H(20B)	-3703	9870	-796	74
H(9A)	7424	7383	-2379	80	H(20C)	-3401	9950	60	74
H(9B)	8568	7361	-1626	80	H(22A)	24	6999	1709	102
H(9C)	7724	8181	-1903	80	H(22B)	-1361	7248	1090	102
H(10A)	5534	8852	-1990	82	H(22C)	-668	7888	1691	102
H(10B)	4849	8245	-2619	82	H(24A)	5631	5330	1808	81
H(11A)	2570	8638	-2639	85	H(24B)	7244	5295	1551	81
H(11B)	3366	9421	-2252	85	H(24C)	5859	4757	1156	81
H(13A)	1970	10295	-1868	89	H(1W)	2200	8850	2460	159
H(13B)	395	10344	-1576	89	H(2W)	3560	9080	2310	159

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[\text{Ni}_2\text{L}^{2''}_2(\text{AcO})]\text{PF}_6$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{34} \text{H}_{51} \text{F}_6 \text{N}_4 \text{Ni}_2 \text{O}_7 \text{P}$
Peso Molecular	890.18
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$\text{P}\bar{1}$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 12.564(6) \text{ Å}$ $\alpha = 66.88(3)$ $b = 12.897(7) \text{ Å}$ $\beta = 78.18(2)$ $c = 14.384(7) \text{ Å}$ $\gamma = 73.43(2)$
Volumen	$2043(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1.447 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de Absorción	$1.036 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	928
Dimensiones del cristal	$0.47 \times 0.23 \times 0.19 \text{ mm}$
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.71 a 25.15
Intervalo de índices	$-14 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 17$
Reflecciones colectadas	7176
Reflecciones Independientes	7176 [R(int) = 0.0000]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	7130 / 88 / 504
Bondad de ajuste en $F^2$	1.032
Indices finales de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0698, wR_2 = 0.1728$
Indices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0993, wR_2 = 0.2061$
max. y min. residuales	$1.062 \text{ y } -0.764 \text{ e. Å}^{-3}$

Tabla 1. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4077(1)	3620(1)	7370(1)	28(1)	O(21)	2272(6)	7118(7)	10367(6)	53(2)
Ni(2)	1981(1)	3035(1)	8431(1)	31(1)	O(22)	3442(5)	6010(5)	9286(5)	36(1)
O(1)	2989(3)	2803(3)	7184(3)	30(1)	O(23)	3722(5)	5137(5)	8875(4)	30(1)
O(2)	3220(3)	3531(3)	8757(3)	29(1)	O(24)	4774(5)	5025(5)	8244(4)	30(1)
N(1)	4931(4)	3546(4)	6044(4)	31(1)	O(25)	5635(5)	5625(6)	8260(5)	39(1)
N(2)	5173(4)	2053(4)	8102(4)	35(1)	O(26)	466(6)	2223(6)	10262(6)	54(2)
N(3)	1136(4)	3118(4)	9756(4)	31(1)	O(27)	1220(7)	1000(7)	10688(6)	63(2)
N(4)	2656(5)	1291(4)	9244(4)	39(1)	O(28)	1889(6)	540(6)	9900(5)	46(2)
O(3)	810(4)	2577(4)	7958(3)	48(1)	O(29)	1937(5)	5421(5)	6916(5)	36(1)
O(4)	5034(3)	4459(4)	7667(3)	35(1)	O(30)	1330(6)	6624(7)	6315(7)	63(2)
O(5)	2988(3)	5180(3)	6723(3)	33(1)	P(1)	4636(2)	1232(2)	1502(2)	51(1)
O(6)	1363(3)	4749(3)	7565(3)	34(1)	F(1A)	4948(9)	1728(6)	2221(6)	91(3)
O(1)	2613(5)	3159(5)	6298(4)	31(1)	F(2A)	4410(9)	747(9)	728(7)	98(3)
O(2)	3328(5)	3499(5)	5376(4)	30(1)	F(3A)	4906(7)	2348(6)	547(5)	76(2)
O(3)	4551(5)	3366(5)	5366(4)	31(1)	F(4A)	4397(9)	156(6)	2393(6)	98(3)
O(4)	5293(5)	2997(6)	4538(5)	39(2)	F(5A)	5901(6)	598(10)	1421(9)	135(4)
O(5)	2898(5)	3951(5)	4446(5)	36(1)	F(6A)	3421(5)	1933(9)	1513(9)	136(5)
O(6)	1784(5)	4069(6)	4343(5)	42(2)	F(1B)	5423(12)	27(9)	2087(11)	80
O(7)	1373(7)	4559(9)	3296(5)	68(2)	F(2B)	3728(11)	2316(10)	1088(12)	80
O(8)	1120(5)	3660(6)	5219(5)	43(2)	F(3B)	3661(11)	575(13)	2137(11)	80
O(9)	1499(5)	3189(6)	6198(5)	38(1)	F(4B)	5599(10)	1790(13)	993(11)	80
O(10)	727(6)	2725(7)	7064(5)	47(2)	F(5B)	4569(16)	1553(16)	2464(10)	80
O(11)	-260(7)	2391(9)	6900(6)	75(3)	F(6B)	4722(16)	764(17)	642(12)	80
O(12)	6152(5)	3405(5)	5998(5)	35(1)	O(1S)	1677(11)	972(12)	4101(10)	80
O(13)	6686(5)	2180(6)	6680(5)	41(2)	O(2S)	2516(8)	327(10)	4775(7)	80
O(14)	6390(5)	1950(6)	7810(5)	39(1)	O(3S)	1925(12)	119(14)	5766(8)	80
O(15)	2997(5)	4367(5)	9121(4)	28(1)	O(4S)	2642(14)	-320(16)	6623(10)	80
O(16)	2047(5)	4489(5)	9848(4)	33(1)	O(5S)	1837(13)	-807(14)	7549(10)	80
O(17)	1319(5)	3645(5)	10284(5)	36(1)	O(6S)	3258(12)	996(14)	4688(14)	80
O(18)	838(7)	3436(7)	11378(5)	53(2)	O(7S)	960(17)	159(19)	4180(19)	80
O(19)	1836(5)	5381(6)	10221(5)	38(1)	O(8S)	2573(19)	-1573(14)	7160(15)	80
O(20)	2504(5)	6163(6)	9933(5)	39(1)	O(9S)	4371(15)	201(23)	5027(24)	80

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).

	D(Å)		Ang. (°)		Ang. (°)		Ang. (°)
Ni(1)-Ni(1)	2.011(5)	N(1)-Ni(1)-O(4)	97.5(2)	O(4)-Ni(1)-N(2)	88.1(2)	O(2)-Ni(2)-O(6)	88.9(2)
Ni(1)-O(4)	2.028(4)	N(1)-Ni(1)-O(2)	174.6(2)	O(2)-Ni(1)-N(2)	88.3(2)	O(1)-Ni(2)-O(6)	89.9(2)
Ni(1)-O(2)	2.040(4)	O(4)-Ni(1)-O(2)	86.0(2)	O(1)-Ni(1)-N(2)	93.4(2)	O(3)-Ni(2)-O(6)	89.1(2)
Ni(1)-O(1)	2.059(4)	N(1)-Ni(1)-O(1)	88.2(2)	O(5)-Ni(1)-N(2)	176.8(2)	N(3)-Ni(2)-N(4)	86.8(2)
Ni(1)-O(5)	2.065(4)	O(4)-Ni(1)-O(1)	174.2(2)	N(3)-Ni(2)-O(2)	87.6(2)	O(2)-Ni(2)-N(4)	91.1(2)
Ni(1)-N(2)	2.103(5)	O(2)-Ni(1)-O(1)	88.4(2)	N(3)-Ni(2)-O(1)	173.1(2)	O(1)-Ni(2)-N(4)	87.3(2)
Ni(2)-N(3)	2.009(5)	N(1)-Ni(1)-O(5)	95.1(2)	O(2)-Ni(2)-O(1)	88.8(2)	O(3)-Ni(2)-N(4)	90.8(2)
Ni(2)-O(2)	2.039(4)	O(4)-Ni(1)-O(5)	90.1(2)	N(3)-Ni(2)-O(3)	97.9(2)	O(6)-Ni(2)-N(4)	177.2(2)
Ni(2)-O(1)	2.045(4)	O(2)-Ni(1)-O(5)	89.0(2)	O(2)-Ni(2)-O(3)	174.3(2)	Ni(2)-O(1)-Ni(1)	89.95(14)
Ni(2)-O(3)	2.048(4)	O(1)-Ni(1)-O(5)	88.2(2)	O(1)-Ni(2)-O(3)	85.8(2)	Ni(2)-O(2)-Ni(1)	90.7(2)
Ni(2)-O(6)	2.072(4)	N(1)-Ni(1)-N(2)	87.7(2)	N(3)-Ni(2)-O(6)	96.0(2)		
Ni(2)-N(4)	2.098(5)						
Ni(1)-Ni(2)	2.901(2)						

**Tabla 3.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12	U11	U22	U33	U23	U13	U12	
N(1)	30(1)	31(1)	29(1)	-17(1)	-7(1)	-5(1)	C(14)	36(3)	43(4)	44(4)	-22(3)	-14(3)	-1(3)
N(2)	35(1)	33(1)	30(1)	-12(1)	-6(1)	-10(1)	C(15)	37(3)	27(3)	23(3)	-12(2)	-10(2)	-1(2)
O(1)	37(2)	35(2)	27(2)	-16(2)	-8(2)	-10(2)	C(16)	41(3)	35(3)	26(3)	-13(3)	-7(2)	-8(3)
O(2)	33(2)	30(2)	28(2)	-15(2)	-4(2)	-6(2)	C(17)	38(3)	36(3)	33(3)	-15(3)	-4(3)	-3(3)
N(1)	31(3)	32(3)	35(3)	-15(2)	-9(2)	-6(2)	C(18)	67(5)	53(4)	39(4)	-21(3)	14(3)	-20(4)
N(2)	40(3)	34(3)	35(3)	-14(2)	-13(2)	-3(2)	C(19)	35(3)	46(4)	37(3)	-23(3)	-9(3)	0(3)
N(3)	34(3)	30(3)	34(3)	-13(2)	-1(2)	-11(2)	C(20)	39(3)	42(4)	44(4)	-29(3)	-7(3)	0(3)
N(4)	51(3)	32(3)	33(3)	-10(2)	-11(2)	-8(2)	C(21)	44(4)	60(5)	74(5)	-49(4)	-3(4)	-8(3)
O(3)	44(3)	69(3)	41(3)	-24(2)	-2(2)	-24(2)	C(22)	38(3)	33(3)	43(3)	-20(3)	-10(3)	-6(3)
O(4)	34(2)	43(2)	37(2)	-24(2)	-5(2)	-8(2)	C(23)	39(3)	29(3)	25(3)	-11(2)	-8(2)	-9(2)
O(5)	32(2)	29(2)	38(2)	-16(2)	-6(2)	-1(2)	C(24)	39(3)	27(3)	27(3)	-11(2)	-12(2)	-6(2)
O(6)	32(2)	36(2)	33(2)	-11(2)	-3(2)	-8(2)	C(25)	42(4)	50(4)	40(3)	-28(3)	-7(3)	-16(3)
C(1)	30(3)	34(3)	37(3)	-20(3)	-7(2)	-5(2)	C(26)	53(4)	53(4)	51(4)	-14(4)	-5(3)	-14(4)
C(2)	32(3)	32(3)	32(3)	-18(3)	-9(2)	-3(2)	C(27)	76(6)	59(5)	59(5)	-15(4)	-10(4)	-30(4)
C(3)	31(3)	34(3)	31(3)	-17(3)	-4(2)	-4(2)	C(28)	65(5)	35(4)	45(4)	-13(3)	-11(3)	-20(3)
C(4)	35(3)	51(4)	42(4)	-30(3)	0(3)	-9(3)	C(29)	39(4)	35(3)	35(3)	-16(3)	-10(3)	-2(3)
C(5)	41(3)	43(4)	29(3)	-16(3)	-4(3)	-11(3)	C(30)	42(4)	49(4)	71(5)	3(4)	-5(4)	-6(3)
C(6)	40(4)	56(4)	33(3)	-16(3)	-12(3)	-8(3)	P(1)	56(1)	41(1)	67(1)	-30(1)	-24(1)	-2(1)
C(7)	51(5)	118(8)	37(4)	-23(4)	-13(3)	-22(5)	F(1A)	167(10)	50(4)	83(6)	-31(4)	-57(6)	-25(5)
C(8)	31(3)	63(4)	44(4)	-28(3)	-10(3)	-6(3)	F(2A)	161(8)	88(5)	86(5)	-41(4)	-45(5)	-53(5)
C(9)	36(3)	45(4)	40(3)	-21(3)	-10(3)	-10(3)	F(3A)	111(6)	71(5)	61(4)	-17(4)	-17(4)	-48(5)
C(10)	46(4)	64(5)	40(4)	-20(3)	-8(3)	-22(3)	F(4A)	139(5)	77(4)	91(4)	-26(3)	-20(4)	-44(4)
C(11)	66(5)	119(8)	53(5)	-19(5)	-7(4)	-58(6)	F(5A)	90(6)	143(8)	148(8)	-69(6)	-26(6)	41(5)
C(12)	31(3)	45(4)	40(3)	-27(3)	-5(3)	-8(3)	F(6A)	35(4)	149(10)	149(10)	-2(7)	10(5)	1(5)
C(13)	29(3)	46(4)	54(4)	-28(3)	-7(3)	-3(3)							

**Tabla 4.** Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(iso)		x	y	z	U(iso)
H(2A)	5042(4)	1913(4)	8789(4)	42	H(18A)	76(15)	3910(30)	11400(5)	64
H(2B)	4983(4)	1472(4)	7998(4)	42	H(18B)	1301(22)	3646(38)	11717(11)	64
H(4D)	3067(5)	960(4)	8781(4)	46	H(18C)	824(36)	2616(10)	11726(10)	64
H(4E)	3149(5)	1270(4)	9647(4)	46	H(19)	1199(5)	5456(6)	10698(5)	45
H(4A)	5572(27)	3656(10)	4026(16)	47	H(21A)	1832(33)	6894(18)	11031(16)	63
H(4B)	4867(10)	2721(33)	4219(21)	47	H(21B)	1853(33)	7837(12)	9904(18)	63
H(4C)	5925(18)	2372(24)	4828(7)	47	H(21C)	2980(6)	7237(28)	10443(33)	63
H(5)	3388(5)	4195(5)	3847(5)	43	H(22)	3927(5)	6520(5)	9106(5)	43
H(7A)	1658(36)	3985(18)	2965(17)	82	H(25A)	5673(24)	5537(29)	8962(6)	47
H(7B)	1641(36)	5263(26)	2883(14)	82	H(25B)	5427(18)	6449(9)	7848(24)	47
H(7C)	555(7)	4745(43)	3368(6)	82	H(25C)	6366(8)	5278(23)	7981(28)	47
H(8)	368(5)	3691(6)	5171(5)	52	H(26A)	13(6)	2237(6)	9767(6)	64
H(11 <sup>a</sup> )	7(7)	1785(35)	6602(40)	90	H(26B)	-53(6)	2406(6)	10824(6)	64
H(11B)	-725(26)	3070(14)	6438(35)	90	H(27A)	1735(7)	1020(7)	11114(6)	76
H(11C)	-702(27)	2100(47)	7553(9)	90	H(27B)	745(7)	460(7)	11132(6)	76
H(12 <sup>a</sup> )	6295(5)	3982(5)	6223(5)	42	H(28A)	1383(6)	498(6)	9478(5)	55
H(12B)	6494(5)	3545(5)	5287(5)	42	H(28B)	2328(6)	-253(6)	10232(5)	55
H(13 <sup>a</sup> )	6448(5)	1612(6)	6512(5)	49	H(30A)	1056(36)	6606(10)	5732(22)	75
H(13B)	7508(5)	2054(6)	6527(5)	49	H(30B)	1842(13)	7146(11)	6073(32)	75
H(14 <sup>a</sup> )	6795(5)	1161(6)	8198(5)	47	H(30C)	697(25)	6900(18)	6750(12)	75
H(14B)	6632(5)	2509(6)	7987(5)	47					

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[Zn_2L^2(AcO)]PF_6$

Fórmula Empírica	$C_{30}H_{37}F_6N_4O_4PZn_2$
Peso Molecular	793.35
Temperatura	294(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$P2_12_12_1$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 13.0441(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.651(1)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 17.143(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3276.1(4)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.608 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	1.589 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1624
Dimensiones del cristal	0.10 x 0.06 x 0.02 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	1.83 a 26.00°
Intervalo de índices	$-1 \leq h \leq 6, -1 \leq k \leq 18, -1 \leq l \leq 21$
Reflecciones colectadas	4472
Reflecciones Independientes	4252 [R(int) = 0.0617]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de F <sup>2</sup>
Datos /restricciones/parámetros	4252 / 0 / 431
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	1.150
Indices finales de R [ $l > 2\sigma(l)$ ]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1299
Indices de R (todos los datos)	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1408
max. y min. residuales	0.541 y -1.117 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabla 1. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )**

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn(1)	673(1)	7412(1)	9443(1)	39(1)	C(15)	-1251(5)	5405(4)	8277(4)	37(1)
Zn(2)	0(1)	7388(1)	7807(1)	38(1)	C(16)	-766(5)	5888(4)	8906(4)	36(1)
O(1)	207(3)	8392(3)	8652(2)	41(1)	C(17)	-819(5)	5507(4)	9678(3)	35(1)
O(2)	-303(3)	6669(3)	8783(2)	44(1)	C(18)	-1380(6)	4718(4)	9795(4)	50(2)
O(4)	2014(3)	7217(4)	8920(3)	57(1)	C(19)	-1898(5)	4270(5)	9209(4)	50(2)
O(5)	1526(3)	7244(4)	7669(2)	54(1)	C(20)	-1799(5)	4615(5)	8460(4)	49(2)
N(1)	-657(4)	6347(3)	7185(3)	40(1)	C(21)	-2491(7)	3388(6)	9348(5)	76(2)
N(2)	-628(5)	8405(3)	7148(3)	41(1)	C(22)	-271(5)	5879(4)	10369(3)	43(1)
N(3)	449(4)	6485(3)	10314(3)	41(1)	C(23)	-554(9)	5479(7)	11148(4)	83(3)
N(4)	744(5)	8471(4)	10211(3)	46(1)	C(24)	1054(6)	6713(5)	11029(4)	51(2)
C(1)	-511(5)	8992(4)	8826(4)	38(1)	C(25)	1913(5)	7381(6)	10865(4)	56(2)
C(2)	-581(6)	9359(4)	9584(3)	42(1)	C(26)	1553(5)	8346(5)	10831(4)	52(2)
C(3)	-1404(6)	9942(5)	9769(4)	48(2)	C(27)	206(5)	9181(4)	10210(4)	45(2)
C(4)	-2119(5)	10219(4)	9229(4)	51(2)	C(28)	336(8)	9922(5)	10812(5)	77(3)
C(5)	-1974(6)	9935(4)	8467(4)	49(2)	C(29)	2188(5)	7201(5)	8217(4)	50(2)
C(6)	-1186(5)	9336(4)	8239(4)	39(1)	C(30)	3293(5)	7105(8)	7971(5)	87(3)
C(7)	-3016(6)	10820(6)	9460(6)	72(2)	P(1)	1011(1)	7436(1)	13386(1)	55(1)
C(8)	-1079(5)	9121(4)	7395(4)	40(1)	F(1)	1868(6)	7174(7)	12814(4)	160(4)
C(9)	-1532(7)	9797(5)	6828(4)	56(2)	F(2)	282(8)	6709(6)	13025(5)	175(4)
C(10)	-559(7)	8227(5)	6297(3)	49(2)	F(3)	160(6)	7701(10)	13962(4)	203(6)
C(11)	-20(5)	7344(5)	6123(3)	52(2)	F(4)	1735(7)	8174(5)	13743(5)	136(3)
C(12)	-605(8)	6501(5)	6328(3)	54(2)	F(5)	604(6)	8118(5)	12752(4)	124(2)
C(13)	-1197(5)	5674(4)	7446(4)	41(1)	F(6)	1430(7)	6769(5)	14018(4)	134(3)
C(14)	-1810(7)	5086(5)	6886(4)	60(2)					

**Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).**

Zn(1)-O(4)	1.986(4)	N(4)-Zn(1)-N(3)	92.3(2)
Zn(1)-O(2)	2.022(4)	O(4)-Zn(1)-O(1)	93.6(2)
Zn(1)-N(4)	2.037(5)	O(2)-Zn(1)-O(1)	79.73(17)
Zn(1)-N(3)	2.040(5)	N(4)-Zn(1)-O(1)	84.73(18)
Zn(1)-O(1)	2.066(4)	N(3)-Zn(1)-O(1)	154.3(2)
Zn(1)-Zn(2)	2.9386(8)	O(4)-Zn(1)-Zn(2)	80.24(13)
Zn(2)-O(5)	2.016(4)	O(5)-Zn(2)-O(2)	103.66(19)
Zn(2)-O(2)	2.016(4)	O(5)-Zn(2)-N(2)	114.1(2)
Zn(2)-N(2)	2.041(5)	O(2)-Zn(2)-N(2)	139.6(2)
Zn(2)-N(1)	2.050(5)	O(5)-Zn(2)-N(1)	105.9(2)
Zn(2)-O(1)	2.082(4)	O(2)-Zn(2)-N(1)	87.74(19)
		N(2)-Zn(2)-N(1)	95.02(19)
O(4)-Zn(1)-O(2)	102.99(19)	O(5)-Zn(2)-O(1)	91.57(19)
O(4)-Zn(1)-N(4)	111.2(2)	O(2)-Zn(2)-O(1)	79.47(17)
O(2)-Zn(1)-N(4)	143.2(2)	N(2)-Zn(2)-O(1)	85.51(18)
O(4)-Zn(1)-N(3)	111.2(2)	N(1)-Zn(2)-O(1)	160.4(2)
O(2)-Zn(1)-N(3)	87.78(19)		

Tabla 3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12	U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Zn(1)	35(1)	40(1)	41(1)	-1(1)	-5(1)	-3(1)	C(15)	25(3)	38(3)	48(3)	-3(3)	1(3)	2(3)
Zn(2)	37(1)	39(1)	37(1)	0(1)	0(1)	-2(1)	C(16)	26(3)	33(3)	47(3)	-6(2)	2(3)	2(3)
O(1)	44(2)	37(2)	41(2)	-3(2)	-7(2)	5(2)	C(17)	30(3)	34(3)	42(3)	2(2)	6(3)	1(2)
O(2)	45(2)	48(2)	37(2)	3(2)	-4(2)	-16(2)	C(18)	44(4)	47(4)	57(4)	5(3)	8(4)	-8(3)
O(4)	33(2)	85(4)	54(2)	-5(3)	3(2)	-1(3)	C(19)	36(3)	48(4)	67(4)	2(3)	4(3)	-8(3)
O(5)	33(2)	76(3)	54(2)	-8(2)	6(2)	-3(2)	C(20)	40(3)	42(3)	67(4)	-9(3)	-5(3)	-16(3)
N(1)	38(3)	45(3)	40(2)	-9(2)	-3(3)	1(2)	C(21)	74(5)	72(5)	82(5)	12(5)	5(5)	-33(5)
N(2)	45(3)	42(3)	38(2)	6(2)	0(3)	-6(3)	C(22)	43(3)	46(3)	39(3)	2(3)	2(3)	1(3)
N(3)	46(3)	39(3)	39(2)	3(2)	-5(2)	0(2)	C(23)	102(7)	92(6)	54(4)	5(4)	13(5)	-40(6)
N(4)	49(3)	43(3)	44(3)	-4(2)	-15(3)	-6(3)	C(24)	53(4)	53(4)	47(3)	5(3)	-16(3)	-8(3)
C(1)	38(3)	26(3)	48(3)	3(2)	3(3)	-8(3)	C(25)	36(3)	78(5)	54(3)	0(4)	-15(3)	-14(4)
C(2)	50(4)	29(3)	46(3)	-2(2)	0(3)	-7(3)	C(26)	44(4)	55(4)	57(4)	-3(3)	-19(3)	-11(3)
C(3)	46(4)	46(3)	51(3)	-6(3)	-3(4)	0(3)	C(27)	44(4)	44(3)	48(3)	-9(3)	-3(3)	-9(3)
C(4)	46(4)	38(3)	67(4)	-3(3)	11(4)	2(3)	C(28)	83(6)	59(4)	90(6)	-31(4)	-22(5)	0(4)
C(5)	44(4)	41(3)	63(4)	4(3)	-4(3)	3(3)	C(29)	35(3)	52(4)	62(4)	-2(3)	7(3)	-4(3)
C(6)	35(3)	33(3)	49(3)	6(3)	-2(3)	-4(3)	C(30)	36(3)	149(10)	75(5)	-12(6)	13(4)	-11(5)
C(7)	55(4)	69(5)	92(6)	-10(5)	14(5)	15(4)	P(1)	55(1)	59(1)	50(1)	2(1)	-10(1)	-4(1)
C(8)	39(3)	37(3)	45(3)	5(3)	-5(3)	-7(3)	F(1)	140(6)	243(10)	97(4)	-24(6)	21(4)	103(7)
C(9)	65(5)	46(4)	56(4)	16(3)	-8(4)	-2(4)	F(2)	204(9)	153(7)	169(7)	25(6)	-94(7)	-100(7)
C(10)	58(4)	56(4)	33(3)	9(3)	3(3)	-4(4)	F(3)	104(5)	396(17)	110(5)	12(10)	45(4)	64(9)
C(11)	48(3)	75(4)	32(2)	1(3)	8(3)	-1(4)	F(4)	156(7)	111(5)	142(6)	-28(5)	-36(6)	-50(5)
C(12)	71(5)	56(4)	34(3)	-10(3)	1(4)	9(4)	F(5)	123(5)	128(5)	121(5)	49(4)	-15(5)	30(5)
C(13)	34(3)	39(3)	50(3)	-10(3)	-8(3)	6(3)	F(6)	180(7)	103(5)	118(5)	34(4)	-48(6)	18(5)
C(14)	76(5)	52(4)	52(4)	-5(3)	-19(4)	-16(4)							

Tabla 4. Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(iso)		x	y	z	U(iso)
H(3)	-1467	10149	10280	57	H(20)	-2117	4301	8055	59
H(5)	-2421	10151	8086	59	H(21A)	-2077	2974	9648	114
H(7A)	-3340	11055	8999	108	H(21B)	-2658	3113	8856	114
H(7B)	-2774	11318	9774	108	H(21C)	-3110	3520	9628	114
H(7C)	-3502	10468	9753	108	H(23A)	-224	5819	11555	124
H(9A)	-1111	9827	6369	84	H(23B)	-336	4854	11169	124
H(9B)	-1563	10389	7067	84	H(23C)	-1284	5509	11215	124
H(9C)	-2211	9606	6685	84	H(24A)	1341	6156	11243	61
H(10A)	-192	8725	6049	59	H(24B)	598	6972	11417	61
H(10B)	-1245	8208	6079	59	H(25A)	2428	7326	11271	67
H(11A)	137	7326	5570	62	H(25B)	2232	7224	10373	67
H(11B)	625	7337	6403	62	H(26A)	2130	8742	10720	62
H(12A)	-1295	6550	6123	65	H(26B)	1273	8519	11334	62
H(12B)	-280	5979	6084	65	H(28A)	-64	9776	11266	116
H(14A)	-1647	5254	6359	90	H(28B)	107	10493	10599	116
H(14B)	-2529	5176	6976	90	H(28C)	1045	9969	10955	116
H(14C)	-1641	4456	6967	90	H(30A)	3525	7668	7745	130
H(18)	-1409	4476	10296	59	H(30B)	3352	6623	7594	130
H(20)	-2117	4301	8055	59	H(30C)	3706	6962	8418	130

Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto:  
 $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)\text{PF}_6$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_{6.5}\text{PS}_2$
Peso Molecular	901.85
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	(alt. C2/c no. 15)
Dimensiones de la celda Unitaria:	a = 28.79(2) Å $\alpha = 90$ b = 8.258(4) Å $\beta = 105.34(4)$ c = 31.47(2) Å $\alpha = 90$
Volumen	7215(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad (calculada)	1.661 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	1.421 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3704
Dimensiones del cristal	0.38 x 0.27 x 0.08 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.56 a 22.50
Intervalo de índices	$-31 \leq h \leq 29, -8 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 28$
Reflecciones colectadas	4623
Reflecciones Independientes	4516 [R(int) = 0.0560]
Max. y min. de transmisión	1.000 y 0.839
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de F <sup>2</sup>
Datos /restricciones/parámetros	4501 / 0 / 464
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	1.029
Índices finales de R [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0.0371, wR_2 = 0.0882$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0674, wR_2 = 0.1048$
max. y min. residuales	0.542 y -0.472 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1242(1)	9695(1)	878(1)	17(1)	C(20)	1552(2)	7613(6)	2426(2)	18(1)
Cu(2)	832(1)	9389(1)	1747(1)	17(1)	C(21)	932(2)	8717(7)	2696(2)	21(1)
S(1)	525(1)	10260(2)	1031(1)	17(1)	C(22)	432(2)	7977(7)	2570(2)	24(1)
S(2)	1567(1)	9960(2)	1627(1)	17(1)	C(23)	66(2)	8870(7)	2210(2)	24(1)
N(1)	888(2)	9323(5)	243(1)	17(1)	C(24)	-163(2)	8167(6)	1461(2)	18(1)
N(2)	1888(1)	9080(5)	804(1)	18(1)	P(1)	1524(1)	4611(2)	3592(1)	28(1)
N(3)	171(1)	8739(5)	1779(1)	18(1)	F(1)	1832(1)	4767(5)	3243(1)	53(1)
N(4)	1168(2)	8486(5)	2338(1)	19(1)	F(2)	1217(1)	4464(6)	3940(1)	60(1)
C(1)	163(2)	8613(6)	788(2)	16(1)	F(3)	1052(1)	5144(4)	3226(1)	46(1)
C(2)	-155(2)	7896(6)	1004(2)	18(1)	F(4)	1406(1)	2769(4)	3457(1)	45(1)
C(3)	-496(2)	6787(6)	770(2)	20(1)	F(5)	1995(1)	4105(5)	3963(1)	58(1)
C(4)	-525(2)	6317(6)	345(2)	19(1)	F(6)	1635(1)	6470(4)	3723(1)	54(1)
C(5)	-902(2)	5120(7)	106(2)	27(1)	O(1)	1125(1)	6463(4)	936(1)	23(1)
C(6)	-200(2)	6990(6)	142(2)	19(1)	O(2)	809(1)	6317(4)	1489(1)	26(1)
C(7)	148(2)	8112(6)	357(2)	15(1)	O(3)	680(1)	4401(4)	1000(1)	30(1)
C(8)	472(2)	8694(6)	102(2)	19(1)	N(5)	876(2)	5752(5)	1146(2)	21(1)
C(9)	1143(2)	9789(7)	-92(2)	24(1)	O(1S)	2(1)	3730(5)	1509(1)	35(1)
C(10)	1632(2)	8986(7)	-10(2)	23(1)	C(1S)	-394(2)	2878(7)	1237(2)	35(2)
C(11)	2007(2)	9570(7)	394(2)	22(1)	O(2S)	708(1)	11937(4)	2057(1)	27(1)
C(12)	2205(2)	8247(6)	1080(2)	20(1)	C(2S)	1083(2)	13099(7)	2220(2)	34(2)
C(13)	1870(2)	8097(6)	1753(2)	15(1)	O(3S)	1370(1)	12456(4)	752(1)	24(1)
C(14)	2170(2)	7549(6)	1498(2)	17(1)	C(3S)	1797(2)	13263(7)	994(2)	35(2)
C(15)	2460(2)	6200(6)	1636(2)	22(1)	O(4S)	2618(5)	4834(14)	63(6)	100(5)
C(16)	2453(2)	5311(6)	2006(2)	21(1)	C(4S)	2855(5)	3866(17)	354(4)	128(4)
C(17)	2761(2)	3815(7)	2138(2)	31(1)	C(5SA)	3211(8)	5078(24)	767(6)	74(6)
C(18)	2140(2)	5838(6)	2247(2)	20(1)	C(5SB)	2996(6)	4869(20)	637(5)	50(4)
C(19)	1849(2)	7209(6)	2130(2)	15(1)					

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).

Cu(1)-Cu(2)	3.264(2)	S(1)-Cu(1)-S(2)	84.77(6)
Cu(1)-N(2)	2.000(4)	N(2)-Cu(1)-O(3S)	92.0(2)
Cu(1)-N(1)	2.011(4)	N(1)-Cu(1)-O(3S)	92.36(14)
Cu(1)-S(1)	2.290(2)	S(1)-Cu(1)-O(3S)	91.59(10)
Cu(1)-S(2)	2.306(2)	S(2)-Cu(1)-O(3S)	92.33(9)
Cu(1)-O(3S)	2.359(4)	N(4)-Cu(2)-N(3)	94.9(2)
Cu(1)-Cu(2)	3.264(2)	N(4)-Cu(2)-S(2)	89.43(13)
Cu(2)-N(4)	2.000(4)	N(3)-Cu(2)-S(2)	172.71(12)
Cu(2)-N(3)	2.005(4)	N(4)-Cu(2)-S(1)	172.26(13)
Cu(2)-S(2)	2.294(2)	N(3)-Cu(2)-S(1)	90.46(12)
Cu(2)-S(1)	2.306(2)	S(2)-Cu(2)-S(1)	84.67(6)
Cu(2)-O(2S)	2.386(4)	N(4)-Cu(2)-O(2S)	92.1(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	95.1(2)	N(3)-Cu(2)-O(2S)	88.2(2)
N(2)-Cu(1)-S(1)	173.98(12)	S(2)-Cu(2)-O(2S)	97.46(10)
N(1)-Cu(1)-S(1)	89.63(13)	S(1)-Cu(2)-O(2S)	93.68(10)
N(2)-Cu(1)-S(2)	90.25(12)	C(2S)-O(2S)-Cu(2)	123.9(3)
N(1)-Cu(1)-S(2)	172.79(12)	C(3S)-O(3S)-Cu(1)	120.8(3)
N(1)-Cu(1)-S(2)	172.79(12)		

Tabla 3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	17(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	0(1)	C(18)	22(3)	22(3)	15(3)	3(2)	1(2)	-5(2)
Cu(2)	17(1)	19(1)	15(1)	1(1)	5(1)	0(1)	C(19)	10(3)	16(3)	17(3)	-1(2)	-1(2)	-3(2)
S(1)	19(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	0(1)	C(20)	22(3)	19(3)	13(3)	0(2)	2(2)	-6(2)
S(2)	19(1)	15(1)	17(1)	0(1)	4(1)	0(1)	C(21)	24(3)	24(3)	17(3)	1(2)	9(2)	7(2)
N(1)	21(2)	12(2)	20(2)	1(2)	7(2)	3(2)	C(22)	26(3)	31(3)	17(3)	2(2)	12(2)	2(3)
N(2)	19(2)	17(2)	16(2)	-2(2)	3(2)	-2(2)	C(23)	23(3)	33(3)	21(3)	-2(2)	12(2)	1(3)
N(3)	18(2)	18(2)	17(3)	2(2)	6(2)	3(2)	C(24)	17(3)	17(3)	24(3)	0(2)	10(2)	4(2)
N(4)	21(3)	21(3)	16(2)	1(2)	4(2)	-1(2)	P(1)	24(1)	33(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	-4(1)
C(1)	17(3)	12(3)	18(3)	2(2)	2(2)	5(2)	F(1)	54(2)	60(3)	55(2)	8(2)	36(2)	-3(2)
C(2)	15(3)	17(3)	20(3)	0(2)	1(2)	2(2)	F(2)	52(2)	100(3)	36(2)	-23(2)	27(2)	-26(2)
C(3)	17(3)	21(3)	21(3)	5(2)	3(2)	3(2)	F(3)	32(2)	42(2)	54(2)	1(2)	-6(2)	1(2)
C(4)	21(3)	16(3)	17(3)	-4(2)	0(2)	1(2)	F(4)	54(2)	28(2)	54(2)	0(2)	14(2)	-4(2)
C(5)	25(3)	26(3)	28(3)	-3(3)	3(2)	-4(3)	F(5)	35(2)	66(3)	58(2)	25(2)	-11(2)	-13(2)
C(6)	20(3)	19(3)	16(3)	0(2)	0(2)	6(2)	F(6)	38(2)	40(2)	79(3)	-19(2)	6(2)	-10(2)
C(7)	15(3)	13(3)	17(3)	1(2)	3(2)	5(2)	O(1)	23(2)	21(2)	25(2)	1(2)	6(2)	-4(2)
C(8)	26(3)	16(3)	14(3)	0(2)	2(2)	6(2)	O(2)	37(2)	23(2)	22(2)	-2(2)	14(2)	4(2)
C(9)	31(3)	27(3)	15(3)	3(2)	8(2)	-1(3)	O(3)	36(2)	18(2)	39(2)	-6(2)	16(2)	-7(2)
C(10)	24(3)	27(3)	20(3)	3(2)	11(2)	1(2)	N(5)	18(2)	18(3)	28(3)	5(2)	5(2)	0(2)
C(11)	23(3)	24(3)	23(3)	3(2)	12(2)	-1(2)	O(1S)	27(2)	43(3)	35(2)	11(2)	11(2)	-2(2)
C(12)	15(3)	19(3)	24(3)	-1(2)	4(2)	-3(2)	C(1S)	31(4)	40(4)	34(4)	11(3)	10(3)	5(3)
C(13)	12(3)	12(3)	19(3)	1(2)	-2(2)	0(2)	O(2S)	30(2)	19(2)	27(2)	0(2)	0(2)	1(2)
C(14)	16(3)	17(3)	17(3)	-2(2)	3(2)	-4(2)	C(2S)	34(3)	23(3)	37(4)	-5(3)	-1(3)	3(3)
C(15)	21(3)	22(3)	24(3)	-6(2)	5(2)	-2(2)	O(3S)	26(2)	14(2)	30(2)	-3(2)	8(2)	-1(2)
C(16)	16(3)	21(3)	21(3)	-4(2)	-2(2)	0(2)	C(3S)	27(3)	22(3)	51(4)	-3(3)	3(3)	-5(3)
C(17)	23(3)	28(3)	42(4)	9(3)	9(3)	9(3)							

Tabla 4. Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(iso)		x	y	z	U(iso)
H(3)	-719(2)	6338(6)	913(2)	24	H(21A)	908(2)	9888(7)	2754(2)	25
H(5 <sup>a</sup> )	-1216(3)	5662(11)	12(9)	33	H(21B)	1127(2)	8200(7)	2969(2)	25
H(5B)	-922(8)	4221(20)	303(4)	33	H(22A)	310(2)	7932(7)	2835(2)	28
H(5C)	-813(6)	4702(29)	-153(6)	33	H(22B)	457(2)	6850(7)	2471(2)	28
H(6)	-212(2)	6682(6)	-151(2)	23	H(23A)	-259(2)	8422(7)	2187(2)	29
H(8)	358(2)	8587(6)	-208(2)	23	H(23B)	63(2)	10028(7)	2291(2)	29
H(9 <sup>a</sup> )	1185(2)	10979(7)	-87(2)	29	H(24)	-453(2)	7880(6)	1531(2)	22
H(9B)	944(2)	9480(7)	-388(2)	29	H(1M)	186(12)	4034(65)	1357(4)	41
H(10A)	1590(2)	7805(7)	19(2)	27	H(1SA)	-384(7)	1747(12)	1334(7)	42
H(10B)	1756(2)	9163(7)	-271(2)	27	H(1SB)	-376(7)	2918(36)	931(2)	42
H(11A)	2325(2)	9117(7)	392(2)	27	H(1SC)	-696(2)	3378(26)	1259(9)	42
H(11B)	2030(2)	10765(7)	385(2)	27	H(2M)	457(1)	12504(4)	1830(1)	32
H(12)	2499(2)	8060(6)	1004(2)	23	H(2SA)	1277(8)	12761(22)	2511(5)	40
H(15)	2674(2)	5874(6)	1467(2)	27	H(2SB)	939(2)	14160(11)	2243(10)	40
H(17A)	2565(3)	2847(7)	2038(9)	37	H(2SC)	1288(7)	13170(30)	2016(6)	40
H(17B)	2886(9)	3785(21)	2459(2)	37	H(3M)	1094(1)	13063(4)	804(1)	28
H(17C)	3030(7)	3843(20)	2002(9)	37	H(3SA)	1759(5)	13591(37)	1283(5)	42
H(18)	2123(2)	5243(6)	2501(2)	24	H(3SB)	1851(7)	14225(24)	831(6)	42
H(20)	1653(2)	7184(6)	2716(2)	22	H(3SC)	2072(3)	12529(15)	1035(10)	42

Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de  
la estructura Cristalina del compuesto  
 $[\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{MeNO}_2)](\text{PF}_6)_2$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$
Peso Molecular	903.01
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C_{2c}$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 23.67(2)$ Å $\alpha = 90$ $b = 9.362(9)$ Å $\beta = 115.610(3)$ $c = 16.09(2)$ Å $\gamma = 90$
Volumen	$3215(5)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.866 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	$1.507 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1824
Dimensiones del cristal	0.50 x 0.25 x 0.25 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.54 a 22.48.
Intervalo de índices	$-16 \leq h \leq 25, -10 \leq k \leq 0, -16 \leq l \leq 17$
Reflecciones colectadas	2090
Reflecciones Independientes	2090 [R(int) = 0.0000]
Método de refinamiento	Minimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	2088 / 0 / 230
Bondad de ajuste en $F^2$	1.043
Indices finales de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0262, wR_2 = 0.0669$
Indices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0323, wR_2 = 0.0713$
max. y min. residuales	0.363 y -0.341 e Å <sup>-3</sup>

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
Ni	4346(1)	465(1)	6620(1)	18(1)
N(1)	4149(1)	880(3)	5343(2)	21(1)
C(2)	4507(1)	1504(3)	5047(2)	24(1)
C(3)	4852(1)	1977(3)	9414(2)	22(1)
C(4)	4620(2)	3023(3)	9807(2)	27(1)
C(5)	4019(2)	3560(4)	9364(2)	28(1)
C(6)	3641(2)	3007(3)	8492(2)	26(1)
C(7)	3850(1)	1976(3)	8068(2)	22(1)
C(8)	4457(1)	1420(3)	8540(2)	19(1)
S(9)	4695(1)	-56(1)	8081(1)	19(1)
C(10)	3769(2)	4656(4)	9801(2)	38(1)
C(11)	3405(1)	1499(3)	7147(2)	22(1)
N(12)	3528(1)	901(3)	6523(2)	21(1)
C(13)	2979(1)	464(3)	5667(2)	26(1)
C(14)	3009(1)	1092(3)	4816(2)	26(1)
C(15)	3525(1)	443(4)	4623(2)	28(1)
P(1)	1752(1)	1746(1)	7903(1)	27(1)
F(1)	1327(1)	2473(2)	8337(1)	37(1)
F(2)	1150(1)	1604(2)	6924(1)	43(1)
F(3)	1601(1)	216(2)	8193(1)	37(1)
F(4)	2347(1)	1899(2)	8876(1)	44(1)
F(5)	1898(1)	3283(2)	7609(1)	49(1)
F(6)	2172(1)	1011(2)	7473(2)	53(1)
O(1)	4599(1)	6565(3)	1839(2)	46(1)
N(3)	5000	5942(4)	2500	30(1)
C(16)	5000	4369(6)	2500	47(1)

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).

Ni-N(12)	1.919(3)	C(11)-N(12)	1.286(4)
Ni-N(1)	1.939(3)	N(12)-C(13)	1.485(4)
Ni-S(9)#1	2.163(2)	C(13)-C(14)	1.519(5)
Ni-S(9)	2.184(2)	C(14)-C(15)	1.510(5)
Ni-Ni#1	3.167(2)	O(1)-N(3)	1.225(3)
N(1)-C(2)	1.278(4)	N(3)-O(1)#2	1.225(3)
N(1)-C(15)	1.488(4)	N(3)-C(16)	1.473(7)
C(2)-C(3)#1	1.454(4)		
C(3)-C(4)	1.400(5)	N(12)-Ni-N(1)	95.72(10)
C(3)-C(8)	1.409(4)	N(12)-Ni-S(9)#1	172.53(8)
C(3)-C(2)#1	1.454(4)	N(1)-Ni-S(9)#1	91.70(8)
C(4)-C(5)	1.381(5)	N(12)-Ni-S(9)	91.87(8)
C(5)-C(6)	1.397(5)	N(1)-Ni-S(9)	172.40(8)
C(5)-C(10)	1.501(5)	S(9)#1-Ni-S(9)	80.70(3)
C(6)-C(7)	1.391(4)	Ni#1-S(9)-Ni	93.50(3)
C(7)-C(8)	1.402(4)	O(1)#2-N(3)-O(1)	123.1(4)
C(7)-C(11)	1.469(4)	O(1)#2-N(3)-C(16)	118.5(2)
C(8)-S(9)	1.769(3)	O(1)-N(3)-C(16)	118.5(2)
S(9)-Ni#1	2.163(2)		

Operación de simetría empleadas #1:  $-x+1, y, -z+3/2$  #2:  $-x+1, y, -z+1/2$

Tabla 3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	16(1)	20(1)	13(1)	1(1)	2(1)	1(1)
N(1)	21(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
C(2)	28(2)	24(2)	16(2)	0(1)	6(1)	7(1)
C(3)	27(2)	22(2)	17(2)	2(1)	10(1)	-3(1)
C(4)	38(2)	29(2)	16(2)	-2(1)	13(1)	-4(2)
C(5)	33(2)	29(2)	26(2)	3(1)	19(2)	2(2)
C(6)	25(2)	29(2)	26(2)	6(1)	13(1)	3(1)
C(7)	21(2)	24(2)	22(2)	2(1)	10(1)	-5(1)
C(8)	25(2)	21(2)	17(2)	1(1)	13(1)	-3(1)
S(9)	19(1)	18(1)	17(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(10)	48(2)	39(2)	33(2)	-3(2)	22(2)	8(2)
C(11)	17(2)	23(2)	25(2)	6(1)	9(1)	0(1)
N(12)	16(1)	22(1)	20(1)	2(1)	3(1)	-3(1)
C(13)	14(2)	26(2)	26(2)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
C(14)	18(2)	25(2)	22(2)	-1(1)	-4(1)	-1(1)
C(15)	26(2)	30(2)	16(2)	-7(1)	-1(1)	-3(2)
P(1)	26(1)	25(1)	26(1)	2(1)	8(1)	2(1)
F(1)	37(1)	36(1)	39(1)	-5(1)	17(1)	4(1)
F(2)	46(1)	47(1)	24(1)	0(1)	4(1)	2(1)
F(3)	36(1)	26(1)	43(1)	5(1)	12(1)	-1(1)
F(4)	30(1)	39(1)	42(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
F(5)	68(2)	33(1)	50(1)	8(1)	29(1)	-7(1)
F(6)	48(1)	52(1)	77(2)	-19(1)	42(1)	-9(1)
O(1)	50(2)	39(2)	36(1)	7(1)	6(1)	-2(1)
N(3)	32(2)	33(2)	28(2)	0	16(2)	0
C(16)	42(3)	34(3)	52(3)	0	9(3)	0

Tabla 4. Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(iso)
H(2)	4335(1)	1678(3)	4403(2)	36(3)
H(4)	4887(2)	3378(3)	10402(2)	36(3)
H(6)	3224(2)	3351(3)	8175(2)	36(3)
H(10A)	3495(8)	5321(13)	9328(3)	36(3)
H(10B)	4119(2)	5183(15)	10271(10)	36(3)
H(10C)	3530(8)	4178(4)	10088(12)	36(3)
H(11)	2974(1)	1651(3)	6992(2)	36(3)
H(13A)	2589(1)	788(3)	5695(2)	36(3)
H(13B)	2965(1)	-591(3)	5621(2)	36(3)
H(14A)	2602(1)	936(3)	4277(2)	36(3)
H(14B)	3078(1)	2135(3)	4901(2)	36(3)
H(15A)	3489(1)	-611(4)	4613(2)	36(3)
H(15B)	3480(1)	761(4)	4011(2)	36(3)
H(16A)	4643(26)	4020(6)	1949(33)	36(3)
H(16B)	4967(45)	4020(6)	3052(33)	36(3)
H(16C)	5390(20)	4020(6)	2500(67)	36(3)

## Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura Cristalina del compuesto $[\text{Ni}_2\text{L}^4](\text{PF}_6)_2$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2$
Peso Molecular	891.98
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Ortorrómbica
Grupo Espacial	$P_{nma}$
Dimensiones de la celda Unitaria:	$a = 10.440(2)$ Å $\alpha = 90$ $b = 17.408(3)$ Å $\beta = 90$ $c = 19.574(7)$ Å $\gamma = 90$
Volumen	$3558(2)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.665 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	1.362 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1800
Dimensiones del cristal	0.39 x 0.19 x 0.10 mm
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (grados)	2.50 a 22.56.
Intervalo de índices	$-1 \leq h \leq 10, -1 \leq k \leq 18, -1 \leq l \leq 21$
Reflecciones colectadas	3088
Reflecciones Independientes	2346 [R(int) = 0.0342]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$
Datos /restricciones/parámetros	2318 / 36 / 285
Bondad de ajuste en $F^2$	1.077
Índices finales de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0762, wR_2 = 0.2030$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.1219, wR_2 = 0.2795$
max. y min. residuales	1.582 y -0.769 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Ni(1)	-1031(2)	2500	88(1)	31(1)					
Ni(2)	561(2)	2500	1440(1)	29(1)	P(1)	-5362(4)	2500	506(2)	45(1)
S(1)	-564(2)	3328(1)	874(1)	30(1)	F(1)	-6877(9)	2500	466(6)	59(3)
N(1)	-1319(8)	3294(5)	-562(4)	34(2)	F(2)	-5298(7)	1853(4)	-61(4)	62(2)
N(2)	1536(8)	3303(5)	1850(4)	33(2)	F(3)	-5419(7)	1861(5)	1080(4)	67(2)
O(1)	-1317(20)	2500	-1898(8)	104(6)	F(4)	-3825(9)	2500	559(6)	68(3)
O(2)	3772(12)	2500	2496(6)	61(3)	P(2)	124(6)	383(4)	7339(3)	53(2)
C(1)	671(10)	3857(6)	459(5)	34(2)	F(7)	6(15)	-17(7)	8022(4)	48(5)
C(2)	506(10)	4081(6)	-229(5)	31(2)	F(8)	1618(10)	391(10)	7355(11)	113(9)
C(3)	1432(11)	4559(6)	-514(5)	39(3)	F(9)	219(13)	-380(6)	6956(6)	59(5)
C(4)	2493(11)	4811(6)	-163(6)	40(3)	F(10)	200(21)	813(11)	6638(7)	146(13)
C(5)	3473(12)	5334(7)	-497(6)	51(3)	F(11)	-1357(10)	360(11)	7264(11)	142(12)
C(6)	2640(11)	4569(6)	512(6)	40(3)	F(12)	88(24)	1182(6)	7683(10)	303(39)
C(7)	1749(10)	4091(5)	822(5)	30(2)	F(13)	1257(64)	338(52)	6833(40)	100
C(8)	-587(10)	3881(6)	-639(5)	35(3)	F(14)	-1010(64)	418(52)	7849(40)	100
C(9)	-2437(11)	3234(7)	-1011(5)	43(3)	F(15)	-580(81)	955(39)	6864(40)	100
C(10)	-2393(16)	2500	-1452(8)	45(4)	F(16)	825(81)	-179(40)	7827(40)	100
C(11)	1978(10)	3888(6)	1547(5)	35(3)	F(17)	771(84)	1070(33)	7709(39)	100
C(12)	1804(11)	3231(6)	2592(5)	42(3)	F(18)	-520(84)	-302(33)	6970(39)	100
C(13)	2476(15)	2500	2769(9)	44(4)	O(1S)	1596(39)	2500	8579(19)	244(16)

**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos selectos (grados).

Ni(1)-N(1)#1	1.903(8)	C(4)-C(5)	1.52(2)
Ni(1)-N(1)	1.903(8)	C(6)-C(7)	1.388(14)
Ni(1)-S(1)	2.164(3)	C(7)-C(11)	1.481(14)
Ni(1)-S(1)#1	2.164(3)	C(9)-C(10)	1.542(14)
Ni(2)-N(2)	1.906(8)	C(10)-C(9)#1	1.542(14)
Ni(2)-N(2)#1	1.906(8)	C(12)-C(13)	1.493(14)
Ni(2)-S(1)#1	2.164(3)	C(13)-C(12)#1	1.493(14)
Ni(2)-S(1)	2.164(3)		
S(1)-C(1)	1.781(10)	N(1)#1-Ni(1)-N(1)	93.2(5)
N(1)-C(8)	1.285(13)	N(1)#1-Ni(1)-S(1)	174.3(3)
N(1)-C(9)	1.465(13)	N(1)-Ni(1)-S(1)	91.5(3)
N(2)-C(11)	1.267(13)	S(1)-Ni(1)-S(1)#1	83.5(2)
N(2)-C(12)	1.485(13)	N(2)-Ni(2)-N(2)#1	94.3(5)
O(1)-C(10)	1.42(2)	N(2)-Ni(2)-S(1)#1	173.5(3)
O(2)-C(13)	1.46(2)	N(2)-Ni(2)-S(1)	91.0(3)
C(1)-C(7)	1.392(14)	N(2)#1-Ni(2)-S(1)	173.5(3)
C(1)-C(2)	1.412(14)	S(1)#1-Ni(2)-S(1)	83.5(2)
C(2)-C(3)	1.39(2)	C(1)-S(1)-Ni(2)	100.6(4)
C(2)-C(8)	1.44(2)	C(1)-S(1)-Ni(1)	100.5(4)
C(3)-C(4)	1.37(2)	Ni(2)-S(1)-Ni(1)	92.43(11)
C(4)-C(6)	1.39(2)		

Operación de simetría empleada para generar los átomos: #1 x,-y+1/2,z

**Tabla 3.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	34(1)	26(1)	32(1)	0	-1(1)	0
Ni(2)	32(1)	24(1)	33(1)	0	-2(1)	0
S(1)	32(2)	24(1)	35(1)	0(1)	1(1)	1(1)
N(1)	33(5)	29(5)	39(5)	1(4)	0(4)	2(4)
N(2)	29(5)	33(5)	39(5)	-3(4)	-5(4)	-7(4)
O(1)	143(16)	95(12)	74(10)	0	13(11)	0
O(2)	40(8)	85(9)	58(7)	0	-4(6)	0
C(1)	38(6)	22(5)	43(6)	1(5)	9(5)	0(5)
C(2)	33(6)	25(5)	34(6)	2(4)	7(5)	1(5)
C(3)	51(7)	33(6)	34(6)	0(5)	6(5)	4(6)
C(4)	41(7)	28(6)	50(7)	5(5)	8(5)	2(5)
C(5)	49(7)	44(7)	60(7)	10(6)	7(6)	-16(6)
C(6)	39(7)	31(6)	51(7)	5(5)	6(5)	-2(5)
C(7)	33(6)	19(5)	37(6)	1(4)	9(5)	6(4)
C(8)	37(6)	33(6)	34(5)	5(5)	7(5)	14(5)
C(9)	53(7)	48(7)	28(5)	4(5)	-7(5)	-4(6)
C(10)	36(10)	66(11)	34(9)	0	-10(7)	0
C(11)	29(6)	28(6)	47(6)	-7(5)	-4(5)	-5(5)
C(12)	40(7)	39(6)	46(7)	-4(5)	-7(5)	-2(5)
C(13)	39(11)	44(9)	48(10)	0	1(8)	0
P(1)	41(3)	47(3)	46(2)	0	3(2)	0
F(1)	43(6)	51(6)	82(7)	0	6(5)	0
F(2)	66(5)	55(4)	66(4)	-14(4)	-1(4)	11(4)
F(3)	64(5)	71(5)	67(5)	20(4)	-4(4)	4(4)
F(4)	31(6)	75(7)	99(8)	0	3(5)	0
P(2)	61(5)	54(4)	44(4)	-6(3)	25(3)	-5(4)
F(7)	77(11)	34(7)	33(7)	-19(6)	23(7)	-36(7)
F(8)	142(22)	55(12)	143(23)	6(14)	20(17)	-15(14)
F(9)	43(10)	101(13)	32(8)	-18(9)	-1(7)	29(9)
F(10)	169(26)	195(29)	75(14)	8(17)	60(16)	-99(24)
F(11)	153(25)	87(17)	188(31)	35(19)	74(22)	33(17)
F(12)	460(71)	28(12)	423(69)	10(23)	356(64)	-13(23)

**Tabla 4.** Coordenadas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(iso)
H(3)	1324(11)	4720(6)	-974(5)	47
H(5A)	4266(26)	5046(13)	-579(34)	61
H(5B)	3651(52)	5770(23)	-196(17)	61
H(5C)	3135(30)	5522(33)	-933(19)	61
H(6)	3365(11)	4736(6)	764(6)	48
H(8)	-790(10)	4219(6)	-1005(5)	42
H(9A)	-2472(11)	3689(7)	-1313(5)	51
H(9B)	-3225(11)	3229(7)	-730(5)	51
H(10)	-3178(16)	2500	-1744(8)	54
H(11)	2501(10)	4226(6)	1806(5)	42
H(12A)	986(11)	3256(6)	2847(5)	50
H(12B)	2339(11)	3670(6)	2739(5)	50
H(13)	2568(15)	2500	3278(9)	52

# Synthesis and structure of tetranuclear zinc(II) and binuclear copper(II) complexes of a dithiolate compartmental macrocyclic ligand: a model for the binuclear Cu<sub>A</sub> site in cytochrome c oxidase and N<sub>2</sub>O reductase

Neil D. J. Branscombe,<sup>a</sup> Alexander J. Blake,<sup>a,b</sup> Armando Marin-Becerra,<sup>b,c</sup> Wan-Sheung Li,<sup>a</sup> Simon Parsons,<sup>b</sup> Lena Ruiz-Ramirez<sup>c</sup> and Martin Schröder<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, The University of Nottingham, University Park, Nottingham, UK NG7 2RD

<sup>b</sup> Department of Chemistry, The University of Edinburgh, West Main Road, Edinburgh, UK EH9 3JJ

<sup>c</sup> UNAM Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica, Ciudad Universitaria 04510, Mexico DF, Mexico

The tetranuclear cluster  $[\text{Zn}_2\text{L}(\mu\text{-OH})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (L = dianion of the condensation product of 1,3-diaminopropane and 2,6-diformyl-4-methylthiophenol) shows two unique dinuclear Zn<sup>II</sup> units linked by two  $\mu$ -hydroxy bridges; the structure of the Cu<sup>II</sup> complex  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{HOME})_2][\text{NO}_3]_2\text{PF}_6$  shows square-pyramidal coordination at the Cu centres with two thiolate bridges and two terminal N-donors, with a Cu...Cu separation of 3.264(2) Å.

Thiolate bridges and binding at Ni, Cu and Zn centres have been implicated in a number of metalloproteins including hydrogenase from *Desulfovibrio gigas* (Ni/Fe),<sup>1</sup> cytochrome c oxidase from *Paracoccus denitrificans* (Cu/Cu)<sup>2</sup> and yeast alcohol dehydrogenase and zinc fingers (Zn).<sup>3</sup> Thiolate-bridged complexes of first-row transition-metal centres can be notoriously labile, and we reasoned that compartmental macrocyclic ligands incorporating endogenous rather than exogenous dithiolate donors represented a methodology for the stabilisation of polynuclear centres bridged by thiolate donors. Furthermore, such compartmental ligands may afford constrained metal environments akin to the influence of protein folds and pockets. We have reported<sup>4</sup> previously the template synthesis of the binuclear complex  $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$  incorporating Ni<sup>II</sup> centres bridged by two thiolate donors and terminal N-donors. Formally, the mixed Ni/Fe analogue would be a related structural model for the Ni/Fe site in hydrogenase. We were particularly interested in the binuclear Cu complexes of L<sup>2-</sup> since this would be a direct structural model for the binuclear Cu<sub>A</sub> site in cytochrome c oxidase. However, we found that template syntheses at Cu<sup>II</sup> afforded very low yields of often intractable products. We report herein the synthesis and structures of a novel tetranuclear Zn<sup>II</sup> complex of L<sup>2-</sup> and its conversion to the binuclear Cu<sup>II</sup> complex  $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$ , both complexes incorporating stable dithiolate bridges.

The reaction of equivalent amounts of  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,6-diformyl-4-methylthiophenol and 1,3-diaminopropane in MeOH gave a yellow product, which on recrystallisation from MeCN-Et<sub>2</sub>O afforded yellow single crystals. The X-ray structure determination<sup>†</sup> revealed a tetranuclear complex  $[\text{Zn}_2\text{L}(\mu\text{-OH})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1) with (Zn<sub>2</sub>L)<sup>2+</sup> units bridged via two  $\mu$ -OH bridges. The B subunit contains two equivalent Zn<sup>II</sup> centres in square-pyramidal geometries, each equatorially bound to the N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> donor set of one macrocycle [Zn(B)-N 2.111(14), 2.144(14), 2.117(14), 2.12(2); Zn(B)-S 2.422(5), 2.486(6), 2.32(6), 2.457(5) Å] and axially bound to one  $\mu$ -hydroxy moiety which bridges to form the dimeric links [Zn(B)-O 1.979(11), 1.976(11) Å] to subunit A. The macrocycle in subunit B adopts a folded conformation with an angle between the planes defined by the two thiophenolate moieties of 57.3° (see Graphical Abstract). This folding creates the necessary space required by the bulky bridging thiolates. However, the macrocycle in subunit A cannot fold in the same manner as in subunit B owing to the bent nature of the  $\mu$ -OH bridges which would otherwise force the S(2A)...S(2B) distance to become prohibitively short. Thus the macrocycle adopts an alternative orientation involving flipping of one thiophenolate head unit towards the B subunit, thereby disposing S(2A) in the opposite direction, away from S(2B). The angle between the planes defined by the two thiophenolate groups is 116.4° in subunit A with S(1A)...S(2A) 3.21(2) and S(1B)...S(2B) 3.43(2) Å. The coordination geometries at the Zn<sup>II</sup> ions in subunit A

are shown in the Graphical Abstract. The structure of the binuclear Cu<sup>II</sup> complex  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{HOME})_2][\text{NO}_3]_2\text{PF}_6$  is also shown in the Graphical Abstract. The structure of the binuclear Cu<sup>II</sup> complex  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{HOME})_2][\text{NO}_3]_2\text{PF}_6$  shows square-pyramidal coordination at the Cu centres with two thiolate bridges and two terminal N-donors, with a Cu...Cu separation of 3.264(2) Å.

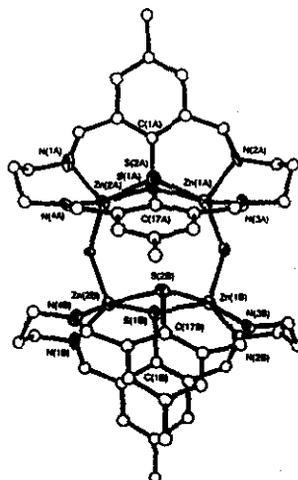
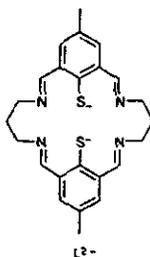


Fig. 1 View of the structure of  $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$  with numbering scheme adopted. Selected bond angles (°): N(2A)-Zn(1A)-N(3A) 92.9(5), N(2A)-Zn(1A)-S(2A) 114.1(4), N(3A)-Zn(1A)-S(2A) 85.4(4), N(2A)-Zn(1A)-S(1A) 87.1(4), N(3A)-Zn(1A)-S(1A) 164.2(4), S(2A)-Zn(1A)-S(1A) 80.2(2), N(1A)-Zn(2A)-N(4A) 94.0(6), N(1A)-Zn(2A)-S(2A) 118.1(4), N(4A)-Zn(2A)-S(2A) 88.9(4), N(1A)-Zn(2A)-S(1A) 86.0(4), N(4A)-Zn(2A)-S(1A) 167.4(4), S(2A)-Zn(2A)-S(1A) 80.0(2).



# Synthesis and structure of tetranuclear zinc(II) and binuclear copper(II) complexes of a dithiolate compartmental macrocyclic ligand: a model for the binuclear Cu<sub>A</sub> site in cytochrome c oxidase and N<sub>2</sub>O reductase

Neil D. J. Branscombe,<sup>a</sup> Alexander J. Blake,<sup>a,b</sup> Armando Marin-Becerra,<sup>b,c</sup> Wan-Sheung Li,<sup>a</sup> Simon Parsons,<sup>a</sup> Lena Ruiz-Ramirez<sup>c</sup> and Martin Schröder<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, The University of Nottingham, University Park, Nottingham, UK NG7 2RD

<sup>b</sup> Department of Chemistry, The University of Edinburgh, West Main Road, Edinburgh, UK EH9 3JJ

<sup>c</sup> UNAM Facultad de Química, Departament de Química Inorgánica, Ciudad Universitaria 04510, Mexico DF, Mexico

The tetranuclear cluster [Zn<sub>2</sub>L(μ-OH)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (L = dianion of the condensation product of 1,3-diaminopropane and 2,6-diformyl-4-methylthiophenol) shows two unique dinuclear Zn<sup>II</sup> units linked by two μ-hydroxy bridges; the structure of the Cu<sup>II</sup> complex [Cu<sub>2</sub>L(HOME)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)PF<sub>6</sub> shows square-pyramidal coordination at the Cu centres with two thiolate bridges and two terminal N-donors, with a Cu...Cu separation of 3.264(2) Å.

Thiolate bridges and binding at Ni, Cu and Zn centres have been implicated in a number of metalloproteins including hydrogenase from *Desulfovibrio gigas* (Ni/Fe),<sup>1</sup> cytochrome c oxidase from *Paracoccus denitrificans* (Cu/Cu)<sup>2</sup> and yeast alcohol dehydrogenase and zinc fingers (Zn).<sup>3</sup> Thiolate-bridged complexes of first-row transition-metal centres can be notoriously labile, and we reasoned that compartmental macrocyclic ligands incorporating endogenous rather than exogenous dithiolate donors represented a methodology for the stabilisation of polynuclear centres bridged by thiolate donors. Furthermore, such compartmental ligands may afford constrained metal environments akin to the influence of protein folds and pockets. We have reported<sup>4</sup> previously the template synthesis of the binuclear complex [Ni<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> incorporating Ni<sup>II</sup> centres bridged by two thiolate donors and terminal N-donors. Formally, the mixed Ni/Fe analogue would be a related structural model for the Ni/Fe site in hydrogenase. We were particularly interested in the binuclear Cu complexes of L<sup>2-</sup> since this would be a direct structural model for the binuclear Cu<sub>A</sub> site in cytochrome c oxidase. However, we found that template syntheses at Cu<sup>II</sup> afforded very low yields of often intractable products. We report herein the synthesis and structures of a novel tetranuclear Zn<sup>II</sup> complex of L<sup>2-</sup> and its conversion to the binuclear Cu<sup>II</sup> complex [Cu<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>, both complexes incorporating stable dithiolate bridges.

The reaction of equivalent amounts of Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2.6-diformyl-4-methylthiophenol and 1,3-diaminopropane in MeOH gave a yellow product, which on recrystallisation from MeCN·Et<sub>2</sub>O afforded yellow single crystals. The X-ray structure determination<sup>†</sup> revealed a tetranuclear complex [Zn<sub>2</sub>L(μ-

OH)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Fig. 1) with (Zn<sub>2</sub>L)<sup>2+</sup> units bridged via two μ-OH bridges. The B subunit contains two equivalent Zn<sup>II</sup> centres in square-pyramidal geometries, each equatorially bound to the N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> donor set of one macrocycle [Zn(B)-N 2.111(14), 2.144(14), 2.117(14), 2.12(2); Zn(B)-S 2.422(5), 2.486(6), 2.32(6), 2.457(5) Å] and axially bound to one μ-hydroxy moiety which bridges to form the dimeric links [Zn(B)-O 1.979(11), 1.976(11) Å] to subunit A. The macrocycle in subunit B adopts a folded conformation with an angle between the planes defined by the two thiophenolate moieties of 57.3° (see Graphical Abstract). This folding creates the necessary space required by the bulky bridging thiolates. However, the macrocycle in subunit A cannot fold in the same manner as in subunit B owing to the bent nature of the μ-OH bridges which would otherwise force the S(2A)···S(2B) distance to become prohibitively short. Thus, the macrocycle adopts an alternative orientation involving flipping of one thiophenolate head unit towards the B subunit, thereby disposing S(2A) in the opposite direction, away from S(2B). The angle between the planes defined by the two thiophenolate groups is 116.4° in subunit A with S(1A)···S(2A) 3.21(2) and S(1B)···S(2B) 3.43(2) Å. The coordination geometries at the Zn<sup>II</sup> ions in subunit A

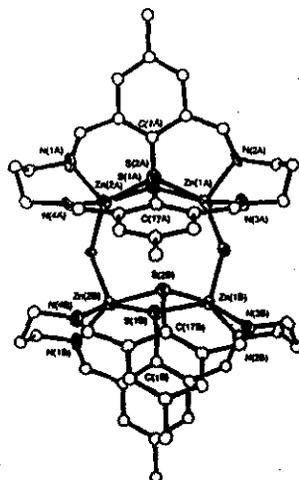
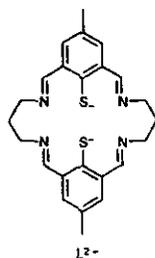


Fig. 1 View of the structure of [Zn<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> with numbering scheme adopted. Selected bond angles (°): N(2A)-Zn(1A)-N(3A) 92.9(5), N(2A)-Zn(1A)-S(2A) 114.1(4), N(3A)-Zn(1A)-S(2A) 85.4(4), N(2A)-Zn(1A)-S(1A) 87.1(4), N(3A)-Zn(1A)-S(1A) 164.2(4), S(2A)-Zn(1A)-S(1A) 80.2(2), N(1A)-Zn(2A)-N(4A) 94.0(6), N(1A)-Zn(2A)-S(2A) 118.1(4), N(4A)-Zn(2A)-S(2A) 88.9(4), N(1A)-Zn(2A)-S(1A) 86.0(4), N(4A)-Zn(2A)-S(1A) 167.4(4), S(2A)-Zn(2A)-S(1A) 80.0(2).



may be described as intermediate between square-pyramidal and trigonal-bipyramidal [Zn(A)-N 2.086(13), 2.164(6), 2.080(15), 2.134(15); Zn(A)-S 2.592(7), 2.384(6), 2.341(6), 2.637(5); Zn(A)-O 1.941(11), 1.956(10) Å]. The Zn...Zn distances and Zn-S-Zn angles within subunits A and B are 3.540(5)/3.497(5) Å, and 85.2(2)/97.0(2) and 90.1(2)/92.2(2)° respectively. Interestingly, hydroxy-bridged binuclear Zn<sup>II</sup> centres have been shown to be the active sites of certain aminopeptidases.<sup>5</sup> Acidification of  $[\{Zn_2L(\mu-OH)\}_2]^{2+}$  affords  $[Zn_2L(OH)_2]^{2+}$ , while addition of MeCO<sub>2</sub><sup>-</sup> or reaction of Zn(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>, 2,6-diformyl-4-methylthiophenol and 1,3-diaminopropane in MeOH affords  $[Zn_2L(O_2CMe)_2]$ .

Zn<sup>II</sup> is redox inert and is thus a particularly efficient templating ion for thiolates which may potentially undergo oxidation to disulfides in the presence of Cu<sup>II</sup>. Reaction of  $[Zn_2L(O_2CMe)_2]PF_6$  with Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in EtOH affords a very dark solution from which a black product can be isolated in high yield. Crystals of the product were grown from MeOH and the single-crystal structure of  $[Cu_2L(HOME)_2(NO_3)]PF_6$  determined. The structure of the cation shows (Fig. 2) two Cu<sup>II</sup> centres each bound to two imine N-donors [Cu-N 2.000(4), 2.011(4), 2.000(4), 2.005(4) Å] and two bridging benzenethiolate S-donors [Cu-S 2.290(2), 2.306(2), 2.294(2), 2.306(2) Å] of the compartmental macrocycle. Each metal centre is axially bound to one O-donor from MeOH to complete the distorted square-pyramidal coordination [Cu-O 2.359(4), 2.386(4) Å]. Also present within the cleft formed by the folded macrocycle is one NO<sub>3</sub><sup>-</sup> counter ion, Cu...O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 2.702(5) Å. The conformation of the macrocycle is very similar to that observed for the corresponding Ni<sup>II</sup> complex,<sup>4</sup> with a Cu...Cu separation of 3.264(2) Å and S(1)...S(2) 3.098(5) Å.

Although thiolate complexes of Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> are well known,  $[Cu_2L(HOME)_2(NO_3)]PF_6$  represents a rare example of a stable, dithiolate-bridged dinuclear Cu<sup>II</sup> complex, and is therefore an important structural model for the Cu<sub>A</sub> site in cytochrome c oxidase. However, most importantly,  $[Cu_2L]^{2+}$  is stable in MeCN, and shows two reversible one-electron (by coulometry) reductions in MeCN (0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, Pt electrodes, 293 K) at E<sub>1</sub> = -0.605 and -0.805 V vs. Fe-Fe<sup>+</sup> assigned to the formation of [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>] and [Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>] respectively. In addition, a quasi-reversible oxidation is observed at E<sub>1</sub> = +0.585 V vs. Fe-Fe<sup>+</sup>. This oxidative chemistry may reflect oxidation at the metal centres or of the thiolate donors to form disulfide (2RS<sup>-</sup> → RSSR), now implicated in several biological systems including [Ni-Fe] hydrogenase.<sup>1</sup> In comparison, [Ni<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> shows two reversible reductions at E<sub>1</sub> = -1.10, -1.58 V and one reversible and one quasi-reversible oxidation at

E<sub>2</sub> = +0.55 and +0.96 V vs. Fe-Fe<sup>+</sup> respectively. Magnetochemical measurements (μ<sub>eff</sub> = 1.8 μ<sub>B</sub>, Weiss constant θ = -1.0 ± 0.01 cm<sup>-1</sup>) and EPR spectroscopy (g<sub>av</sub> = 2.07, broad signal) confirm that the Cu<sup>II</sup> centres in  $[Cu_2L(HOME)_2(NO_3)]PF_6$  are essentially non-interacting.

Tolman and coworkers have reported recently elegant syntheses of separate [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>]<sup>8</sup> and [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>]<sup>9</sup> complexes incorporating aza headgroups with exogenous thiolate arms as models for cytochrome c oxidase and N<sub>2</sub>O reductase. The complex  $[Cu_2L(HOME)_2(NO_3)]PF_6$  not only models the dithiolate bridge and the two terminal N-donors, but it is also stable in polar solvents including MeCN and unlike the Tolman systems shows fully reversible redox activity suggesting that all three oxidation states [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>], [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>] and [Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>] can be stabilised within the same coordination framework. Current work is aimed at characterising the mixed-valence species  $[Cu_2L]^+$  to ascertain whether it is a spin-delocalised [Cu<sup>1.5</sup>Cu<sup>1.5</sup>] or spin-trapped [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>] species.

We thank the EPSRC, the Wolfson Foundation, the University of Nottingham, and the British Council and UNAM-DGAPA and IN10089 (to A. M.-B.) for support. We thank Dr A. Harrison and Dr G. Whittaker (University of Edinburgh) for magnetochemical measurements and the Manchester University EPSRC National Service for EPR spectra. We also thank referees for helpful comments.

#### Footnotes

† CAUTION: Perchlorates are potentially explosive.

‡ Atomic coordinates, bond lengths and angles, and thermal parameters have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). See information for Authors, Issue No. 1. Any request to the CCDC for this material should quote the full literature citation and the reference number 182/268.

#### References

1. A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey and J. C. Fontecilla-Camps, *Nature*, 1995, 373, 580.
2. S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig and H. Michel, *Nature*, 1995, 376, 660; T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shimazawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono and S. Yoshikawa, *Science*, 1995, 269, 1069.
3. T. Viland and B. Krebs, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1995, 210, Part 1, 508 (INORG); B. A. Krizek, D. L. Merkle and J. M. Berg, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 937; J. P. Crow, I. S. Beckman and J. M. McCord, *Biochemistry*, 1995, 34, 3544.
4. A. J. Atkins, A. J. Blake and M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1662; A. J. Atkins, A. J. Blake, D. Black, A. Marin-Becerra, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 1996, 457.
5. S. K. Burley, P. R. David, R. M. Sweet, A. Taylor and W. N. Lipscomb, *J. Mol. Biol.*, 1992, 224, 113; N. Sträter and W. N. Lipscomb, *Biochemistry*, 1995, 34, 14792; B. Chevrier, C. Shalk, H. D'Orchymont, J.-M. Rondeau, D. Moras and C. Tarnus, *Structure*, 1994, 2, 283.
6. I. G. Dance and J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, 19, L41; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick and M. L. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 546; G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon and I. G. Dance, *Polyhedron*, 1984, 3, 535; C. P. Rao, J. R. Dorfman and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 428; D. M. Knotter, A. L. Spek, D. M. Grove and G. van Koten, *Organometallics*, 1992, 11, 4083; D. M. Knotter, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3400.
7. N. Aoi, Y. Takano, H. Ogino, G.-E. Matsubayashi and T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 703; N. Aoi, G.-E. Matsubayashi and T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 241; P. K. Bharadwaj, E. John, C.-L. Xie, D. Zhang, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza and N. J. Suger, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4541.
8. R. P. Houser, J. A. Halfen, V. G. Young Jr., N. J. Blackburn and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 10745 and references therein. See also: R. P. Houser and W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 1632. See also H. Bertagnolli and W. Kaim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 771.
9. R. P. Houser, V. G. Young Jr and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 2101.

Received, 12th August 1996; Com. 6105615F

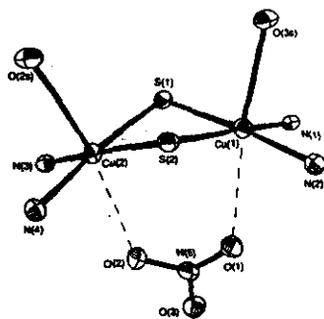


Fig. 2 View of the structure of  $[Cu_2L(HOME)_2(NO_3)]PF_6$  with numbering scheme adopted. Selected bond angles (°): N(2)-Cu(1)-N(1) 95.0(2), N(2)-Cu(1)-S(1) 174.00(12), N(1)-Cu(1)-S(1) 89.64(12), N(2)-Cu(1)-S(2) 90.27(12), N(1)-Cu(1)-S(2) 172.80(12), S(1)-Cu(1)-S(2) 84.77(6), N(4)-Cu(2)-N(3) 94.8(2), N(4)-Cu(2)-S(2) 89.49(13), N(3)-Cu(2)-S(2) 172.71(12), N(4)-Cu(2)-S(1) 172.29(12), N(3)-Cu(2)-S(1) 90.46(12), S(2)-Cu(2)-S(1) 84.68(6).

# Schiff-base compartmental macrocyclic complexes

Andrew J. Atkins,<sup>a</sup> Daniel Black,<sup>b</sup> Alexander J. Blake,<sup>a,b</sup> Armando Marin-Becerra,<sup>c</sup> Simon Parsons,<sup>a</sup> Leonardo Ramirez<sup>c</sup> and Martin Schröder<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, The University of Edinburgh, West Mains Road, Edinburgh, UK EH9 3JJ

<sup>b</sup> Department of Chemistry, The University of Nottingham, University Park, Nottingham, UK NG7 2RD

<sup>c</sup> UNAM Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica, Ciudad Universitaria 04510, Mexico DF, Mexico

The synthesis of a range of new compartmental macrocyclic complexes based on 2,6-diformyl and -diketo phenol groups is described. The metal-free ligands have been prepared and structurally characterised for the first time, and this has led to the synthesis of novel cubane and platinum-group metal complexes. The synthesis of related dithiophenolato-bridged compartmental complexes of Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> and Zn<sup>II</sup> has been achieved and the relevance of these species to metalloproteins is discussed.

## Introduction

The chemistry of metal template cyclisations to form Schiff-base macrocyclic ligands was first developed by Curtis,<sup>1</sup> Busch<sup>2</sup> and Jäger,<sup>3</sup> and pre-dates the first synthesis of crown ethers reported by Pederson.<sup>4</sup> Over the past 30 years a very wide range of cyclised and open-chain Schiff-base metal complexes has been prepared,<sup>5</sup> and these have found uses in O<sub>2</sub>-binding chemistry,<sup>6</sup> as bioinorganic models,<sup>7</sup> in hydrometallurgy<sup>8</sup> and catalysis.<sup>9</sup>

In 1970 Robson and co-workers reported the synthesis of a new compartmental macrocyclic system based upon the metal template Schiff-base condensation of 2,6-diformyl-4-methylphenol with 1,3-diaminopropane in the presence of a range of first row transition metal ions.<sup>10</sup> This unique system achieves the aim of bringing two metal centres into close proximity, with important implications for metal-metal interactions and magnetic exchange,<sup>11</sup> and binuclear metal reactivity.<sup>12</sup> The synthesis of these compartmental ligands (Scheme 1) hinges upon the use of metal-directed template methods for bringing the constituent components of the cyclic ligand together.<sup>13</sup> In the absence of a metal ion, typically a labile first-row transition metal or d<sup>10</sup> metal ion such as Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> or Ag<sup>I</sup>, cyclisation does not occur cleanly and often intractable polymers and oligomers are produced, with no cyclised ligand(s) being isolable. The unique features of the Robson-type macrocycle led us to investigate potential routes to the synthesis of complexes incorporating non-labile platinum metal complexes. In general, metal-directed template reactions fail with such metal ions,<sup>14</sup> and so routes to metal-free ligands had to be developed.

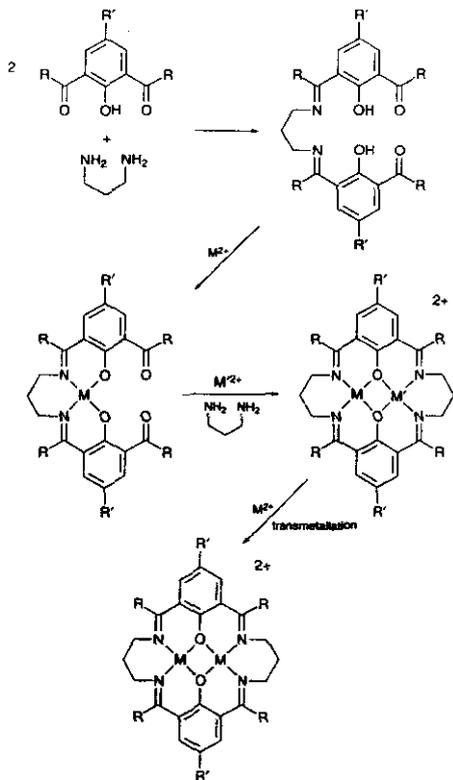
We report herein our recent results on the synthesis of metal-free compartmental macrocyclic ligands and their complexation with first- and second-row transition-metal ions. This work has been extended to the synthesis of related thiophenolato-bridged compartmental complexes which show unusual dithiolato-bridged structural motifs.

## Phenolate macrocycles

**Synthesis and structures of metal-free ligands.** Attempts to prepare metal-free compartmental ligands by reaction of 2,6-diformyl-4-methylphenol with 1,3-diaminopropane under a variety of conditions (e.g. high and low dilution) and in a variety of solvents generally fail to afford the required cyclised ligand. Direct condensation of 1,3-diaminopropane with 2,6-diformyl-

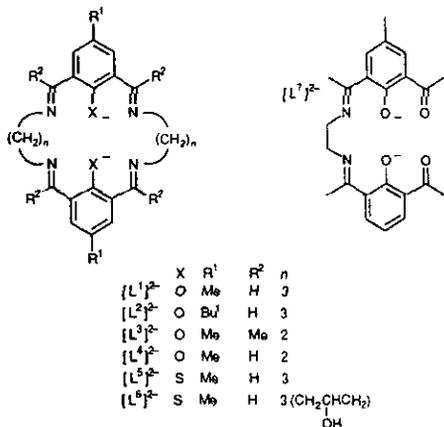
4-methylphenol in thf affords a yellow product containing the free binucleating ligand [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]. However, some free ketonic and free amine-containing impurities are usually observed in these products, and purification is inevitably dogged by hydrolysis and side-reactions. We therefore undertook an alternative strategy using H<sup>+</sup> as a template ion.

Reaction of 1,3-diaminopropane and 2,6-diformyl-4-methylphenol in MeOH in the presence of 48% HBr, followed by addition of Br<sub>2</sub>,<sup>15</sup> affords the protonated 2 + 2 condensation product [H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>][Br<sub>7</sub>]<sub>2</sub> as a relatively insoluble salt (Scheme 2). Metathesis of this salt with NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> or NaBF<sub>4</sub> in MeOH affords [H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> or [H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. The single-crystal X-ray struc-



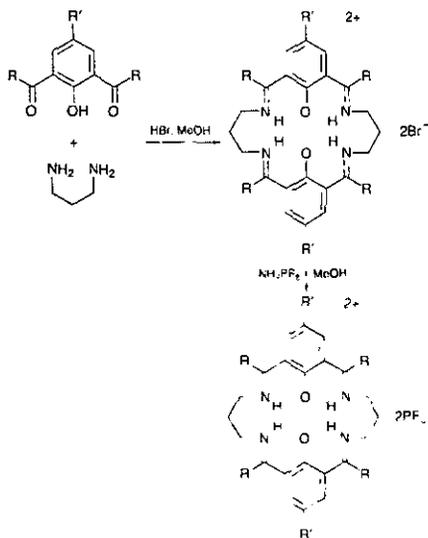
Scheme 1 Synthesis of phenolate compartmental macrocyclic complexes by metal-directed template reaction

ture of  $[H_4L^1][PF_6]_2$  shows (Fig. 1)<sup>16</sup> that the protonated Schiff-base macrocycle adopts a highly unusual folded conformation with the two phenyl rings involved in inter- and intra-molecular stacking interactions. The conformation of  $[H_4L^1]^{2+}$  is reminiscent of calixarenes<sup>17</sup> and of related Schiff-base macrocycles,<sup>18</sup> with the phenyl rings folded downwards to leave the N- and O-donor atoms on an exposed face. The dihedral angle between the phenyl ring planes in  $[H_4L^1]^{2+}$  is 14°.



A series of related free ligands  $[L^1]^{2+}$ – $[L^6]^{2+}$  has been prepared. Fig. 2 shows the single-crystal X-ray structure of  $[H_4L^2][PF_6]_2$  in which the Me group at the 4-position of the phenol moieties has been replaced by a *tert*-butyl group. The conformation of  $[H_4L^2]^{2+}$  is very similar to that observed for  $[H_4L^1]^{2+}$  except that the dihedral angle between the planes of the phenyl rings has increased to 25° due to the greater steric bulk of the *tert*-butyl groups.

A more planar arrangement for these metal-free ligand species is observed on replacement of the C<sub>3</sub> linker with a C<sub>2</sub> linker. The single-crystal X-ray structures of  $[H_4L^3][PF_6]_2$



Scheme 2 Synthesis of  $[H_4L^n]^{2+}$

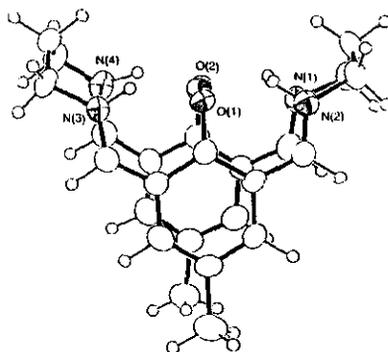


Fig. 1 View of the structure of  $[H_4L^1]^{2+}$

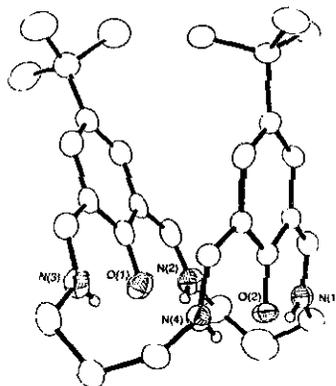


Fig. 2 View of the structure of  $[H_4L^2]^{2+}$

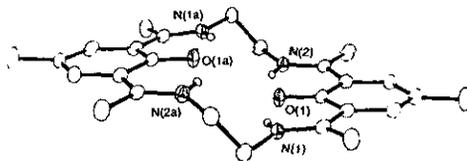


Fig. 3 View of the structure of  $[H_4L^3]^{2+}$

(Fig. 3) and  $[H_4L^4][PF_6]_2$  both show a 'stepped' conformation in which the planes of the two dimino-phenol fragments of the macrocycle are approximately parallel but offset. Thus, the degree of folding of the macrocycle can be controlled not only by the steric bulk of the substituent at the 4-position of the phenyl groups, but also by variation of the linker unit, with odd C<sub>n</sub> linkers affording bent conformations, and even C<sub>n</sub> linkers more planar conformations.<sup>19</sup>

**Metal complexation reactions.** The salt  $[H_4L^1][Br]_2$  and related halogeno salts are not as useful starting materials for the preparation of complexes as their PF<sub>6</sub><sup>-</sup> or BF<sub>4</sub><sup>-</sup> analogues due to their relative insolubility and competition reactions with Br<sup>-</sup> ion during metal insertion reactions.

**nickel complex.** The brown complex  $[Ni_2(L^1)(NCMe)_4]^{2+}$  can be prepared by reaction of  $[Ni(OH)_2]_n^{2+}$  with  $[H_4L^1]^{2+}$  in MeCN in the presence of NEt<sub>3</sub>. The single-crystal X-ray structure of  $[Ni_2(L^1)(NCMe)_4]^{2+}$  (Fig. 4) shows two octahedral Ni<sup>2+</sup> centres. The macrocycle is essentially flat with only the middle carbons

of the propylene chains deviating from the  $[L^1]^{2-}$  ligand plane. Each  $Ni^{II}$  centre occupies an octahedral environment and is coordinated to two imine *N*-donors, two bridging phenoxy *O*-donors and two axial MeCN ligands. The  $Ni \cdots Ni$  separation is 3.136(1) Å; this is similar to the  $Cu^{II} \cdots Cu^{II}$  distance [3.091(3) Å] found in  $[Cu_2(L^1)(H_2O)_2(CIO_4)_2]^{20}$  and the  $Fe^{II} \cdots Fe^{II}$  distance [3.117(3) Å] found in  $[Fe_2(L^1)(Him)_4]^{2+21}$  (Him = imidazole) where the metal centres are also in octahedral environments and located in the ligand plane. Robson<sup>10</sup> and Gagné<sup>21</sup> have reported related octahedral complexes of  $Ni^{II}$  and  $[L^1]^{2-}$ . In  $[Ni_2(L^1)(NCMe)_4]^{2+}$  the  $Ni-N \equiv C$  angle deviates significantly from the expected linear geometry [157.2(4), 166.5(4)°], and we ascribe this to relief of steric interactions between the MeCN ligands. We suggest that the non-linearity of the  $Ni^{II}-NCMe$  groups and the relative instability of the complex are caused by unfavourable steric interactions of the axial ligands. The structure of  $[Ni_2(L^1)(NCMe)_4]^{2+}$  confirms the conclusion of Okawa and Kida<sup>22</sup> that  $Ni^{II}$  ions will adopt an octahedral geometry when coordinated to  $[L^1]^{2-}$ . Thus, due to its size  $[L^1]^{2-}$  does not give a sufficiently large ligand field to enforce a square-planar geometry on  $Ni^{II}$ .

The reaction of 2 equiv. of  $[Ni(O_2CMe)_2] \cdot 4H_2O$  with  $[H_4L^1][PF_6]_2$  in the presence of an excess of  $NEt_3$  in MeCN gives a green product. The single-crystal X-ray structure of this species shows (Fig. 5) it to be the tetranuclear cluster  $[Ni_4(L^1)_2(O_2CMe)_2]^{2+}$ , with  $[Ni_2(L^1)(O_2CMe)]^+$  units having dimerised to give an  $Ni_4O_4$  cubane-type structure. Each  $Ni^{II}$  centre is in a distorted octahedral environment, being equatorially bound to the  $N_2O_2$  donor set of one  $[L^1]^{2-}$  macrocycle and with axial interactions to a carboxylic *O*-donor of a bridging  $MeCO_2^-$  group and a phenoxy *O*-donor from a macrocycle from the other half of the cluster. The macrocycle  $[L^1]^{2-}$  in each  $[Ni_2(L^1)(O_2CMe)]^+$  unit is non-planar and the angle between the planes defined by the two phenol groups is 104°, the macrocycles having to bend to accommodate both the  $Ni_4O_4$  cube and the  $MeCO_2^-$  ligands.<sup>23</sup>

There have been a number of  $Ni_4O_4$  cubane-type structures reported in the literature;<sup>24</sup> however, to our knowledge this is the first example where the Ni are incorporated within a macrocycle. The driving force for the dimerisation is probably the requirement of the  $Ni^{II}$  centres for octahedral coordination.<sup>16,22</sup>

The complex  $[Ni_2(L^3)]^{2+}$  incorporating a  $C_2$  linker was first prepared by Okawa and Kida,<sup>22</sup> and was found to bind anions very readily. The  $Ni^{II}$  ions were proposed to be square planar in contrast to nickel(II) complexes of  $[L^1]^{2-}$ . Reducing the ring

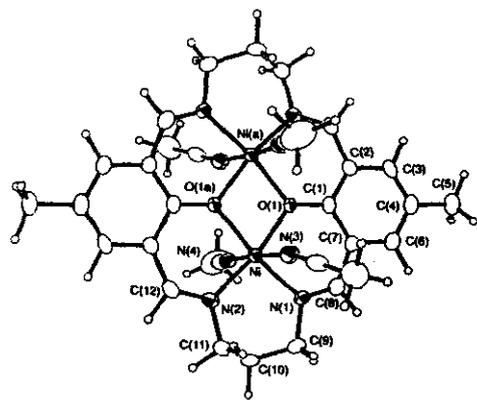


Fig. 4 View of the structure of  $[Ni_2(L^1)(NCMe)_4]^{2+}$ . Bond lengths in Å, angles in °:  $Ni-N$  2.015(4), 2.024(4),  $Ni-O$  2.025(3), 2.030(3),  $Ni-N(CNMe)$  2.122(4), 2.143(4),  $Ni-Ni(a)$  3.1355(8),  $Ni-O-Ni(a)$  101.32(13),  $Ni-N-C(NMe)$  157.2(4), 166.5(4).

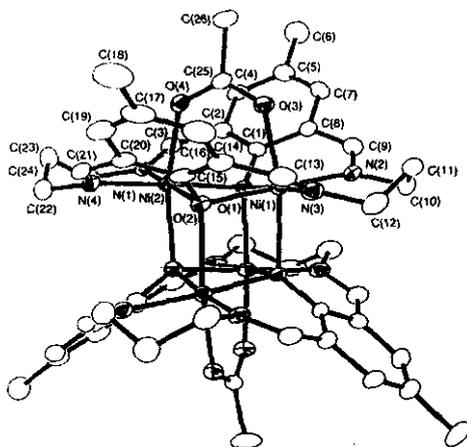


Fig. 5 View of the structure of  $[Ni_4(L^1)_2(O_2CMe)_2]^{2+}$ . Bond lengths in Å, angles in °:  $Ni-N$  2.014(4), 2.027(4), 2.027(4), 2.028(4),  $Ni-O(O_2CMe)$  2.080(3), 2.095(3), 2.099(3), 2.081(3),  $Ni-O(Ph)$  intramolecular 2.031(3), 2.035(3),  $Ni-O(Ph)$  intermolecular 2.152(3), 2.168(3),  $Ni(1) \cdots Ni(2)$  3.0240(9);  $Ni(1)-O(2)-Ni(2)$  92.70(12),  $Ni(1)-O(2)-Ni(1a)$  98.50(13).

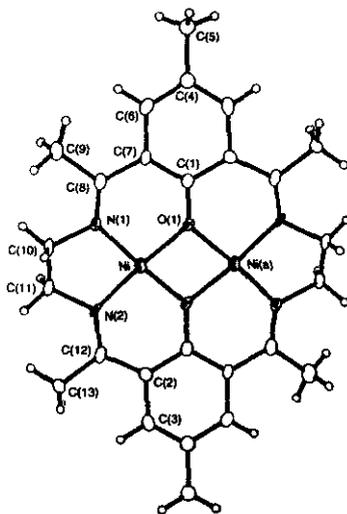


Fig. 6 View of the structure of  $[Ni_2(L^3)]^{2+}$ . Bond lengths in Å, angles in °:  $Ni-O$  1.837(4), 1.847(4),  $Ni-N$  1.850(5), 1.839(4),  $Ni-Ni(a)$  2.781(2);  $Ni-O-Ni$  98.0(2).

size by replacing  $C_3$  with  $C_2$  linkers would be expected to increase the ligand field of the resultant macrocycle and afford potentially square-planar nickel(II) products. Indeed, we have confirmed this by the single-crystal X-ray structure determination of  $[Ni_2(L^3)][PF_6]_2$  which shows square planarity at each  $Ni^{II}$  centre (Fig. 6). We can therefore control the stereochemistry of the metal ion in the resultant complex by control of the ring size of the macrocycle.

**Copper.** We wished to monitor further the differences between  $C_2$ - and  $C_3$ -linked macrocycles and investigated the binding of copper(II) to these compartmental ligands. Reaction of  $[H_4L^3][PF_6]_2$  with  $Cu(O_2CMe)_2 \cdot H_2O$  in the presence of  $NEt_3$

affords two binuclear copper(II) species, green  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{-CMe})]\text{PF}_6$  and brown  $[\text{Cu}_3(\text{L}^3)]\text{PF}_6$ , the former being the major product. Recrystallisation of the crude product from MeCN-Et<sub>2</sub>O yields single crystals of both complexes. The single-crystal X-ray structure of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{-CMe})]^+$  shows (Fig. 7) that the two Cu<sup>II</sup> ions both adopt a square-pyramidal geometry with each being coordinated to two imino N-donors, two phenoxy O-donors, and to an O-donor of the bridging acetate. The Cu...Cu separation of 2.824 Å is somewhat less than that of ca. 3.1 Å found in analogous C<sub>3</sub>-bridged systems.<sup>29</sup> Both Cu<sup>II</sup> ions lie slightly out of their N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basal plane [Cu(1) by 0.254(2) Å and Cu(2) by 0.206(2) Å]. The macrocycle adopts a more buckled conformation than in its protonated form: in particular, the benzene rings are not coplanar but are twisted by 12.8° with respect to each other.

The single-crystal X-ray structure of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)]^{2+}$  shows (Fig. 8) that in this species each Cu<sup>II</sup> centre is coordinated in a square-planar fashion by an N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor set from the macrocycle. The Cu...Cu separation of 2.897 Å is similar to that found in  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{-CMe})]^+$ . It is evident from the structures of both  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)]^{2+}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{-CMe})]^+$  that the macrocycle  $[\text{L}^3]^{2-}$  enforces a marginally smaller Cu...Cu separation than in comparable C<sub>3</sub>-bridged systems. It should be noted that  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{-CMe})]^+$  and  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)]^{2+}$  can be interconverted: suspension of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{-CMe})]\text{PF}_6$  in EtOH followed by the addition of HPF<sub>6</sub> (60 mass% solution in water) results in the quantitative generation of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)]\text{PF}_6$ .

The reaction of  $[\text{H}_4\text{L}^3]\text{PF}_6$  with  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in MeCN-EtOH in the presence of an excess of NEt<sub>3</sub> leads to the formation of a binuclear species of formulation  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ . A single-crystal X-ray structure determination shows (Fig. 9) that the  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  units dimerise in the solid state to produce  $[\text{Cu}_4(\text{L}^3)_2(\text{NCMe})_4]^{4+}$  units which have a distorted Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cubane-type structure. The Cu...Cu separation is 3.119 Å within each Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unit. Each Cu<sup>II</sup> ion is in a tetragonally distorted octahedral coordination environment.

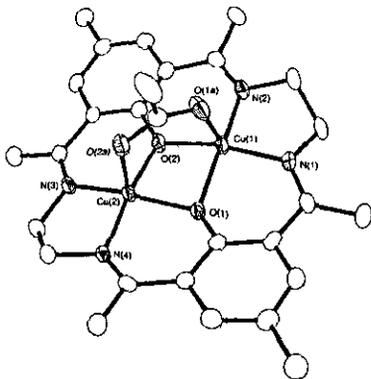


Fig. 7 View of the structure of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{CMe})]^+$ . Bond lengths in Å, angles in °: Cu-O 1.907(3), 1.916(3), 1.923(3), 1.926(3); Cu-N 1.908(3), 1.911(4), 1.916(4), 1.916(4); Cu-O(O<sub>2</sub>CMe) 2.184(3), 2.243(3); Cu(1)...Cu(2) 2.8237(7); Cu-O...Cu 94.36(12).

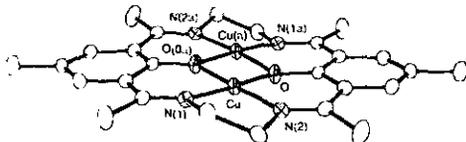


Fig. 8 View of the structure of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)]^{2+}$ . Bond lengths in Å, angles in °: Cu-O 1.897(2), Cu-N 1.890(2), 1.897(2); Cu-Cu(2) 2.8971(11); Cu-O...Cu(1) 99.54(9)

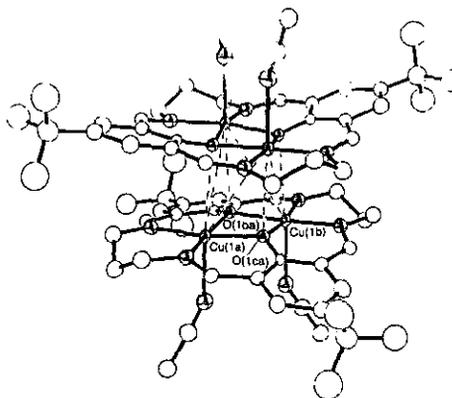


Fig. 9 View of the structure of  $[\text{Cu}_4(\text{L}^3)_2(\text{NCMe})_4]^{4+}$ . Bond lengths in Å, angles in °: Cu-O 1.992(7), Cu-N 1.975(11); Cu-N(NCMe) 2.33(2); Cu-O...Cu 103.1(5).

The bond lengths to the four atoms of the N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor set provided by the macrocycle lie in the range 1.97–1.99 Å with the axial MeCN ligands being coordinated at a somewhat greater distance [2.33(2) Å]. A long-range interaction of 3.115 Å to the phenoxy oxygen atom of an adjacent Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unit completes the coordination sphere of each Cu<sup>II</sup> ion. The more elongated nature of the  $[\text{Cu}_4(\text{L}^3)_2(\text{NCMe})_4]^{4+}$  cube compared to that of  $[\text{Ni}_4(\text{L}^3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_2]^{2+}$  reflects the expected Jahn-Teller distortion at Cu<sup>II</sup> and the greater degree of electrostatic repulsion between the two halves of the Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> system. Whilst these long-range interactions between neighbouring Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> units are too long to be regarded as genuine bonds, the interaction causes each macrocycle to deviate noticeably from planarity. The angle subtended by the normals to the two benzene rings is 27.3(3)°. As already observed in the structure of  $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)(\text{NCMe})_4]^{2+}$ , the MeCN ligands in  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{NCMe})_4]^{4+}$  do not coordinate in a linear fashion, the Cu-N≡C angles being ca. 148°. Interestingly, the complex  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{CMe})]^+$  does not form a tetranuclear species but consists of discrete binuclear units  $[\text{Cu}-\text{O} 1.948(5)-1.980(5)$ ,  $\text{Cu}-\text{O}(\text{O}_2\text{CMe}) 2.209(6)$ ,  $2.138(5)$ ,  $\text{Cu}-\text{N} 1.948(6)-1.952(6)$ ,  $\text{Cu}\cdots\text{Cu} 2.945(2)$  Å].

**Palladium.**  $[\text{H}_4\text{L}^1]\text{PF}_6$  and  $[\text{H}_4\text{L}^1]\text{BF}_4$  are useful starting materials for the synthesis of complexes of inert metal ions such as those of the platinum group. Thus, reaction of  $[\text{H}_4\text{L}^1]\text{BF}_4$  with  $\text{MCl}_2$  (M = Pt, Pd) or  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CMe})_2]$  in the presence of a tenfold molar excess of NEt<sub>3</sub> in MeCN affords  $[\text{M}_2(\text{L}^1)]^{2+}$  (M = Pd or Pt) in up to 75% yield. Reaction with  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with 2 molar equiv. of TlPF<sub>6</sub> under the same conditions affords  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_3(\text{L}^1)]^{2+}$ . The single-crystal X-ray structural determination of  $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeNO}_2$  shows<sup>16</sup> [Fig. 10(a)] each square-planar Pd<sup>II</sup> centre bound to two O- and two N-donors of the macrocycle. The Pd-Pd distance is 3.151(6) Å. In contrast to the folded conformation of the protonated ligand  $[\text{H}_4\text{L}^1]^+$ , the macrocycle in  $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)]^{2+}$  is planar, thus removing the possibility of intramolecular π interactions between phenyl rings. However, intermolecular stacking of the phenyl rings occurs in the solid state to give a staggered array of cations [Fig. 10(b)].<sup>16</sup>

**Ruthenium.** Reaction of the open-chain ligand  $[\text{H}_2\text{L}^2]$  with  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  affords a red-brown species tentatively assigned as  $[\text{Ru}(\text{HL}^2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ . Further reaction with 1,2-diaminoethane in the presence of Zn(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub> and  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

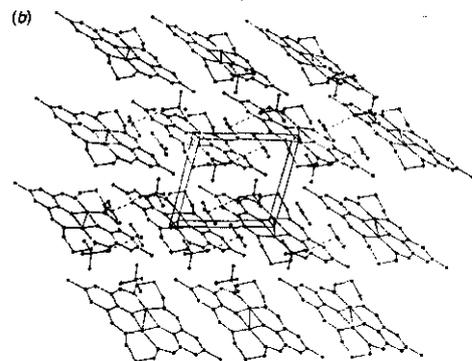
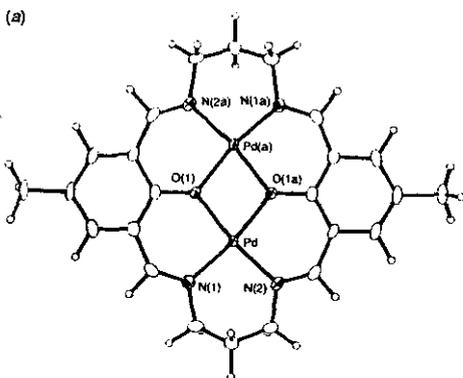


Fig. 10 (a) Views of the structure of  $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)]^{2+}$ . Bond lengths in Å, angles in °: Pd–O(1) 2.016(4), Pd–O(1a) 2.014(4), Pd–N(1) 1.981(4), Pd–N(2) 1.993(4), Pd–Pd 3.1514(6); O(1)–Pd–N(1) 93.30(17), O(1)–Pd–N(2) 170.34(17), N(1)–Pd–N(2) 96.36(18), O(1)–Pd–O(1a) 77.13(15), Pd–O(1)–Pd(1a) 102.88(16). (b) Crystal packing arrangement.

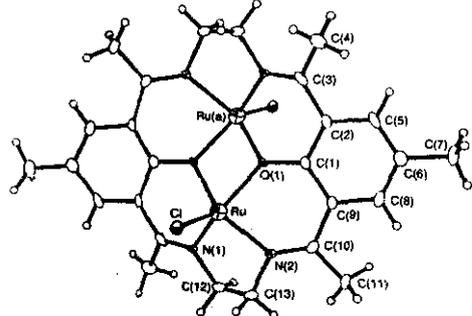


Fig. 11 View of the structure of  $[\text{Ru}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ . Bond lengths in Å, angles in °: Ru–O 1.992(3), Ru–N 2.061(4), 2.073(4), Ru–Cl 2.241(2), Ru–Ru 3.230(2); Ru–O–Ru(a) 105.1(2).

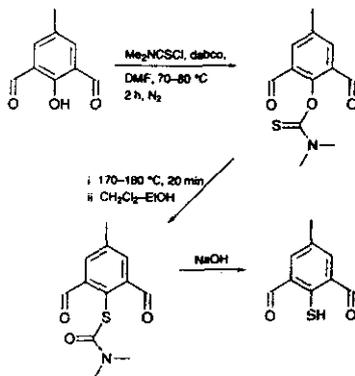
affords a most unusual ruthenium(II) complex in low yield. The single-crystal X-ray structure of  $[\text{Ru}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$  shows (Fig. 11) five-coordination to  $\text{Ru}^{\text{II}}$  with each metal centre bound to two imine N-donors, two bridging phenoxo O-donors and one Cl<sup>-</sup> ligand. Each symmetry-equivalent  $\text{Ru}^{\text{II}}$  centre lies 0.790 Å out of the  $\text{N}_4\text{O}_2$  plane with the  $\text{Ru}^{\text{II}}$  centres mutually *anti* with respect to the macrocyclic ligand. Thus, the hole size of the macrocycle appears to be too small for the relatively large  $\text{Ru}^{\text{II}}$

centres. This complex  $[\text{Ru}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$  represents a rare example of coordinatively unsaturated  $d^6 \text{Ru}^{\text{II}}$ , and we are currently investigating further the mechanism(s) and structures of intermediates in its preparation. Interestingly, we have been unable to prepare this complex with  $\text{R}^2 = \text{H}$ , which may reflect the results of Chakravorty and coworkers<sup>25</sup> who confirmed that decarbonylation of 2,6-diformyl-4-methylphenol can occur in the presence of  $\text{Ru}^{\text{II}}$ .

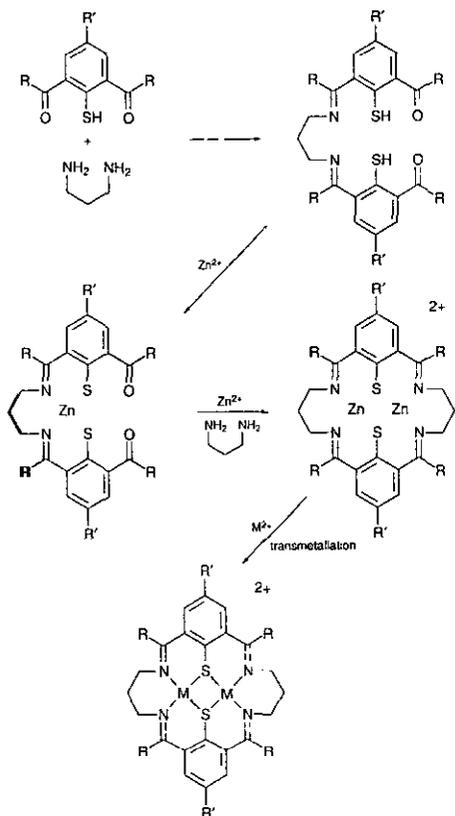
### Thiophenolate macrocycles

Modification of the macrocyclic donor set from  $\text{N}_4\text{O}_2$  to  $\text{N}_2\text{S}_2$  might be expected to increase the ligand-field strength of the macrocycle due to potential  $\pi$  back-donation and the weaker  $\sigma$ -donor abilities of  $\text{RS}^-$  compared to  $\text{RO}^-$ . The synthesis of complexes of  $[\text{L}^5]^{2-}$  incorporating bridging dithiolato units was therefore undertaken and 2,6-diformyl-4-methylthiophenol was prepared according to Scheme 3.<sup>26</sup>

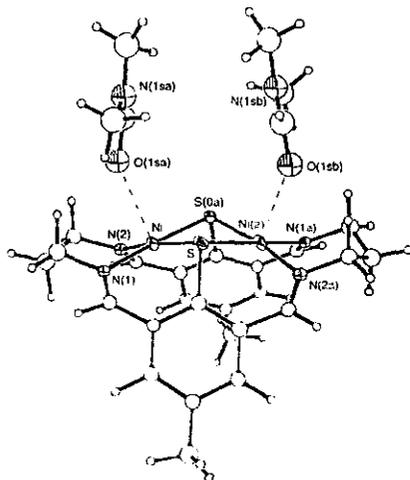
Reaction of  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with 2,6-diformyl-4-methylthiophenol and 1,3-diaminopropane in MeCN in the presence of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  gives  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)]$  as a red product in low yield (Scheme 4). The single-crystal X-ray structure of  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{dmf}$  shows<sup>23</sup> (Fig. 12) each  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ion bound to two bridging thiophenolate S-donors and two imine N-donors; additional interactions with O-donors from two dmf molecules are observed. The coordination geometries at the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  centres are therefore distorted square-planar with the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions displaced by approximately 0.1 Å out of the least-squares plane defined by the  $\text{N}_2\text{S}_2$  donor set. The angle between the two square planes defined by the  $\text{N}_2\text{S}_2$  arrays about Ni and Ni(a) is 144.4°. The metal–metal distance in  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)]^{2+}$  [ $\text{Ni} \cdots \text{Ni}(a)$  3.163(4) Å] is similar to those observed in the macrocyclic complexes of  $[\text{L}^1]^{2-}$ , which suggests that there is a well defined metal–metal distance that can be accommodated by two bridging phenolate or thiophenolate donors within the Schiff-base macrocyclic framework. In order to accommodate the coordination geometries about the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions in  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)]^{2+}$ , the macrocycle  $[\text{L}^5]^{2-}$  adopts a folded conformation. This folding allows the bridging thiophenolate S-donors to form a *syn-endo*  $\text{Ni}_2\text{S}_2$  ring, and the geometries about the S-atoms are pyramidal. Ni–S–C(1) 99.3(7), Ni(a)–S–C(1) 101.6(7)°. The folded conformation of ligand  $[\text{L}^5]^{2-}$  also permits a lengthening of the S $\cdots$ S distance within the macrocycle, S–S(a) 2.87(2) Å, thus minimising repulsive S $\cdots$ S interactions. If  $[\text{L}^5]^{2-}$  were to adopt a planar conformation, the S $\cdots$ S distance would become prohibitively short. Although complexes of open-chain analogues of  $[\text{L}^5]^{2-}$  have been reported,<sup>27,28</sup> this is, to our knowledge, the first report of the cyclised system: a related cyclised system has been reported by Lawrence *et al.*<sup>29</sup> Thus, the observed ligand donor coordination at  $\text{Ni}^{\text{II}}$  in  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)]^{2+}$  is rare and potentially



Scheme 3 Preparation of 2,6-diformyl-4-methylthiophenol



**Scheme 4** Synthesis of thiophenolate compartmental macrocyclic complexes by metal-directed template reaction

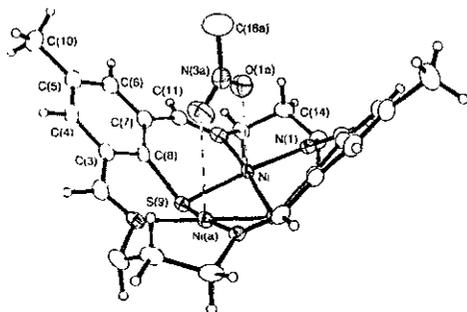


**Fig. 12** View of the structure of [Ni<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 2MeOH. Bond lengths in Å, angles in °: Ni-S 2.181(6), 2.171(6); Ni-N 1.927(15), 1.905(15); Ni-C 1.944(15), 1.944(15); S-S 2.879(20); Ni-N(a) 1.163(4); Ni-S-N(a) 93.24(2)

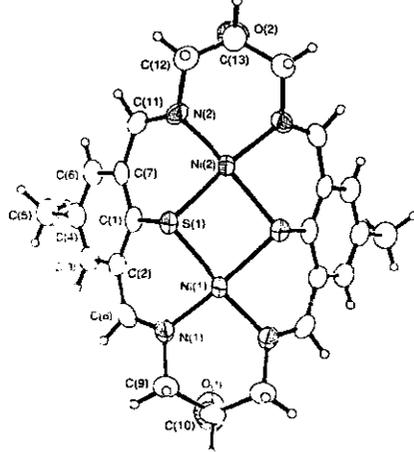
provides a structural model for nickel-containing hydrogenase enzymes involving thiolate-bridged binuclear Ni<sup>II</sup> centres.<sup>40</sup> Interestingly, recrystallisation of [Ni<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> from MeNO<sub>2</sub> affords [Ni<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>·MeNO<sub>2</sub> which shows the MeNO<sub>2</sub> solvate molecule sitting inside the cleft formed by the folded [L<sup>5</sup>]<sup>2-</sup>-macrocyclic (Fig. 13). The related nickel(II) complex [Ni<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> incorporating pendant OH groups has also been synthesised (Fig. 14) and shows a similar configuration and conformation to the nickel(II) complexes of [L<sup>5</sup>]<sup>2-</sup>.

We found that the metal-directed template synthesis of [L<sup>5</sup>]<sup>2-</sup> in the presence of Ni<sup>II</sup>, although successful, did not afford the desired product in high yield. Furthermore, attempted synthesis by template methods of the copper(II) analogue [Cu<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, a potential model for the binuclear copper sites in N<sub>2</sub>O reductase and cytochrome c oxidase,<sup>31</sup> invariably failed in our hands. Thus, a more efficient synthetic route to these types of compartmental complexes was required. We reasoned that redox side-reactions were occurring during the template process, the reaction of Cu<sup>II</sup> with thiolate leading to the potential formation of Cu<sup>I</sup> and disulfides. Thus, template synthesis of [L<sup>5</sup>]<sup>2-</sup> around redox-inert Zn<sup>II</sup> was investigated.

Reaction of [Zn(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>] with 2,6-diformyl-4-methylthiophenol and 1,3-diaminopropane affords a yellow product assigned as [Zn<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(O<sub>2</sub>CMe)]<sup>+</sup>. Transmetalation of [Zn<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(O<sub>2</sub>CMe)]<sup>+</sup> with Ni<sup>II</sup> affords [Ni<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> in high yield



**Fig. 13** View of the structure of [Ni<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>·MeNO<sub>2</sub>. Bond lengths in Å, angles in °: Ni-S 2.163(2), 2.184(2); Ni-N 1.919(3), 1.939(3); Ni-O(MeNO<sub>2</sub>) 2.834(3); Ni-Ni 3.167(2); Ni-S-Ni(a) 93.50(3).



**Fig. 14** View of the structure of [Ni<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Bond lengths in Å, angles in °: Ni-S 2.162(4), Ni-N 1.903(8), 1.905(8); Ni(1)-S-Ni(1) 92.43(11)

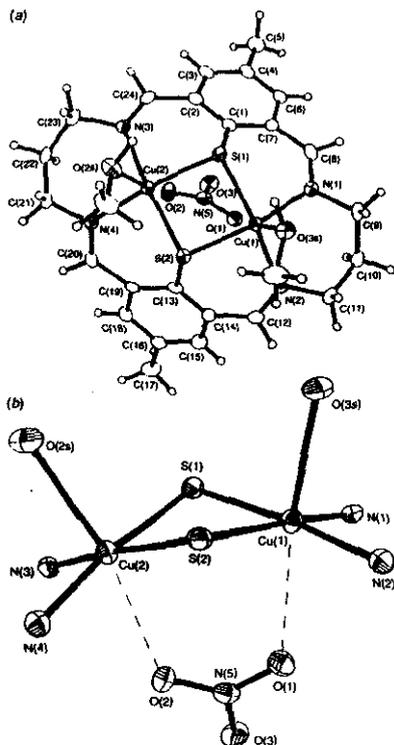


Fig. 15 (a) View of the structure of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)]^{2+} \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{NO}_3^-$ . Bond lengths in Å: Cu(1)–N(1) 2.011(4), Cu(1)–N(2) 2.000(4), Cu(1)–S(1) 2.290(2), Cu(1)–S(2) 2.306(2), Cu(2)–N(3) 2.005(4), Cu(2)–N(4) 2.000(4), Cu(2)–S(1) 2.306(2), Cu(2)–S(2) 2.294(2), Cu(1)–O(3S, MeOH) 2.359(4), Cu(2)–O(2S, MeOH) 2.386(4). (b) Interaction of the dicopper unit and nitrate ion.

up to 80%). More importantly, template reaction of  $\text{Zn}_2(\text{L}^5)(\text{O}_2\text{CMe})^+$  with  $\text{Cu}^{\text{II}}$  affords the  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)]^{2+}$  cation as a very dark green product in high yield (75–85%). The single-crystal X-ray structure of  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)(\text{MeOH})_2(\text{NO}_3)]\text{PF}_6$  shows (Fig. 15) two  $\text{Cu}^{\text{II}}$  centres each bound to two N-donors and bridged by two thiolate donors of the compartmental macrocycle. The coordination about each  $\text{Cu}^{\text{II}}$  is completed by one O-donor from MeOH. The conformation of the thiolate macrocycle is very similar to that observed for the corresponding nickel(II) complexes (Figs. 12 and 13) with a Cu–Cu separation of 3.264(2) Å. Interestingly, one  $\text{NO}_3^-$  counter anion occupies the cleft formed by the folded macrocycle. Cu–O( $\text{NO}_3^-$ ) 2.702 Å. Although binuclear and polynuclear copper(I) species with bridging thiolates are well known,<sup>32</sup> few examples of stable thiolate copper(II) species have been reported.<sup>28,33</sup>

Current work is investigating the redox and magnetochemical properties of the above systems and to develop their chemistries further.

#### Acknowledgements

We thank the EPSRC and Johnson Matthey Plc (A. J. A.), EPSRC and Zameca Specialities (D. B.), and the British Council and UNAM-DGAPA (A. M.-B.) for support, and Johnson Matthey plc for generous loans of platinum group metal salts. We are most grateful to Professors P. A. Tasker and D. E. Anton for helpful discussions.

Dr Andrew J. Atkins gained a BA Degree in Chemistry from the University of Cambridge in 1989, and his PhD under the supervision of M. Schröder from the University of Edinburgh in 1993. He is currently an Assistant Editor at the Royal Society of Chemistry.

Daniel Black gained his BSc Degree in Chemistry from the University of Bristol in 1993. He is currently a third-year PhD student under the supervision of M. Schröder in Nottingham.

Dr Alexander J. Blake gained a BSc (1976) and PhD in Chemistry (1980) under the supervision of G. P. McQuillan from the University of Aberdeen. After postdoctoral research at the University of Exeter (with A. G. Osborne and D. R. Rosseinsky) and the University of Edinburgh (with E. A. V. Ebsworth and A. J. Welch) he was appointed Research Fellow in Edinburgh in 1985. In 1995 he was appointed Manager of the Crystal Structure Service at the University of Nottingham. He is currently a co-editor of *Acta Crystallographica* and a member of the IUCr Commission on Journals.

Armando Marin-Becerra gained a BSc Degree in Chemistry in 1988 and a MSc in Inorganic Chemistry in 1992, both from the National Autonomous University of Mexico. He is currently a third-year PhD student at the same University.

Dr Simon Parsons gained a BSc Degree in 1987 from the University of Durham and PhD in Chemistry in 1991 from the University of New Brunswick, Canada under the supervision of J. Passmore. After postdoctoral research at the University of Oxford (with A. Downs), he was appointed to a postdoctoral position in crystallography at the University of Edinburgh in 1993. In 1995 he was appointed Staff Crystallographer in the same Department.

Professor Lena Ruiz-Ramirez gained a BSc in Chemistry from the National Autonomous University of Mexico in 1968 and a PhD in Chemistry from the University of Edinburgh under the supervision of T. A. Stephenson in 1974. She undertook postdoctoral studies with R. Wilkins at New Mexico State University at Las Cruces in 1980, with J. Lewis at Cambridge in 1982, and with M. Bressie at The Institute of Catalysis (CNRS) in Lyon, France in 1991. She was appointed as full-time Professor (A) at the National Autonomous University of Mexico in 1974, and has been a Professor (C) since 1984. She has been awarded the CANIFARMA award in 1994, and the Aida Weiss award in 1995.

Professor Martin Schröder gained a BSc Degree in Chemistry from the University of Sheffield in 1975, and a PhD in Inorganic Chemistry from Imperial College, University of London under the supervision of W. P. Griffith in 1978. After postdoctoral research at the ETH, Zürich (with A. Eschenmoser) and Cambridge (with J. Lewis), he was appointed in 1982 to a Demonstratorship in Inorganic Chemistry at the University of Edinburgh. He was subsequently promoted in Edinburgh to lecturer, reader, and in 1994 to a Personal Chair in Inorganic Chemistry. In 1995 he was appointed to the Chair of Inorganic Chemistry at the University of Nottingham. He was awarded the Corday Morgan Medal and Prize of the Royal Society of Chemistry in 1991.

#### References

- 1 N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4409; *Coord. Chem. Rev.*, 1968, 3, 3; N. F. Curtis and D. A. House, *Chem. Ind. (London)*, 1961, 1708; M. M. Blight and N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1204, 3016.
- 2 D. H. Busch, K. Farmer, V. Goedken, V. Katovic, A. C. Metynk, C. R. Soper and N. Tokel, *Adv. Chem. Ser.*, 1971, 44, 100 and references therein.
- 3 E.-G. Jäger, *Z. Chem.*, 1964, 4, 437; E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, 364, 177.

- 4 C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2495, 7017.
- 5 L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989; L. F. Lindoy, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1971, 25, 379; S. M. Nelson, *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 2461; D. E. Fenton, *Pure Appl. Chem.*, 1986, 54, 1437.
- 6 F. Basolo, *Chem. Rev.*, 1979, 79, 159; S. M. Nelson, *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 461; S. M. Nelson, F. Esho, A. J. Lavery and M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5613.
- 7 V. McKee, *Adv. Inorg. Chem.*, 1993, 40, 323; D. E. Fenton and H. Okawa, in *Perspectives in Coordination Chemistry*, ed. A. F. Williams, C. Floriani and A. E. Merbach, VCH, Weinheim, 1992, p. 203; D. E. Fenton, *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, ed. A. G. Sykes, Academic Press, London, 1983, p. 1492. For example see: H. Adams, N. A. Bailey, M. J. S. Dwyer, D. E. Fenton, P. C. Hellier and P. D. Hempstead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1297.
- 8 K. R. Adam, M. Antolovich, I. M. Atkinson, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, R. L. Davis, C. H. L. Kennard and P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1539; K. R. Adam, D. S. Baldwin, P. A. Duckworth, L. F. Lindoy, M. McPartlin, A. Bashall, H. R. Powell and P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1127.
- 9 J. L. Larrow and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 12129; P. D. Brandes and E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 4378; Z. Li, R. W. Quan and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 5889; D. Mikame, T. Hamada, R. Irie and T. Katsuki, *Synlett.*, 1995, 8, 827 and references therein.
- 10 N. H. Pilkington and R. Robson, *Aust. J. Chem.*, 1970, 23, 225.
- 11 K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. K. Nag, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1337; K. K. Nanda, R. Das, L. K. Thompson, K. Venkatsubramanian, P. Paul and K. Nag, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 1188.
- 12 J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 2441; D. E. Fenton, U. Casellato, P. A. Vigato and M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, 62, 57; P. Zanello, S. Tamburini, P. A. Vigato and G. A. Mazzacchin, *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 77, 165; P. A. Vigato, S. Tamburini and D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 106, 25.
- 13 For example see: B. F. Hoskins and G. A. Williams, *Aust. J. Chem.*, 1975, 28, 2593; R. R. Gagné, L. M. Henting and T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 1226; R. R. Gagné, C. L. Spiro, T. J. Smith, C. A. Hamann, W. R. Thies and A. K. Shienke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4073; R. C. Long and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 1513; S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J.-P. Charlat and E. Gabe, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1391; D. Luneau, J.-M. Savariault, P. Cassoux and J.-P. Tuchagues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 1225; V. McKee and S. S. Tandon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 385; M. Tadokoro, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63, 3337; M. Tadokoro, H. Okawa, N. Matsumoto, M. Koikawa and S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1657; M. Tadokoro, H. Sakiyama, N. Matsumoto, M. Kodera, H. Okawa and S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 313; S. E. Groh, *Isr. J. Chem.*, 1979-1977, 15, 277; R. Gagné, C. L. Spiro, T. J. Smith, C. A. Hamann, W. R. Thies and A. K. Shienke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4073. H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4565; D. G. McCollum, L. Hall, C. White, R. Ostrander, A. L. Rheingold, J. Whelan and B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 924; J. Nishio, H. Okawa, S.-I. Ohtsuka and M. Tomono, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, 218, 27; C. Fraser, R. Ostrander, A. L. Rheingold, C. White and B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 324.
- 14 A. J. Blake, T. I. Hyde, R. S. E. Smith and M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 334.
- 15 B. F. Hoskins, R. Robson and G. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, 16, 121.
- 16 A. J. Atkins, A. J. Blake and M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 353.
- 17 C. D. Gutsche, *Calixarenes*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1989.
- 18 N. A. Bailey, D. E. Fenton, P. B. Robson and A. M. Walford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1865; S. S. Tandon and V. McKee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 19, 1991, 221.
- 19 D. E. Fenton, in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, ed. L. Fabbrizzi and A. Poggi, NATO-ASI Series no. 448, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994, p. 153.
- 20 S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands and E. J. Gabe, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3707; see also B. F. Hoskins, N. J. McLeod and H. A. Schaap, *Aust. J. Chem.*, 1976, 29, 515.
- 21 C. L. Spiro, S. L. Lambert, T. J. Smith, E. N. Duesker, R. R. Gagné and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 1229. See also A. Downard, V. McKee, and S. S. Tandon, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 173, 181; R. Das and K. Nag, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 2833; K. K. Nanda, R. Das, M. J. Newlands, R. Hynes, E. J. Gabe and K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 897; S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Brinson, V. McKee and A. J. Downard, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 4635; K. K. Nanda, R. Das, K. Venkatsubramanian, P. Paul and K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2515; Y. Aratake, M. Ohta, H. Sakiyama, M. Tadokoro, N. Matsumoto and H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 212, 183 and references therein.
- 22 H. Okawa and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 1759.
- 23 A. J. Atkins, A. J. Blake and M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1662.
- 24 J. A. Bertrand and D. G. Caine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2298; G. N. Schrauzer and J. Kohle, *Chem. Ber.*, 1964, 97, 1727; J. E. Andrew and A. B. Blake, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 1456; A. G. Kruger and G. Wimer, *Aust. J. Chem.*, 1970, 23, 1; J. A. Bertrand, A. P. Ginsberg, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin and R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 240; A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1971, 5, 45; J. A. Barnes and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2355; B. W. Clare and D. L. Kepert, *Aust. J. Chem.*, 1975, 28, 1489; B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1977, 501; J. A. Bertrand, C. Marabelli and D. G. Van Derveer, *Inorg. Chim. Acta*, 1978, 26, 113; W. L. Gladfelter, M. W. Lynch, W. P. Schaefer, D. N. Hendrickson and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 2390; F. Paup, E. Bouwman, W. L. Driessen, R. A. G. de Graaff and J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 737; K. Bizilj, S. G. Hardin, B. F. Hoskins, P. J. Oliver, E. R. T. Kiekink and G. Winter, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 1035.
- 25 N. Bag, S. B. Choudhury, G. K. Lahiri and A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1626.
- 26 M. S. Newman and H. A. Karnes, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 3980; B. F. Hoskins, C. J. MacKenzie, R. Robson and L. Zhenrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2637.
- 27 J. G. Hughes and R. Robson, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, 35, 87; A. M. Bond, M. Haga, I. S. Creece, R. Robson and J. C. Wilson, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, 28, 559; B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams and J. C. Williams, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 4160; B. F. Hoskins, C. J. MacKenzie, R. Robson and L. Zhenrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2637; S. Brooker and P. D. Croucher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1493; 2075.
- 28 P. Iliopoulos, K. S. Murray, R. Robson, J. C. Wilson and G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1585.
- 29 G. A. Lawrence, M. Maeder, T. M. Manning, M. A. O'Leary, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2491.
- 30 H.-J. Krüger and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 2955; H.-J. Krüger, G. Peng and R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 30, 734; A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey and J. C. Fontecilla-Camps, *Nature*, 1995, 373, 580.
- 31 For discussion see: H. Bertagnolli and W. Kaim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 771; S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig and H. Michel, *Nature*, 1995, 376, 660 and references therein; J. A. Farrar, A. J. Thomson, M. R. Cheesman, D. M. Dooley and W. G. Zunft, *FEBS Lett.*, 1991, 294, 11; D. M. Dooley, M. A. McGuire, A. C. Rosenzweig, J. H. Landin, R. A. Scott, W. G. Zunft, F. Devlin and P. J. Stepiens, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3006; W. E. Antholine, D. W. H. Kasrau, G. C. M. Steffens, G. Buse, W. G. Zunft and P. M. H. Kroneck, *Eur. J. Biochem.*, 1992, 209, 875.
- 32 For copper(II) thiolate complexes see: I. G. Dance and J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, 19, 141; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick and M. L. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 546; G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seaton and I. G. Dance, *Polyhedron*, 1984, 3, 535; C. P. Rao, J. R. Dorfman and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 428; D. M. Knotter, A. L. Spek, D. M. Grove and G. van Koten, *Organometallics*, 1992, 11, 4083; D. M. Knotter, D. M. Grove, W. J. J. Sneets, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3400.
- 33 For copper(II) thiolate complexes see: N. Aoi, Y. Takano, H. Ogino, G.-E. Matsubayashi and T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 703; N. Aoi, G.-E. Matsubayashi and T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 241; P. K. Bhargava, E. John, C. L. Nic D. Zhang, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza and N. J. Super, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 454.

Received, 6th October 1995; S106025E