



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Síntesis y Caracterización de Compuestos de Coordinación
Ópticamente Activos con Derivados de Efedrina**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Horacio Clemente López Sandoval

Tutor: Dra. Noráh Barba Behrens

Abril 2003.



Ciencias
Químicas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**

PAGINACIÓN DISCONTINUA

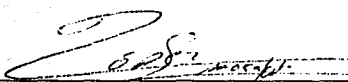
Jurado asignado:

Presidente:	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez.
Primer vocal:	Dra. Rosalinda Contreras Theurel.
Segundo vocal:	Dr. Anatoli Iatsimirski.
Tercer vocal:	Dr. Sylvain Bernès.
Secretario:	Dra. Martha Elena Sosa Torres.
Primer suplente:	Dr. Norberto Farfán García.
Segundo suplente	Dr. Juan Padilla Noriega.

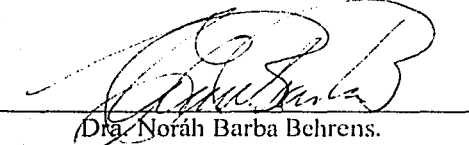
Lugar donde se desarrolló el trabajo:

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

Sustentante:


Q. F. B. Horacio Clemente López Sandoval.

Tutor:


Dra. Norah Barba Behrens.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos:

Agradezco al CONACyT por la beca crédito (reg. 94033) otorgada para llevar a cabo mis estudios de doctorado.

A DGAPA-UNAM por el apoyo concedido para la finalización de este trabajo de investigación (IN-213800).

Al Dr. Heinrich Nöth del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Munich, por resolver las estructuras de rayos-X.

A la Universidad de Barcelona y al Dr. Joan Rivas por la estancia de intercambio académico que me otorgaron.

Al Dr. Albert Escuer y al Dr. Ramón Vicente de la Universidad de Barcelona por la asesoría y por las mediciones de magnetización y de RPE que se presentan en este trabajo de tesis.

Al Dr. Norberto Farfán del CINVESTAV-IPN por su apoyo en la síntesis de los ligantes H_2cpse y H_2ceph .

A la Dra. Rosalinda Contreras por la estancia en su laboratorio de investigación en el CINVESTAV.

A la Q. Marisela Gutiérrez por los espectros de infrarrojo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dedico esta tesis a:

Mis padres Rosa y Teófilo por su apoyo y cariño durante todos estos años, a mis hermanos, a mis amigos de la U. de Barcelona, de la UNAM y del CINVESTAV, a Josefina Tenopala.

Índice:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Abreviaturas	
Resumen	
Introducción	1
Capítulo I	
Antecedentes	
1.1 Efedrina y <i>Pseudoefedrina</i> .	3
1.2 Aminoalcohol-glicinas.	11
1.3 Magnetismo Molecular.	22
1.3.1. Diamagnetismo y paramagnetismo.	23
1.3.2. La ecuación de Van Vleck.	24
1.3.3. Paramagnetismo independiente de la temperatura.	25
1.3.4. Ecuación teórica para compuestos triméricos de cobre(II).	25
1.4 Oxidasas de cobre.	27
1.5 Compuestos de níquel con relevancia biológica.	30
Capítulo II	
Objetivos	39
Capítulo III	
Caracterización de los ligantes.	
3.1. Datos espectroscópicos de los ligantes H ₂ cpse y H ₂ ceph.	40
3.2. Caracterización del ligante dpse-S.	46
Capítulo IV	
Compuestos de Coordinación Mononucleares de los Ligantes H ₂ cpse y H ₂ ceph	
4.1. Compuestos [Cu(Hcpse) ₂] \cdot H ₂ O y [Cu(Hceph) ₂] \cdot H ₂ O.	51
4.1.2. Estructura de rayos-X de los compuestos [Cu(Hcpse) ₂] \cdot H ₂ O y [Cu(Hceph) ₂] \cdot H ₂ O.	56
4.1.2.a. Estructura de rayos-X del compuesto [Cu(Hcpse) ₂] \cdot H ₂ O.	56
4.1.2.b Estructura de rayos-X del compuesto [Cu(Hceph) ₂] \cdot H ₂ O.	59
4.1.3. Espectros de EPR de los compuestos [Cu(Hcpse) ₂] \cdot H ₂ O y [Cu(Hceph) ₂] \cdot H ₂ O.	63
4.1.4. Cálculos teóricos del compuesto [Cu(Hceph) ₂] \cdot H ₂ O.	68
4.2. Compuestos [Co(Hcpse) ₂] \cdot 2 H ₂ O y [Co(Hceph) ₂] \cdot 2 H ₂ O.	70
4.2.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos de coordinación [Co(Hcpse) ₂] \cdot 2 H ₂ O y [Co(Hceph) ₂] \cdot 2H ₂ O.	70
4.2.2. Estructura de rayos-X del compuesto [Co(Hcpse) ₂] \cdot 2H ₂ O.	74
4.3. Compuestos [Ni(Hcpse) ₂] \cdot 2 H ₂ O y [Ni(Hceph) ₂] \cdot ½ H ₂ O.	77
4.3.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos [Ni(Hcpse) ₂] \cdot 2 H ₂ O y [Ni(Hceph) ₂] \cdot ½ H ₂ O.	77
4.3.2. Estructura de rayos-X del compuesto [Ni(Hcpse) ₂] \cdot 2H ₂ O.	82
4.4. Discusión sobre la estructura de los compuestos de coordinación derivados de los ligantes H ₂ cpse y H ₂ ceph.	85
CAPITULO V	
Compuesto Trinuclear de Cobre (II) con H ₂ cpse	
5.1. Compuesto [Cu ₃ (Hcpse) ₃ (H ₂ O) ₃] \cdot 9H ₂ O.	92
5.2.1. Estructura de rayos-X del compuesto [Cu ₃ (Hcpse) ₃ (H ₂ O) ₃] \cdot 9H ₂ O.	95
5.3.2. Estudio espectroscópico y magnético del compuesto [Cu ₃ (Hcpse) ₃ (H ₂ O) ₃] \cdot 9H ₂ O.	99

CAPÍTULO VI

Compuestos de Coordinación con el Ligante dpse-S

6.1. Síntesis del compuesto de coordinación trinuclear de níquel a partir de acetato de níquel en etanol.	107
6.1.1. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5 \text{OSO}_3$	113
6.2. Síntesis del compuesto de coordinación trinuclear de níquel a partir de acetato de níquel en propanol.	116
6.2.1. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$	121

CAPÍTULO VII

Conclusiones y Perspectivas 128

CAPÍTULO VIII.

Parte Experimental

8.1. Reactivos.	132
8.2. Instrumentación.	132
8.3. Síntesis de los compuestos H_2cpse y H_2ceph .	133
8.4. Síntesis del ácido (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilpropano, (dpse-S).	134
8.5. Síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares con los ligantes H_2cpse y H_2ceph .	135
8.6. Síntesis del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5 \text{H}_2\text{O}$	137
8.7. Síntesis de compuestos trinucleares de níquel derivados de dpse-S.	137

Apéndice

A1. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	139
A2. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	143
A3. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	147
A4. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	151
A5. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5(\text{H}_2\text{O})$.	155
A6. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{Acdepseti})_3\text{S}] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.	160

ABREVIATURAS:

% ee	Exceso enantiomérico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	partes por millón
NOESY	Efecto nuclear Overhauser
<i>fac</i>	facial
<i>mer</i>	meridional
IR.	Infrarrojo
Hz	Hertz
DMSO-d ₆	Dimetil sulfóxido deuterado
MB	Magnetón de Bohr
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
Å	Ångstrom
(°)	ángulo
[α] _D	Rotación óptica específica
χ _M	Susceptibilidad magnética molar
χ _M ^T	Susceptibilidad magnética molar vs temperatura
G	Gauss
N _{Av}	Número de Avogrado
k	constante de Boltzman

En este trabajo de tesis se presentan los compuestos de coordinación obtenidos de los ligantes opticamente activos N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-N-metil glicina (H_2cpse), N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)-feniletíl]-N-metil glicina (H_2ceph) y del ácido (1R,2R)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano ($dpse-S$).

Se llevó a cabo la síntesis orgánica de los ligantes H_2ceph y $dpse-S$ a partir de la efedrina y de la *pseudoefedrina* H_2cpse , logrando obtener en todos los casos un solo isómero (capítulo 3).

Al llevar a cabo la reacción de síntesis inorgánica utilizando los ligantes H_2cpse y H_2ceph , con las sales metálicas $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ y $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, se obtuvieron los siguientes compuestos: $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$, $[Co(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$, $[Ni(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$, $[Cu(Hceph)_2] \cdot H_2O$, $[Co(Hceph)_2] \cdot 2H_2O$ y $[Ni(Hceph)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (capítulo 4).

Los tres primeros compuestos obtenidos a partir del ligante H_2cpse cristalizaron y se obtuvo la estructura por difracción de rayos-X, todos ellos presentaron geometrías octaédricas distorsionadas y de los 15 isómeros posibles para este tipo de compuestos de coordinación solamente se estabilizó un solo isómero el *fac-SR-todo trans*.

De los compuestos obtenidos a partir del ligante H_2ceph solamente el derivado de cobre $[Cu(Hceph)_2] \cdot H_2O$ cristalizó, presentó geometría de pirámide de base cuadrada.

Al analizar comparativamente los ángulos de torsión y distancias de enlace entre los diferentes compuestos de los dos ligantes, se llegó a la conclusión de que la diferencia entre las geometrías se debió a impedimento estérico, por la diferencia de configuración en el C(2) en los ligantes de partida. Esta cualidad de los ligantes da como resultado que la síntesis sea estereoselectiva.

A partir del compuesto mononuclear $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$, se obtuvo un nuevo compuesto trinuclear $[Cu_3(Hcpse)_3(H_2O)_3] \cdot 9H_2O$ el cual presenta un

comportamiento antiferromagnético y a baja temperatura presenta interacciones magnéticas de superintercambio, en donde existen interacciones intermoleculares de intercambio magnético entre átomos de cobre de moléculas adyacentes (capítulo 5). Este compuesto podría servir como un modelo de enzimas de cobre como la ascorbato oxidasa o la lacasa, las cuales contienen en su sitio activo un sistema trinuclear de cobre.

En el capítulo 6 se reporta la síntesis y caracterización de un cúmulo trinuclear de níquel con enlaces puente μ_2 -sulfuro y μ_3 -sulfuro obtenido a partir del ácido (1*R*,2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano, en donde los átomos de níquel tienen geometrías cercanas a un cuadrado plano. El azufre que se encuentra en el ápice de la molécula y que está unido a tres átomos de níquel se encuentran en el vértice de un tetraedro, este átomo de azufre del puente μ_3 -sulfuro proviene del ligante. En la formación del compuesto el disolvente utilizado es importante, ya que se obtiene como subproducto de la reacción el sulfato de etilo o propilo, si se utiliza etanol o propanol como medio de reacción. Estos compuestos interaccionan con el cúmulo mediante puentes de hidrógeno fuertes.

Este compuesto podría ser precursor para la obtención de modelos de hidrogenasas, en donde el níquel es parte importante del sitio activo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Abstract.

The synthesis and characterization of coordination compounds of N-[2-hidroxy-1(S)-methyl-2(S)-phenylethyl]-N-methyl glycine (H_2cpse), N-[2-hidroxy-1(S)-methyl-2(R)-phenylethyl]-N-methyl glycine (H_2ceph) and (1*R*,2*R*)-1-monothiosulfate-1-phenyl-2-methylaminepropane acid ($dpse-S$) are reported.

The organic synthesis of the ligands, H_2ceph and $dpse-S$, was made starting from ephedrine, and H_2cpse from *pseudoephedrine*. Only one isomer was obtained in each case.

In chapter 4, the inorganic synthesis between the ligands H_2cpse y H_2ceph with the metallic salts $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ and $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, is reported. There were obtained the following compounds: $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$, $[Co(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$, $[Ni(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$, $[Cu(Hceph)_2] \cdot H_2O$, $[Co(Hceph)_2] \cdot 2H_2O$ y $[Ni(Hceph)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Suitable single crystals of compounds $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$, $[Co(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ and $[Ni(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ were obtained. All coordination compounds presented a distorted octahedral geometry, and only one isomer, the *fac*-SR-all *trans* isomer, was stabilized.

In the case of the H_2ceph coordination compounds, only the $[Cu(Hceph)_2] \cdot H_2O$ crystallized, where the copper(II) atom is in a square pyramidal geometry.

When comparing the torsion angles and bond lengths between the copper coordination compounds of both ligands, it was concluded that the lack of coordination of the OH group in $[Cu(Hceph)_2] \cdot H_2O$ was due to steric effects, when changing the configuration of C(2), from *S* to *R*.

The triangular trinuclear copper(II) complex, $[Cu_3(Hcpse)_3(H_2O)_3] \cdot 9H_2O$ was obtained from mononuclear $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$. The structure of the compound consists of three copper(II) atoms, each having distorted square pyramidal geometry, linked by oxo bridges to form an equilateral triangular array. The

magnetic behavior corresponds to an antiferromagnetically coupled triangular system. At low temperature, an intermolecular magnetic interaction was observed. This trinuclear compound resembles some copper enzymes, like ascorbate oxydase and lacasse, which present a similar triangular copper arrange in their active site.

In chapter 6, trinuclear $Ni_3S_4N_3$ clusters from a (1*R*,2*R*)-1-monothiosulfate-1-phenyl-2-methylaminepropane acid (dpse-S) are reported. Three homochiral ligand molecules, together with the three nickel(II) atoms, form a coned-shaped cluster topped by the μ_3 -sulfide ion, each nickel(II) is in a distorted planar geometry. The three phenyl groups form the rim of a cage which contains a R-OSO₃ (R = C₂H₅, C₃H₇) molecule, formed in the synthesis reaction, which it is hydrogen bonded through the SO₃ oxygen atoms. These clusters may be used as precursors in the synthesis of dehydrogenase models.

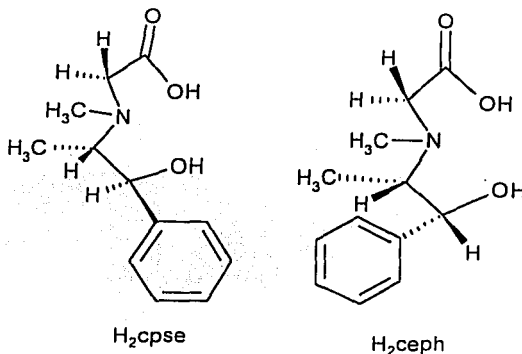
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN

La efedrina (eph) y su diasterómero la *pseudoefedrina* (pse), son etanolaminas ópticamente activas y fármacos ampliamente usados como descongestionantes nasales y vasodilatadores.

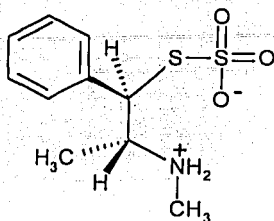
La facilidad de conseguir estos compuestos ópticamente puros, ha impulsado su uso en la investigación de reacciones enantioselectivas y estudios conformacionales; principalmente en sus heterociclos con boro, silicio y estaño. En los nuevos compuestos se ha encontrado que el nitrógeno de la efedrina y el de la *pseudoefedrina*, se unen al centro metálico convirtiéndose en centros estereogénicos.

Estas aminas tienen también gran importancia en la síntesis de nuevos ligantes quirales, algunos ejemplos son los compuestos N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-N-metil glicina (H_2cpse) y N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)-feniletíl]-N-metil glicina (H_2ceph) derivados de *pseudoefedrina* (pse) y efedrina (eph) respectivamente (esquema i). Estos ligantes presentan en su estructura, grupos funcionales ácidos y con pares de electrones libres que permiten explorar sus posibilidades de coordinación con iones metálicos.



Esquema i. N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-N-metil glicina (H_2cpse) derivado de *pseudoefedrina* y N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)-feniletíl]-N-metil glicina (H_2ceph) derivado de efedrina.

Además en esta investigación se planteó sintetizar derivados metálicos del ácido (1*R*,2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (dpse-S) (esquema ii), derivado de la *pseudoefedrina* en donde la función alcohol está sustituida por un grupo tiosulfónico.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esquema ii. Ácido (1*R*, 2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (dpse-S).

En este trabajo de tesis, se presenta la preparación de compuestos de coordinación ópticamente puros de los ligantes H₂cpse y H₂ceph con cobalto, níquel y cobre, además de dos compuestos trinucleares, que presentan propiedades magnéticas y estructurales novedosas.

Comenzaré este trabajo dando algunos antecedentes bibliográficos de la efedrina y *pseudoefedrina* y mencionaré algunos de sus derivados más importantes.

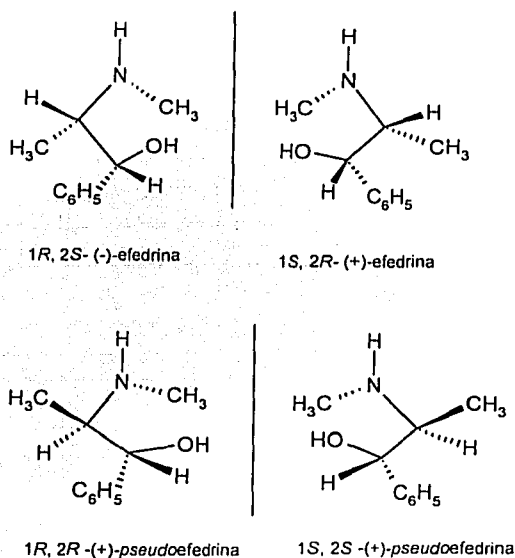
CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Efedrina y *pseudoefedrina*

La efedrina y su isómero la *pseudoefedrina* son aminoalcoholes con efectos directos e indirectos en los receptores adrenérgicos, son estimulantes del sistema nervioso central¹ utilizados como descongestionantes de las vías respiratorias.

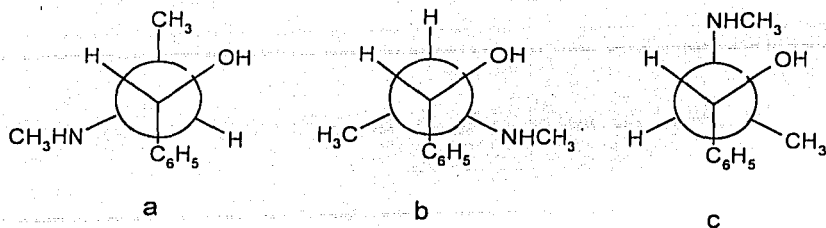
Estos alcaloides poseen dos centros estereogénicos por lo que dan lugar a dos pares de enantiómeros (esquema 1.1), la efedrina tiene sustituyentes *cis* (*eritro*) y la *pseudoefedrina* *trans* (*treo*)^{2,3}.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

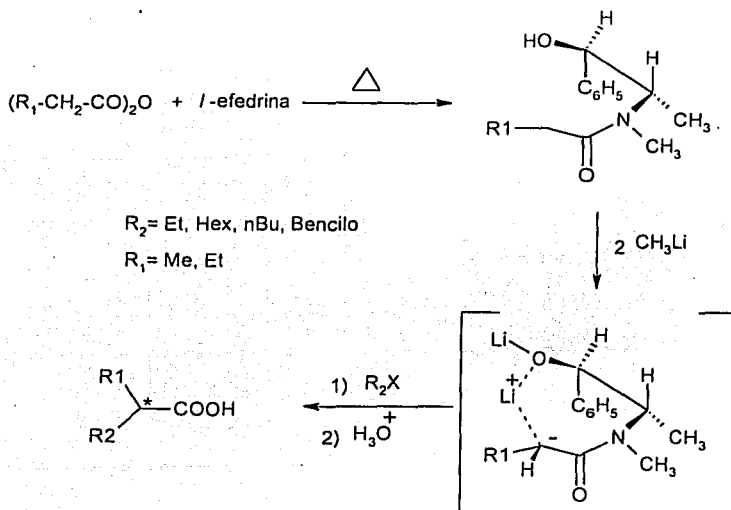
Esquema 1.1. Isómeros de la efedrina.

Las moléculas de efedrina tienen tres conformeros alternados (esquema 1.2). Las conformaciones b y c se han propuesto como las más estables debido a la interacción de puentes de hidrógeno.



Esquema 1.2. Confórmeros alternados de la efedrina.

La disponibilidad de los isómeros ópticamente activos de la efedrina ha contribuido a su uso en diversas reacciones de catálisis estereoselectiva. Las efedrinas son utilizadas en síntesis asimétrica para la formación de enlaces C-C y generación de nuevos centros estereogénicos^{4,5}. Por ejemplo, la efedrina se ha usado para alquilar estereoselectivamente ácidos carboxílicos, haciendo reaccionar las amidas de efedrina con un amiduro de litio y posteriormente con un haluro de alquilo (esquema 1.3). Se ha observado que la adición de magnesio metálico aumenta la estereoselectividad de la síntesis al generar exclusivamente un solo diasterómero (*l*).

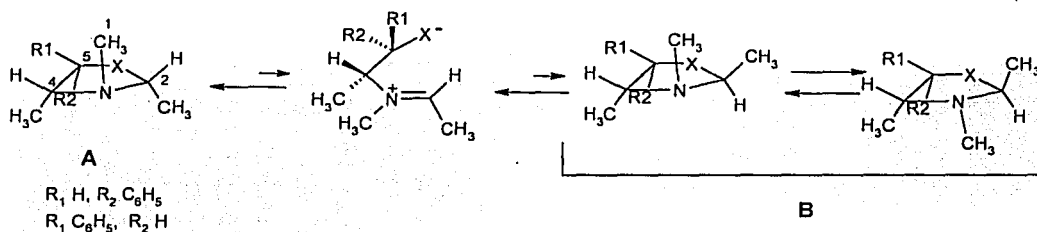


TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Esquema 1.3. Reacción de α -alquilación de cetonas⁴.

La efedrina y la *pseudoefedrina* también se han usado en la hidrogenación del bencilo, catalizada por el *bis(dimetilglioximato)cobalto(II)*-amina, aunque con baja enantioselectividad^{6,7}.

Algunos heterociclos derivados de aminoalcoholes se han usado como inductores quirales en síntesis asimétrica^{8,9}, por ejemplo las 1,3-oxazolidinas que poseen un sustituyente en C(2) (R_1 o R_2) y existen como dos epímeros en equilibrio¹⁰. La isomerización tiene lugar vía un intermediario acíclico zwitteriónico (esquema 1.4).

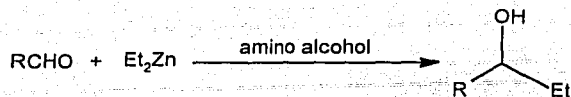


Esquema 1.4. Isomerización de 1,3-oxazolidinas¹⁰.

En las oxazolidinas derivadas de efedrina y *pseudoefedrina*, se ha encontrado que la configuración del C(4)-metilo, determina la conformación preferente *trans* en el átomo de nitrógeno vecino, el que a su vez determina la configuración en el C(2) cuyo metilo queda *trans* al N-CH₃, por lo tanto el isómero preferente es el **A** en donde el N-metilo, está orientado *anti* a los dos C-metilos, los conformeros **B** están presentes en cantidades muy pequeñas, por lo que la interacción estérica juega un papel muy importante en la estabilización de los isómeros¹¹. En el isómero **A** la conformación *trans* del N-metilo se confirmó por un experimento para observar el efecto nuclear Overhauser¹².

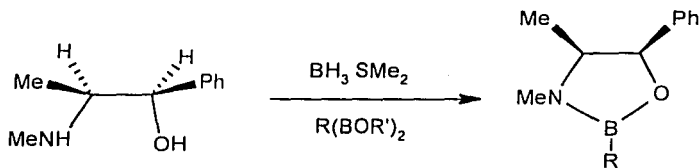
En 1984 Oguni y Omi reportaron que pequeñas cantidades de aminoalcoholes ópticamente activos aceleran la alquilación estereoselectiva en aldehídos con dietilzinc (esquema 1.5)¹³.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

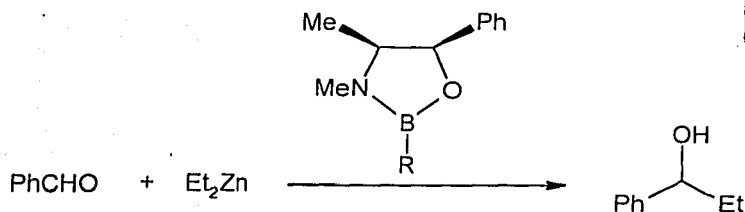


Esquema 1.5. Adición de dietilzinc a aldehídos¹³.

La reacción anterior también fue estudiada por N. Joshi y colaboradores¹⁴, quienes proponen que los heterociclos de boro podrían servir como centros metálicos en la reacción, los enlaces B-O y B-N darían por resultado un sistema catalítico más eficiente. Estos investigadores eligieron la efedrina y *pseudoefedrina* para formar las respectivas boroxazolininas (esquema 1.6), para después llevar a cabo la reacción con dietilzinc y benzaldehído, los resultados mostraron hasta un 86 % de exceso enantiomérico cuando R = H (esquema 1.7).



Esquema 1.6. Boroxazolinina derivada de efedrina¹⁴.



Esquema 1.7. Reacción de dietilzinc con benzaldehído, catalizada por la boroxazolinina derivada de efedrina¹⁴.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es notable que a pesar del amplio uso de la efedrina en compuestos con elementos del grupo principal existan muy pocos reportes de derivados de efedrina y *pseudoefedrina* con metales de transición. Estos aminoalcoholes se han utilizado en estudios conformacionales en complejos de cobalto(III)¹⁵, en el estudio

del efecto enantioselectivo de la hidrogenación catalítica de bencilo con bis(dimetilgloximato)cobalto(II)¹⁶ y en la hidrogenación de cetonas con paladio(II)¹⁷ y rutenio(II)¹⁸.

Los complejos más estudiados son los derivados de cobre. Amano y colaboradores publicaron en 1964, que cuando una sal de cobre se adiciona a una solución acuosa de *l*-efedrina en presencia de hidróxido de sodio, el color de la solución cambia a azul-violeta¹⁹, si la mezcla de reacción se extrae con benceno, la solución cambia a violeta-rojizo, de esta última solución se obtuvieron cristales violetas que se estudiaron por difracción de rayos-X, la estructura obtenida se comenta a continuación (figura 1.1).

Este compuesto exhibe propiedades muy particulares, reacciona a temperatura ambiente con tetracloruro de carbono y otros hidrocarburos halogenados, dando como resultado iones cloruros y productos de oxidación de la efedrina.

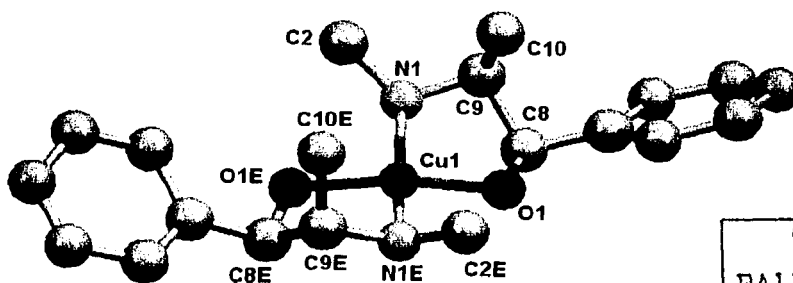


Figura 1.1. Complejo bis-*l*-efedrina cobre(II)¹⁹.

En el complejo de cobre la efedrina pierde el hidrógeno del grupo alcohol al coordinarse al centro metálico y se estabiliza una geometría plana cuadrada distorsionada, los grupos metilos se orientan hacia un solo lado en las dos moléculas de efedrina, el compuesto es neutro (figura 1.2). Los autores proponen

que precisamente esta geometría, que le deja libres las posiciones axiales, le confiere a este compuesto una reactividad muy particular.

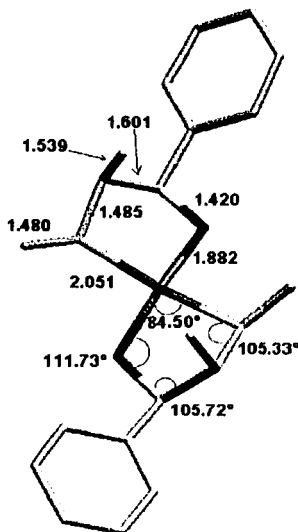


Figura 1.2. Distancias en Å y ángulos de enlace del compuesto bis-*l*-efedrina cobre(II).

Ahora bien, al analizar las interacciones intermoleculares se observan seis puentes de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno y los átomos de oxígeno coordinados al átomo de cobre, dando lugar a un arreglo trinuclear muy estable (figura 1.3), los anillos quelato se ordenan de tal forma que tienen un eje C_3 . Los grupos metilo quedan expuestos hacia la parte externa del arreglo trinuclear. La distancia cobre-cobre es de 4.07 Å y la distancia entre los puentes de hidrógeno NH---O es de 2.87 Å.

Este compuesto se disuelve muy fácilmente en disolventes no-polares como hexano o benceno, por lo que se propone que éste compuesto retiene la estructura trinuclear en estos disolventes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

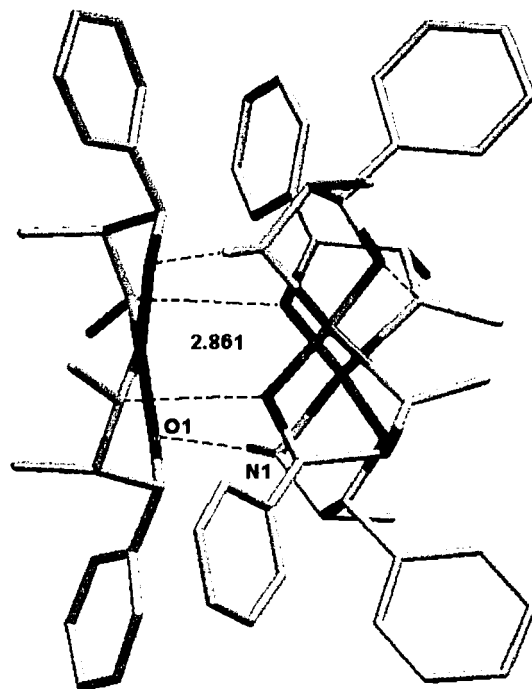


Figura 1.3. Interacciones intermoleculares en el complejo bis-*l*-efedrina cobre(II)

Al analizar el arreglo de los trímeros en la estructura cristalina se observa que presenta dos grandes cavidades, en una de ellas (a) se encuentra una molécula de benceno dando lugar a interacciones de van der Waals con los grupos metilos de los trímeros, en los datos de rayos-X obtenidos de la base de datos del "Cambridge Crystallographic Data" no aparece la molécula de benceno pero en el artículo de Amano se presenta la figura con benceno.

En la otra cavidad (b) se observan los enlaces de hidrógeno cooperativos (figura 1.4), los autores reportan que este compuesto es el primer ejemplo en la literatura que muestra estos enlaces de hidrógeno en complejos de transición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

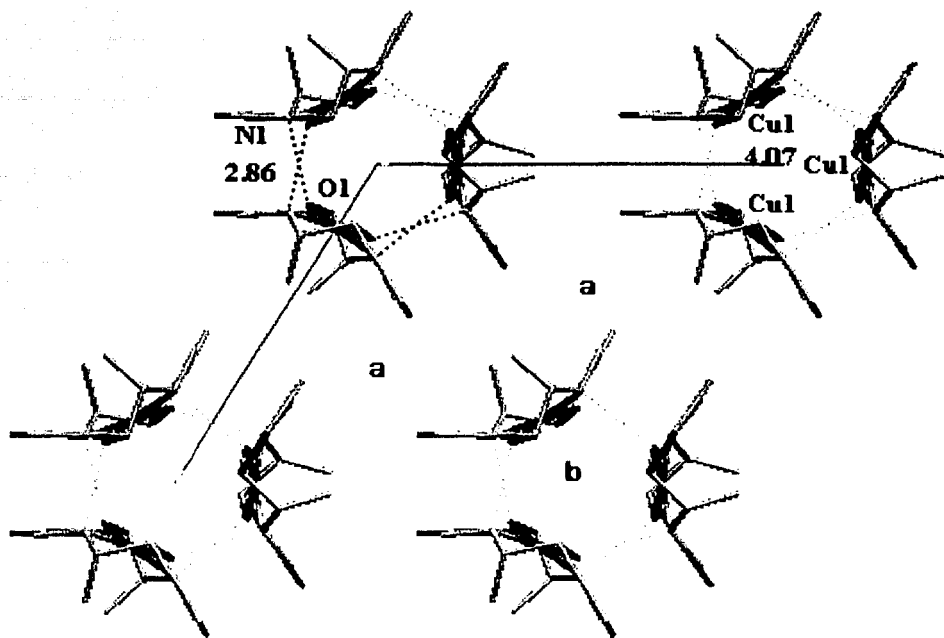
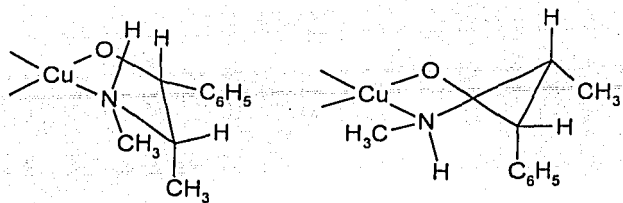


Figura 1.4. Interacciones en la red entre el complejo bis-*l*-efedrina cobre(II) y el benceno

Se han llevado a cabo estudios conformacionales de este complejo de cobre con efedrina y se ha encontrado que el anillo quelato de la *bis-l*-efedrina de cobre (II) esta sujeto a diferentes efectos conformacionales que determinan su estabilidad.

Se ha comprobado que el anillo quelato se distorsiona para minimizar las repulsiones estéricas y se ha propuesto que sus conformeros más estables son los siguientes (esquema 1.8).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 1.8. Conformaciones de los anillos quelatos en los compuestos de cobre con (-)efedrina.

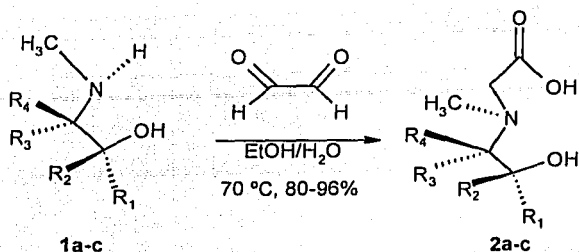
El complejo de cobre de la efedrina fue estudiado magnéticamente en 1980 por J. A. Bertrand y colaboradores debido a que la presencia de las interacciones de puentes de hidrógeno en el sistema trinuclear *bis-l*-efedrina cobre(II)^{20,21} sugería un posible acoplamiento entre los átomos de cobre (figura 1.3). Al medir la variación del momento magnético por gramo-átomo de cobre desde temperatura ambiente hasta 77 K, el trímero no mostró ningún cambio en su momento magnético, por lo que los autores concluyen que la ausencia de acoplamiento magnético puede deberse a que el enlace de hidrógeno entre los grupos NH---O (2.87 Å) es débil, o bien a que el ángulo entre los planos de coordinación entre los átomos que forman el puente de hidrógeno y los átomos de cobre no es el adecuado para ningún tipo de acoplamiento magnético.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 Aminoalcohol glicinas

La aplicación química de las efedrinas ha generado gran interés en la investigación de nuevos derivados.

Se ha informado que la reacción de aminoalcoholes portadores de átomos de nitrógeno secundarios con glicoxal acuoso lleva a la introducción del grupo H₂COOH en el nitrógeno dando lugar a aminoácidos del tipo aminoalcohol glicinas²². Los derivados de la glicina provienen de la reacción de los diferentes isómeros de la efedrina con glicoxal en etanol a 70 °C por 16 horas (esquema.1.9), las reacciones dan buenos rendimientos (80 al 96 %).



1-2	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃
b	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃
c	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H

Esquema 1.9. Síntesis de aminoácidos del tipo aminoalcohol-glicinas²².

De las reacciones anteriores se obtuvieron los derivados:

2a : N-metil-N-(1-(R)-metil-2-(R)-fenil-2-hidroxi-etil)-glicina.

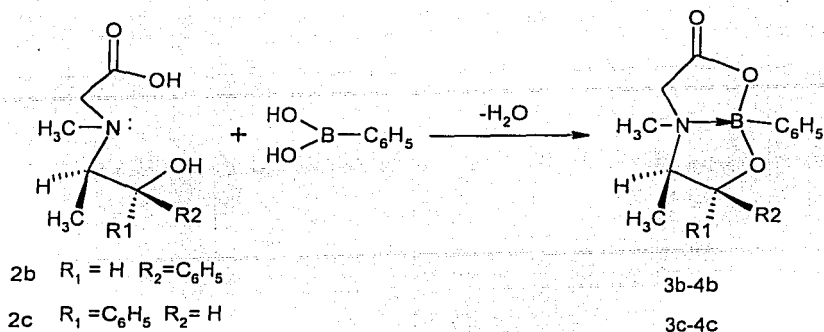
2b : N-metil-N-(1-(S)-metil-2-(R)-fenil-2-hidroxi-etil)-glicina.

2c : N-metil-N-(1-(S)-metil-2-(S)-fenil-2-hidroxi-etil)-glicina.

Se ha publicado que la reacción entre el ácido fenilborónico y los aminoácidos **2b** (H₂ceph) y **2c** (H₂cpse) produce estereoselectivamente ésteres bicíclicos estables que contienen átomos de boro y nitrógeno que son centros estereogénicos²³ (esquema 1.10).

Los biciclos tienen dos características interesantes, primero la función carboxílica estabiliza al compuesto debido a que al coordinarse aumenta la acidez del boro, que se compensa por donación de electrones del átomo de nitrógeno formando un ciclo muy estable y segundo, la presencia de dos grupos diferentes (un alcohol y otro carboxílico) que convierten a los átomos de boro y nitrógeno en centros estereogénicos.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Esquema 1.10. Reacción del ácido fenilborónico con los aminoácidos 2b (H_2ceph) y 2c (H_2cpse)²³.

En la literatura existen pocos ejemplos de moléculas que contienen estos átomos como centros estereogénicos debido a que normalmente tienen configuraciones lábiles que se invierten fácilmente a temperatura ambiente.

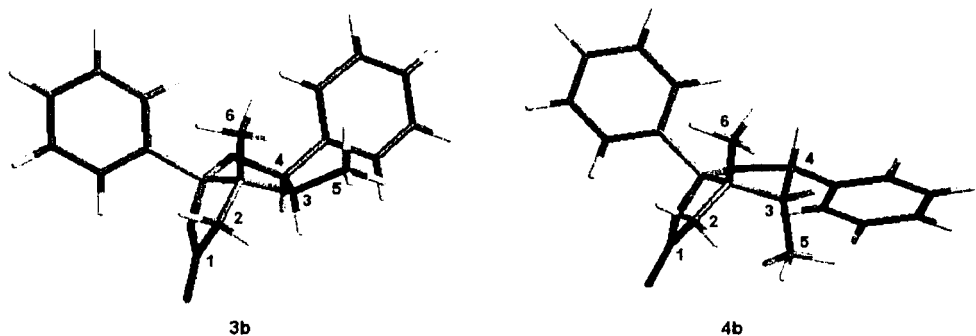
La formación de estructuras bicíclicas en estos compuestos se demostró por RMN de ^{11}B , en donde los valores de $\delta(^{11}\text{B})$ se encuentran en el intervalo correspondiente para átomos tetracoordinados ($\delta = +9, +12$ ppm), mientras el espectro de ^1H muestra que el metileno en posición α a la función carbonilo presenta un patrón de acoplamiento AB que se atribuye a una estructura rígida.

Debido a la presencia de dos centros quirales nuevos en los productos de la reacción, se esperaba obtener cuatro diastereómeros para cada uno de los aminoácidos H_2cpse y H_2ceph , solamente se observó un par de diastereómeros para cada aminoácido, debido a la preferencia por la fusión cis del anillo (esquema 1.10).

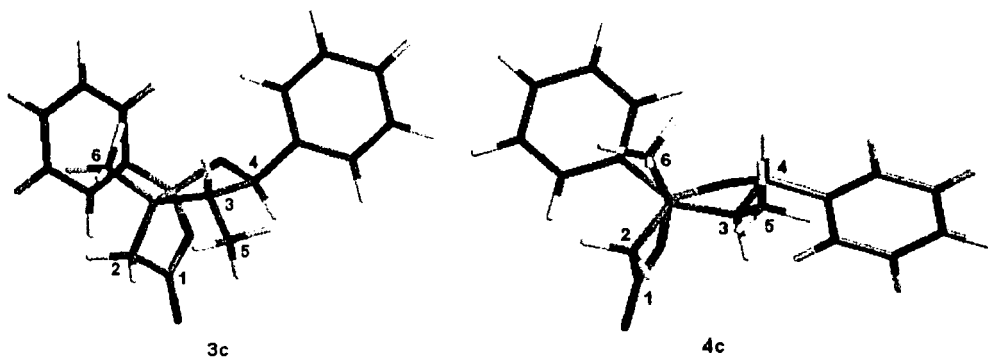
En los isómeros obtenidos la posición relativa de los grupos N-metilo y C-metilo varía, si se encuentran del mismo lado son *syn* y en lados opuestos *anti*²³.

Por medio de los datos de RMN de ^{13}C se observa que la señal correspondiente al C(2) está desplazada a menor frecuencia en los isómeros de **3c** y **4b** con respecto a **3b** y **4c**, esto se atribuye a un fuerte impedimento estérico del grupo C- CH_3 en la posición *endo* del sistema bicíclico.

El hecho de que en el isómero **3b** la señal del C(6) aparezca a frecuencias menores que para **3c** y en los isómeros **4b** y **4c** se presente lo contrario, se interpreta como un efecto estérico entre los metilos en los compuestos **3b** y **4c** que se encuentran en posición *syn* (esquemas 1.11 y 1.12).



Esquema 1.11. Diasterómeros obtenidos de la reacción del ligante **2b** (H₂ceph) y el ácido fenilborónico²³.



Esquema 1.12. Diasterómeros obtenidos de la reacción del ligante **2c** (H₂cpse) y el ácido fenilborónico²³.

La configuración de los isómeros se dedujo de los datos de RMN y en particular de un experimento del efecto nuclear Overhauser en donde se observa la transferencia de magnetización en el espacio entre los grupos N-CH₃ y C-CH₃.

Al irradiar el C-CH₃ se observa un incremento del 10 % en la señal del N-CH₃ en el compuesto **3b**, demostrando que para este compuesto los metilos se encuentran en posición *syn*²³.

Se logró establecer la configuración de los átomos de boro y nitrógeno quirales por medio de difracción de rayos-X del compuesto **3c**, se confirmaron las estructuras deducidas por RMN (figura 1.5)²⁴.

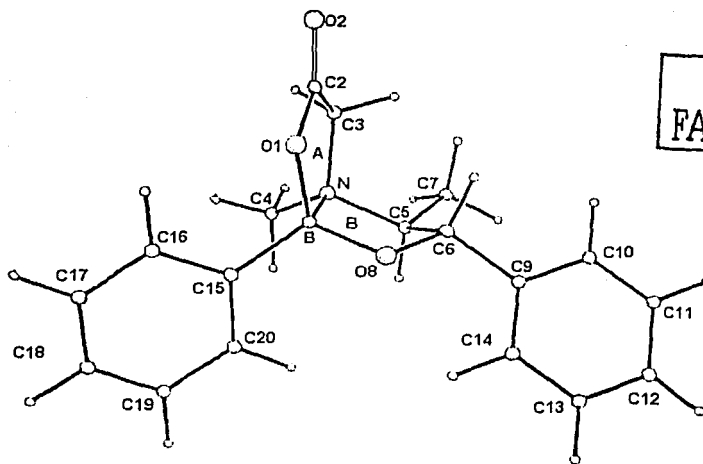


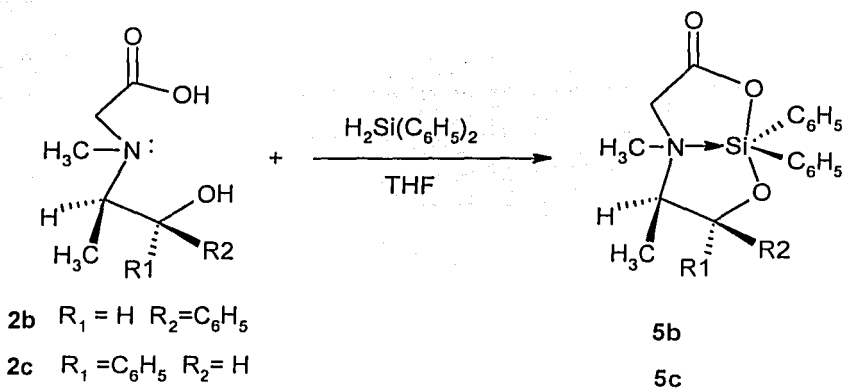
Figura 1.5. Estructura molecular del compuesto **3c**²⁴.

Se puede observar en la figura 1.5 que el anillo del carbonilo (A) es plano y el anillo de *pseudoefedrina* (B) se encuentra en forma de sobre. Los grupos B-Ar y N-CH₃ se encuentran eclipsados y la relación entre los grupos metilos es *trans* o *anti*.

En la actualidad existe gran interés en los compuestos bicíclicos de boro que presentan actividad citotóxica y recientemente se han empleado en la técnica conocida como terapia boro-neutrónica usada para el tratamiento de ciertos tumores cerebrales²⁵.

En 1991 se publicó la síntesis de dos nuevos compuestos de silicio pentacoordinado a partir de los aminoácidos **2b** y **2c** con difenilsilano²⁶ (esquema 1.13). Los datos de RMN de ²⁹Si para los compuestos **5b** ($\delta = -55.4$ ppm) y **5c**

($\delta = -57.4$ ppm) demuestran que existe coordinación intramolecular N \rightarrow Si, ésto debido a que los desplazamientos químicos de los compuestos obtenidos se encuentran en el intervalo de compuestos pentacoordinados de silicio, cuyo δ aparece entre -25.8 a -94.7 ppm. Esto origina que los átomos de nitrógeno y de silicio fijen su configuración convirtiéndose en centros estereogénicos.

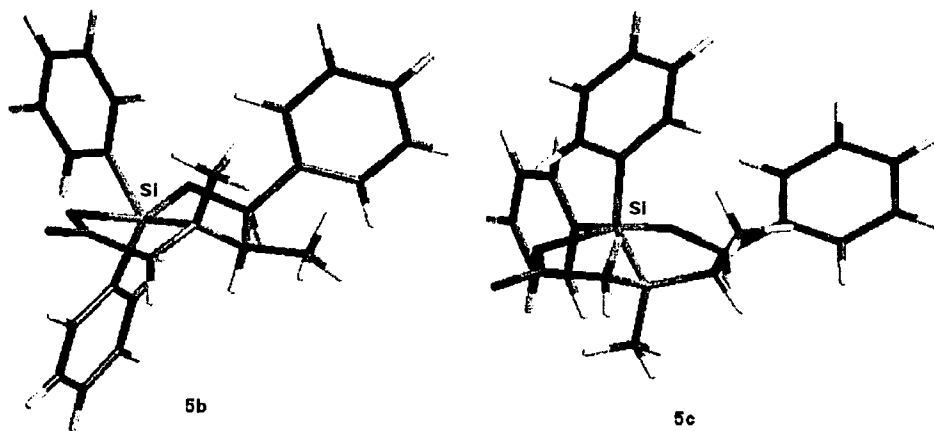


Esquema 1.13. Reacción de los aminoácidos **2b** y **2c** con difenilsilano²⁶.

La configuración del átomo de nitrógeno en **5b** y **5c** fue propuesta por comparación de los datos de RMN de ^{13}C con los compuestos de boro antes discutidos y se confirmó realizando los experimentos de RMN en dos dimensiones, empleando un experimento de transferencia de magnetización en el espacio NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)²⁶.

El experimento NOESY mostró que para el compuesto **5b** existe una transferencia de magnetización a través del espacio entre los grupos N-CH₃ y C-CH₃, lo que indica que se encuentran del mismo lado (relación *syn*). Con estos resultados se puede concluir que para el compuesto **5b** la configuración absoluta del átomo de nitrógeno es *R* y para el compuesto **5c** es *S* (esquema 1.14).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



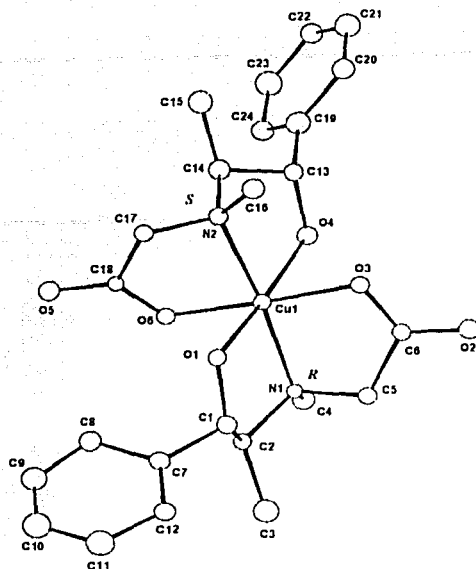
Esquema 1.14. Compuestos de silicio de los aminoácidos **2b** y **2c**²⁶.

En un trabajo previo, hicimos reaccionar el ligante N-metil-N-(1-(R)-fenil-2-(R)-metil-2-hidroxietil)-glicina (Hcpse) con cloruros, bromuros y acetatos de cobre(II) y cadmio(II)²⁷.

Se encontró que los contraiones determinaban el producto de la reacción, ya que con los halogenuros se obtienen compuestos en donde se coordina un solo ligante por ión metálico, en cambio cuando se partió de acetatos se coordinaron dos ligantes al metal central.

De un derivado de cobre se obtuvieron cristales $[\text{Cu}(\text{cpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ los cuales sirvieron para determinar la estructura por medio de difracción de rayos-X, el átomo metálico presentó una geometría octaédrica distorsionada (figura 1.6), con ambos ligantes coordinados en forma tridentada. El nitrógeno al coordinarse se convierte en un centro estereogénico, en uno de los ligantes el nitrógeno adquiere la configuración *S* y en el otro la *R*.

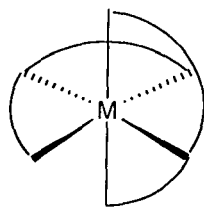
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



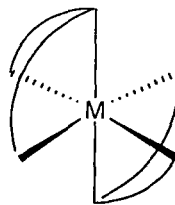
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.6. Estructura de rayos-X del complejo $[\text{Cu}(\text{cpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁷.

El estudio de la estereoquímica de los compuestos de coordinación octaédricos es importante, pues un ligante tridentado al coordinarse, puede dar lugar a isómeros faciales o meridionales²⁸, como se puede ver en el siguiente esquema. Además, los diferentes grupos funcionales coordinados al centro metálico, pueden encontrarse en posiciones *cis* o *trans* (esquema 1.15).



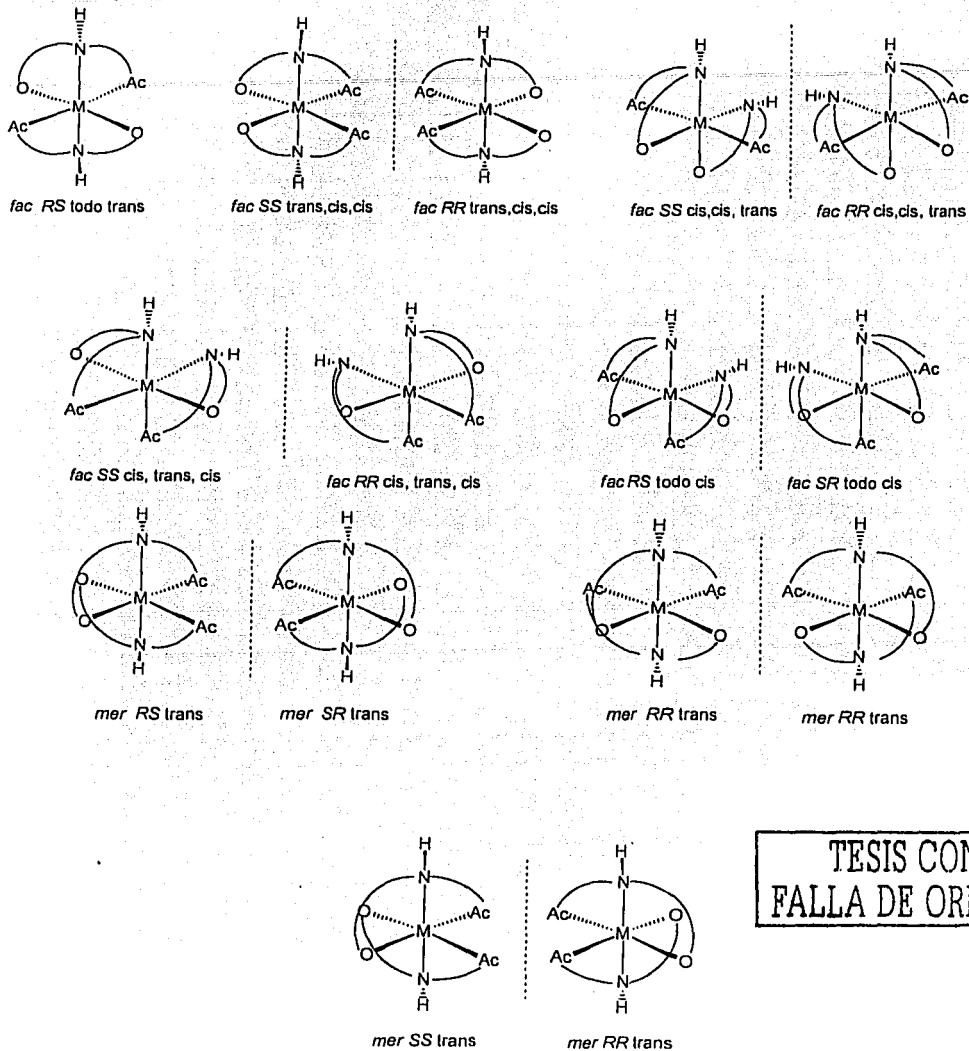
Isómero meridional



Isómero facial

Esquema 1.15. Isomería geométrica en compuestos octaédricos.

Lo anterior da por resultado 15 isómeros posibles, lo que se ejemplifica con el caso de los complejos de N-(fosfonometil)glicina o gliofosfato con cobalto²⁹ (esquema 1.16)



Esquema 1.16. Isómeros posibles para un compuesto de coordinación octaédrico²⁹.

De todos los isómeros posibles del compuesto $[\text{Cu}(\text{cpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ solamente se aisló un isómero, el *fac-RS* todo *trans*, por lo tanto la síntesis fue estereoselectiva.

Por otro lado, en el compuesto de cadmio $[\text{Cd}(\text{cpse})_2(\text{H}_2\text{O})]$ los ligantes se coordinan en forma tridentada, el cadmio presenta una geometría heptacoordinada de bipirámide pentagonal distorsionada (figura 1.7), existen en la literatura muy pocos ejemplos de esta geometría y para el cadmio, los pocos ejemplos conocidos, son poliméricos.³⁰⁻³²

En el compuesto uno de los ligantes se coordina en forma meridional y el otro facial, las distancias de enlace están entre 2.36 Å a 2.44 Å, que es el intervalo esperado para este tipo de compuestos, a excepción de la distancia Cd-O(4) de 2.534(6) Å que es más larga de lo esperado, lo cual se debe al impedimento estérico entre el anillo quelato que forman los átomos Cd-O(6)-C(13)-C(14)-N(2) con el fenilo de la otra molécula de Hcpse.

La séptima posición está ocupada por una molécula de agua que se encuentra a una distancia de enlace de 2.318(8) Å, como en el caso anterior se obtuvo un solo isómero y este es el *fac-mer RS*.

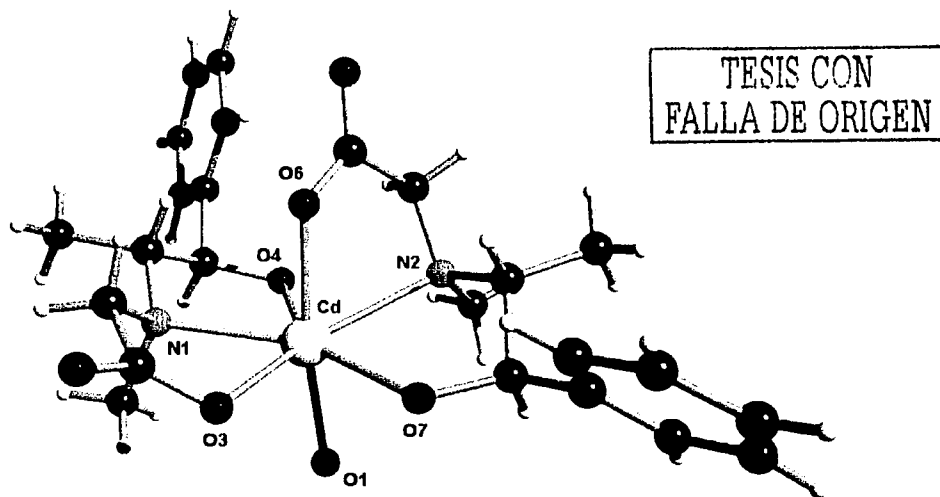


Figura 1.7. Compuesto heptacoordinado $[\text{Cd}(\text{cpse})_2(\text{H}_2\text{O})]^{27}$.

Al analizar la estructura de un segundo compuesto de cadmio [Cd(cpse)Cl(H₂O)] reportado por nuestro grupo de trabajo, se observa que un solo ligante se coordina al cadmio y la geometría alrededor del centro metálico es también de bipirámide pentagonal (figura 1.8).

A diferencia del compuesto en donde se coordinan dos ligantes, el segundo tiene una estructura polimérica, con el grupo carboxilato puenteadando a los átomos de cadmio. Todos los ligantes se coordinan en forma meridional y completan la esfera de coordinación una molécula de cloro y otra de agua. En este caso la configuración de todos los átomos de nitrógeno es *R*. La longitud de enlace más larga (2.500(10) Å) corresponde al enlace Cd-O(3A).

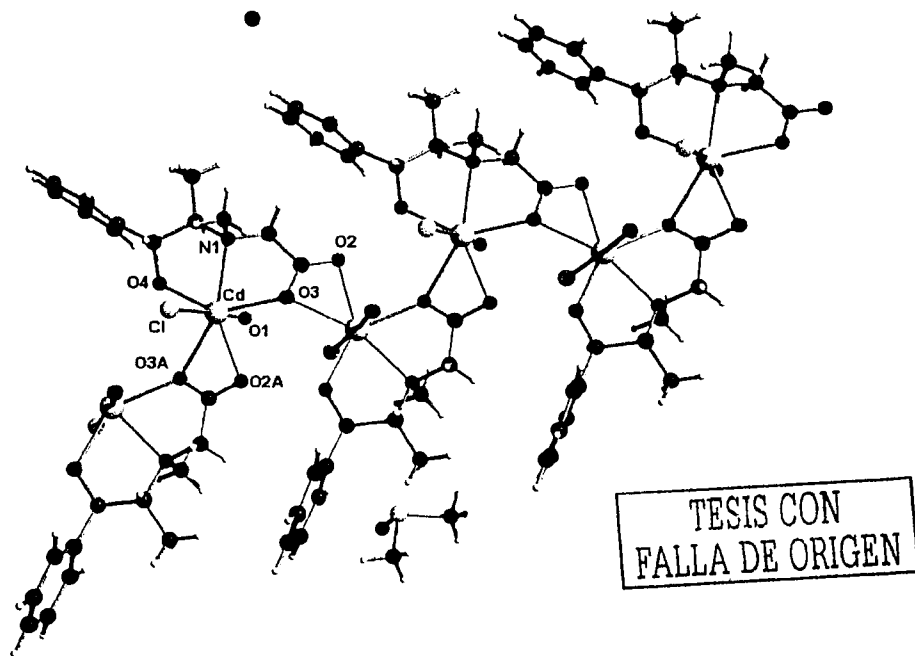


Figura 1.8. Compuesto heptacoordinado polimérico de [Cd (cpse)Cl(H₂O)]²⁷.

El uso de los ligantes ópticamente activos derivados de efedrina y *pseudoefedrina* (H₂ceph, y H₂cpse) para coordinar metales o elementos del grupo

principal ha demostrado que conduce a la obtención de compuestos muy diversos, en los cuales el átomo central se vuelve un centro estereogénico.

Lo más importante es que se han logrado obtener compuestos de coordinación de cobre y cadmio ópticamente puros, lo cual fue posible gracias a que se partió de ligantes ópticamente activos que condujeron a la obtención de un solo isómero.

1.3 Magnetismo Molecular³³.

Al introducir una sustancia dentro de un campo magnético externo (\vec{H}) se observa que el campo medido en el interior del cuerpo, llamado inducción magnética \vec{B} , es diferente del valor que tiene en el espacio libre y vale:

$$\vec{B} = \vec{H} + \Delta \vec{H}$$

Una posible visión de este fenómeno es suponer que el sólido crea un campo interno que se añade al externo. Esta variación del campo magnético se puede referir a una nueva magnitud, la magnetización \vec{M} , como:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

El estudio de la magnetización en función de las variables que la afectan nos lleva a la caracterización magnética del sólido. Una forma de ver la respuesta de una muestra al campo externo aplicado es relacionar ambos mediante la susceptibilidad magnética χ que, si el campo aplicado es estático (como es en nuestro caso), se define como:

$$\chi = \frac{\vec{H}}{\vec{M}}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de esta definición se observa que χ es una magnetización adimensional.

Existen diferentes magnitudes derivadas de la susceptibilidad magnética, pero la más habitual, que será utilizada de aquí en adelante, es la susceptibilidad molar que se define como:

$$\chi_M = \frac{\chi W_M}{\rho}$$

donde W_M es el peso molecular del producto y ρ es su densidad en g/cm^3 , de esta forma, las unidades de la susceptibilidad magnética molar son $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Aún siendo la magnitud más usual la susceptibilidad magnética, es a veces más útil medir la magnetización en función del campo aplicado, especialmente cuando los acoplamientos entre los metales son débiles.

1.3.1. Diamagnetismo y paramagnetismo.

Desde un punto de vista teórico, la susceptibilidad total que se mide (χ_{Med}) es suma de dos contribuciones: una diamagnética (χ_{Dia}) y otra paramagnética (χ_{Para}).

La contribución diamagnética χ_{Dia} existe sea cual fuere el número de electrones desapareados de la sustancia, es independiente de la temperatura y tiene siempre un valor negativo. El diamagnetismo de una sustancia se calcula como la suma de las contribuciones diamagnéticas de todos los átomos y enlaces existentes en la molécula:

$$\chi_{\text{Dia}} = \sum \chi_{\text{Ato}}^{\text{dia}} - \sum \chi_{\text{Enl}}^{\text{dia}}$$

en donde el primero y segundo término de la ecuación anterior se conocen como las constantes de Pascal que se encuentran en tablas³³, lo que facilita el cálculo del diamagnetismo para cualquier compuesto. Su orden de magnitud es de $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ unas cien veces inferior a la contribución paramagnética.

La contribución paramagnética χ_{Para} es positiva, depende de la temperatura y su naturaleza proviene del rompimiento de la simetría esférica de los átomos al aplicarse un campo magnético externo, para lo cual es necesario que existan capas electrónicas incompletas. Este es el valor que se obtiene experimentalmente después de restar la contribución diamagnética:

$$\chi_{\text{Para}} = \chi_{\text{Med}} - \chi_{\text{Dia}}$$

1.3.2. La ecuación de Van Vleck.

En 1932, Van Vleck propuso una expresión teórica general para la susceptibilidad considerando sistemas magnéticamente diluidos, utilizando la teoría de perturbaciones y expresando la energía de cualquier nivel E_n como serie de potencias (aunque considerando sólo hasta el término de segundo orden):

$$\chi_M = \frac{N_{\text{Av}} \sum_n [E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)}] \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad 1.1$$

en donde $E_n^{(0)}$ es la energía del nivel n en ausencia de campo y $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes Zeeman de primer y segundo orden respectivamente.

Teniendo en cuenta que el operador responsable del paramagnetismo es el Hamiltoniano Zeeman de primer orden y aplicando la estadística de Maxwell-Boltzmann a cada uno de los estados energéticos, se obtiene:

$$\chi_M = \frac{N_{\text{Av}} g^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_n S(S+1)(2S+1) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n (2S+1) \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad 1.2$$

en donde S es el espín total correspondiente a cada uno de los estados con energía $E_n^{(0)}$.

Esta es la ecuación general a partir de la cual se deduce la expresión de χ_M en función de la temperatura para los compuestos de coordinación trinucleares.

1.3.3. Paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP)

La ecuación anterior es aproximada pues no toma en cuenta ni la interacción espín-orbita, ni la mezcla de funciones de onda de estados excitados con la función de onda del estado fundamental.

En el caso del cobre(II), no existe interacción espín-orbita apreciable, pero sí una mezcla de funciones de onda que provoca la aparición de un paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP), su valor ($60 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ para el cobre) es muy pequeño comparado con el paramagnetismo global.

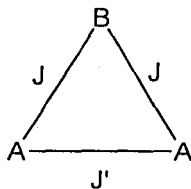
De esta manera el valor del paramagnetismo hallado experimentalmente se corrige restándole el TIP (designado como $N\alpha$):

$$\chi_{\text{Corr}} = \chi_{\text{Exp}} - N\alpha$$

Los datos experimentales de susceptibilidad para el compuesto trinuclear que presentaré más adelante ya se encuentran corregidos con el TIP. Estos valores serán los utilizados para obtener el mejor ajuste de los parámetros magnéticos mediante la ecuación correspondiente y que se ve a continuación.

1.3.4. Ecuación teórica para compuestos triméricos de cobre(II)

La estructura básica de un compuesto trimérico ABA es la siguiente:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde hay dos caminos de intercambio magnético A-B y otro A-A, los espines locales se expresan como S_{A1} , S_{A2} , ($S_{A1} = S_{A2} = S_A$) y S_B y los parámetros de interacción como J y J'. Por lo tanto el Hamiltoniano que describe el sistema es:

$$\mathcal{H} = -J(S_{A1} \cdot S_B + S_{A2} \cdot S_B) - J' S_{A1} \cdot S_{A2}$$

que se puede reescribir, suponiendo las interacciones isotrópicas, como:

$$\mathcal{H} = -J/2(S^2 - S_{A1}^2 - S_{A2}^2 - S_B^2) - ((J' - J)/2)(S'^2 - S_{A1}^2 - S_{A2}^2)$$

con $S' = S_{A1} + S_{A2}$ y $S = S' + S_B$.

Operando con este Hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger se obtiene la distribución energética de los estados de espín S , S' a partir de la expresión:

$$E(S, S') = -(J/2)(S(S + 1)) - ((J' - J)/2)(S'(S' + 1))$$

Para el caso de los trímeros homonucleares de cobre(II) simétricos, tipo AAA, se cumple que $J = J'$ y $S_{A1} = S_{A2} = S_B = 1/2$. Por lo tanto se obtiene la siguiente distribución de niveles energéticos:

$$E(S = 3/2, S' = 1) = -15/8 J$$

$$E(S = 1/2, S' = 1) = E(S = 1/2, S' = 0) = -3/8 J$$

Para saber el estado fundamental se requiere conocer el valor experimental del parámetro J . Si el valor de J es positivo, el estado fundamental es $S = 3/2$; mientras que si es negativo, el estado fundamental es $S = 1/2$.

Si se redefine el eje de energías tomando $E(S = 1/2) = 0$, se tiene que $E(S = 3/2) = -3J/2$ y sustituyendo en la ecuación de Van Vleck simplificada se obtiene 1.3.

$$\chi_M = \frac{N_{Av} g^2 \beta^2}{4kT} \frac{(1 + 5 \exp(3J/2kT))}{1 + \exp(3J/2kT)} \quad 1.3$$

En la práctica pueden existir otros efectos a tener en cuenta, a baja temperatura si existen interacciones intermoleculares entre centros magnéticos, se introduce en la ecuación el término zJ' , en donde z es el número de vecinos cercanos alrededor de la especie magnética en la red cristalina y J' es el parámetro de interacción entre los centros magnéticos, que puede ser positiva o negativa; por lo tanto la ecuación toma la forma

$$\chi_M = \frac{N_{Av} g^2 \beta^2}{4k(T - zJ')} \frac{(1 + 5 \exp(3J/2kT))}{1 + \exp(3J/2kT)} \quad 1.4$$

Esta ecuación será muy útil en el estudio del compuesto trinuclear triangular de cobre $[Cu_3(Hcpse)_3(H_2O)_3]9 \cdot H_2O$ obtenido en este trabajo que se presenta en el capítulo 5. Además las distancias cobre-cobre en dicho compuesto son muy similares al sistema trinuclear de cobre del sitio activo de la enzima ascorbato oxidasa, por lo que revisaré brevemente algunos de estos sistemas enzimáticos.

1.4 Oxidasas de cobre

El descubrimiento de centros multicobre en sistemas enzimáticos conocidas como "oxidasas azules" ha generado un gran interés en la síntesis de cúmulos de cobre y sus propiedades físicas y químicas. Entre este grupo de enzimas se encuentran la ceruloplasmina, lacasa y la ascorbato oxidasa³⁴⁻³⁸. Los átomos de cobre presentes en estas enzimas se clasifican en tres tipos de acuerdo a sus propiedades espectroscópicas: el tipo 1 o azul que tiene una banda de absorción muy intensa en la región del visible ($\epsilon > 3000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en 600 nm) y un espectro de RPE con $A_{||} < 95 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; el tipo 2 o normal y por último el tipo 3 que presenta una absorción muy intensa en la región del UV ($\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$) y no da señal de RPE debido a que consiste en dos átomos de cobre acoplados antiferromagnéticamente, figura 1.9.

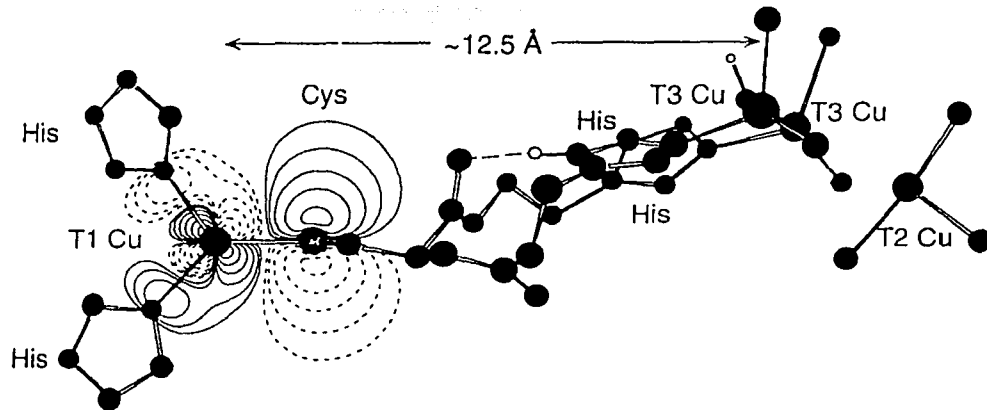
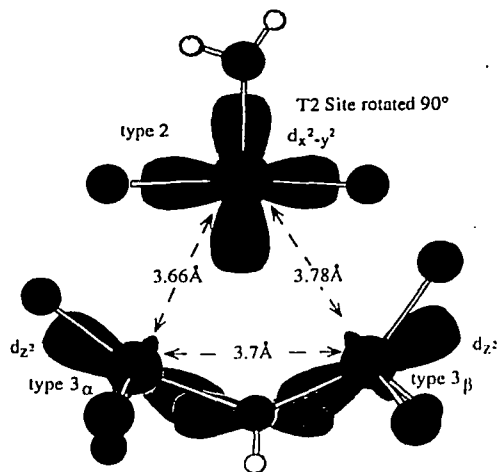


Figura 1.9. Estructura de rayos-X de la ascorbato oxidasa.

La estructura cristalina del cúmulo de cobre trinuclear de la enzima ascorbato oxidasa se observa en la figura 1.10³⁸⁻⁴².

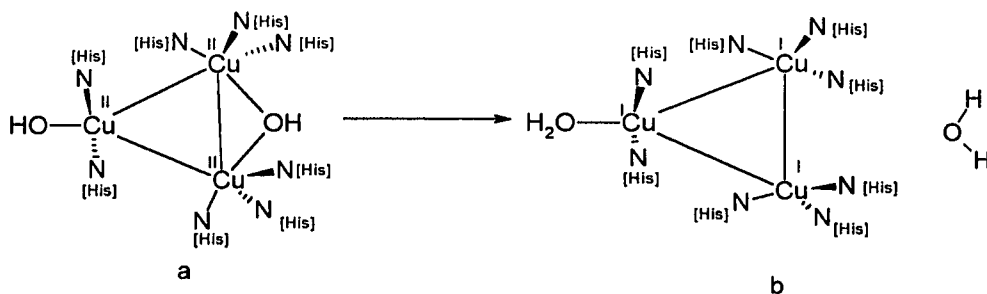


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.10. Centro trinuclear de cobre de la enzima ascorbato oxidasa.

Se puede observar que el centro activo de esta enzima está formado por un cobre tipo 2 y un dímero de cobre tipo 3, los tres átomos de cobre se encuentran separados a una distancia de $\sim 3.7 \text{ \AA}$, los átomos de cobre tipo 3 se encuentran unidos por un puente hidroxilo, lo que da como resultado un fuerte acoplamiento antiferromagnético (figura 1.10).

Como se puede observar en el esquema 1.17, el cobre tipo 2 se encuentra unido a dos moléculas de histidina y a una molécula de agua; los átomos de cobre tipo 3 se unen a tres moléculas de histidina y a un puente hidroxilo, el cual se desprende como una molécula de agua en la enzima reducida. Cuando la enzima pasa a la forma reducida se rompe el puente hidroxilo formando una molécula de agua, la distancia entre los átomos de cobre tipo 3 aumenta hasta 5.1 \AA .



Esquema 1.17. Sitio activo de la enzima ascorbato oxidasa, a) enzima oxidada, b) enzima reducida.

Además del interés que ha generado el diseño de compuestos que reproduzcan la estructura, propiedades o funciones de estos sistemas enzimáticos, es relevante el estudio magnetoquímico de sistemas trinucleares triangulares de cobre, debido a que ofrecen la oportunidad de producir modelos de intercambio magnético en sistemas más complicados que los sistemas binucleares extensamente estudiados⁴³.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

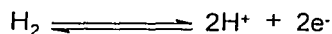
En este trabajo de tesis reporto un nuevo compuesto trinuclear de níquel obtenido de la reacción del ligante dpse-S con acetato de níquel (capítulo VI), el cual presenta una cavidad por debajo del plano de los átomos de níquel donde pueden interaccionar diferentes tipos de aniones, este sistema muestra una gran estabilidad y podría servir como modelo de hidrogenasas de níquel, por lo que a continuación doy algunos antecedentes relacionados.

1.5 Compuestos de níquel con relevancia biológica

La química de los metales de transición es muy rica en sus aplicaciones biológicas e industriales, en muchos casos los metales de transición están coordinados al azufre, ya sea a ligantes azufrados o bien a una gran variedad de grupos inorgánicos azufre-donadores⁴⁴.

Los sistemas metal-azufre tienen una gran relevancia en biología, ya que son los centros reactivos de sistemas enzimáticos, como la ferredoxina, plastocianina, los dedos de zinc, nitrogenasas, citocromo oxidasa, ureasa⁴⁵ e hidrogenasas⁴⁶.

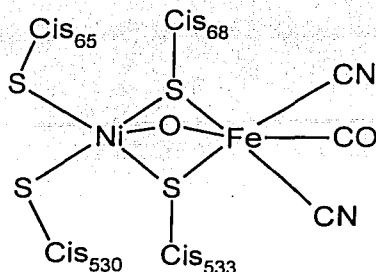
Entre este grupo de enzimas, las hidrogenasas catalizan la oxidación reversible de H₂ en el metabolismo de una gran variedad de microorganismos, esta reacción está acoplada con aceptores de electrones como el oxígeno, nitrato, sulfato, dióxido de carbono y fumarato⁴⁷⁻⁴⁹.



Las hidrogenasas se dividen en tres tipos dependiendo del centro metálico encontrado en el sitio activo: hidrogenasas [NiFe], hidrogenasas [NiFeSe] y las que solamente contienen hierro⁵⁰.

Algunos estudios de rayos-X han mostrado que el sitio activo [NiFe] aislado de las hidrogenasas de *Desulfovibrio gigas* y *Desulfovibrio vulgaris* contiene el fragmento heterodinuclear [(Cis-S)₂Ni(μ-S-Cis)₂Fe(CN)₂(CO)]^{47,48}, en donde el centro de níquel está unido a cuatro moléculas de cisteína, dos son terminales y

dos sirven de puente entre el átomo de níquel y un átomo de hierro (esquema 1.18).



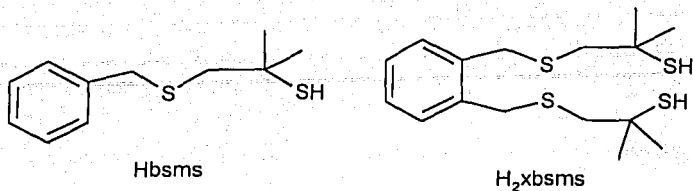
Esquema 1.18. Sitio activo heterometálico en hidrogenasas [Ni-Fe]

El hierro está unido a tres ligantes no proteínicos que pueden ser dos grupos ciano y uno carbonilo, además un cuarto ligante puente completa el sitio activo de la enzima, este puente ha sido asignado como un oxo-puente más cercano al níquel que al hierro (esquema 1.18). El átomo de níquel se encuentra en un ambiente de pirámide de base cuadrada distorsionada y el hierro en un ambiente octaédrico distorsionado. La distancia Ni-Fe es de 2.9 Å, pero al activarse la enzima se pierde el ligante oxo y la distancia Ni-Fe se contrae hasta 2.5 Å, es entonces cuando el níquel forma una especie cuadrada distorsionada.

Como resultado de la elucidación estructural del sitio activo [NiFe] de las hidrogenasas antes descritas, muchos de los trabajos para modelar la enzima se han centrado en la obtención de compuestos que incorporan centros mono- y binucleares de níquel unidos por grupos tiolato, tioéteres y aminas.

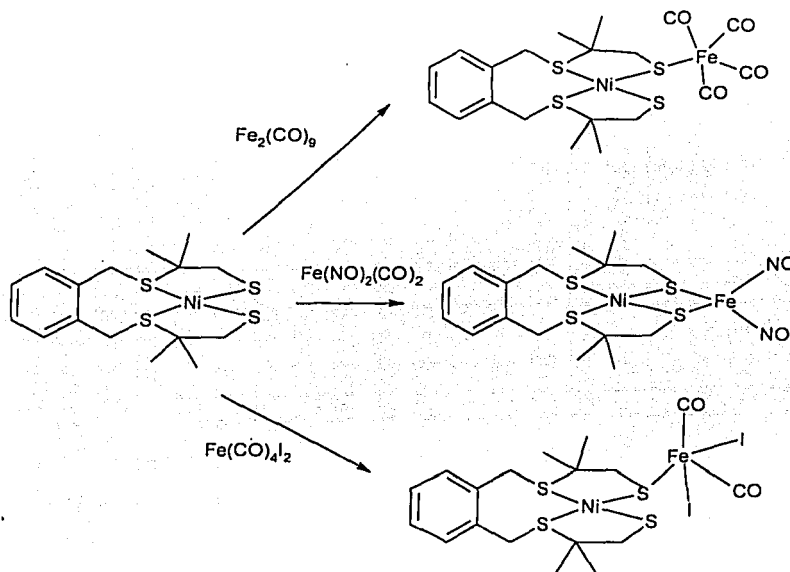
Algunos de estos modelos de hidrogenasas han sido preparados por Johanna Verhagen y colaboradores⁵¹, utilizando sistemas sencillos de níquel del tipo [NiS₄] y como ligantes el 4-mercapto-4-metil-1-fenil-2-tiopentano (Hbsms) y el α,α' -bis(3-mercapto-3-metil-1-tiabutil)-o-xileno (H₂xsms), esquema 1.19.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 1.19. Ligantes Hbsms H₂xbsms.

En estos compuestos de coordinación el átomo de níquel presenta una geometría cuadrada plana distorsionada. Los compuestos de níquel han servido a su vez como ligantes, pues se hicieron reaccionar con diferentes compuestos de hierro (esquema 1.20) para dar derivados bimetalícos.

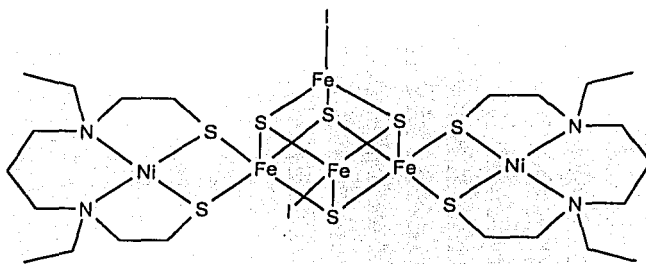


Esquema 1.20. Sistemas [Ni₄Fe] que podrían modelar el sistema enzimático de las hidrogenasas.

TEXTO CON
 FALLA DE ORIGEN

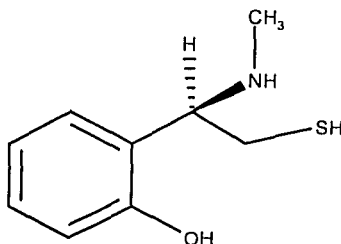
Estos compuestos bimetalicos incorporan un puente ditiolato entre el níquel y el hierro, además los grupos que completan la esfera de coordinación del átomo de hierro son carbonilos y grupos nitro.

En 1996 F. Osterloh y colaboradores⁵² reportaron la reacción de especies tiolato de níquel con el ligante *N,N'*-dietil-*N,N'*-bis(mercaptoetil)-1,3-propanodiamina (L) y un cúmulo de hierro en donde las distancias entre Ni-Fe unidos por el puente tiolato es de 2.827(1) Å, e incorpora cuatro puentes tiolato, esquema 1.21.



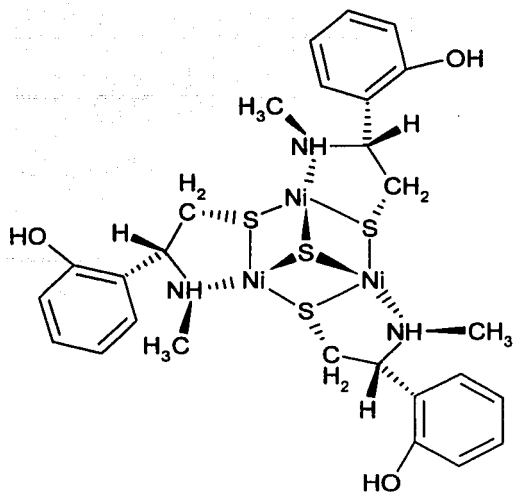
Esquema 1.21. Estructura del $[\text{Ni}(\text{L})(\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_2)(\text{L})\text{Ni}]$.

En 1988 Seidél y colaboradores, reportaron un nuevo tipo de compuesto que podría servir como modelo de hidrogenasas, además de que es el primer cúmulo de níquel del tipo $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$ con el ligante 2-[(mercapto-1-metilamino)etil]fenol⁵³ esquema 1.22, el cual combina la coordinación de tres átomos de níquel mediante un puente μ_3 -sulfuro, tres grupos μ_2 -tiolato y tres aminas secundarias (esquema 1.23)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.22. 2-[(mercapto-1-metilamino)etil]fenol (rac1)



Esquema 1.23. Compuesto trinuclear de níquel con el ligante rac1, en el que se muestran los diferentes enlaces del azufre con centro metálico.

Los tres átomos de níquel forman un cono, unidos a un átomo de azufre que se encuentra en el ápice; los átomos de níquel se encuentran coordinados en un plano casi perfecto pues la desviación de éste con respecto a los átomos N y S es de apenas 0.16 Å (figura 1.11).

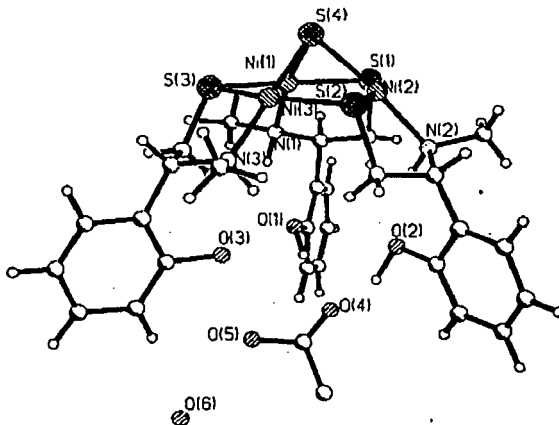


Figura 1.11. Estructura de rayos-X del compuesto trinuclear de níquel con el ligante rac1⁵³.

Las longitudes de enlace alrededor del centro metálico son Ni(1)-S(1) 2.171(4) Å, Ni(1)-S(3) 2.219(4)Å, Ni(2)-S(1) 2.232(4) Å, Ni(2)-S(2) 2.170(4) Å, Ni(3)-S(2) 2.209(4) Å, Ni(3)-S(3) 2.168(4) Å, las distancias entre los átomos de níquel y el azufre μ_3 -sulfuro se encuentran en el intervalo de 2.17 Å. Esta estructura está estabilizada con puentes de hidrógeno entre los grupos N-H y los oxígenos fenólicos, con distancias promedio de 2.03 Å, también se observa que los grupos fenólicos forman una cavidad en donde podrían llevarse a cabo interacciones con sustratos aniónicos. Es importante mencionar que este compuesto no es enantiomericamente puro, los autores recomiendan utilizar ligantes que den por resultado cúmulos enantiomericamente puros para probar si de esa manera se pueden llevar a cabo interacciones enantioselectivas en la cavidad.

El ácido (1*R*, 2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (dpse-S) es ópticamente activo y contiene átomos de azufre y nitrógeno que son sitios de coordinación, este ligante es derivado de la efedrina que tiene actividad biológica y se ha elegido para llevar a cabo las reacciones con acetatos de níquel, con la finalidad de obtener nuevos sistemas que pudieran funcionar como modelos enzimáticos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía.

- 1.- J. E. F Reynold, A. B. Prasad (editores), *Martindale The Extra Pharmacopia*, 28th ed. The Pharmaceutical Press, London, **11**, (1982), 25.
- 2.- R. D. Gillard, R. Wootton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, (1971), 2185.
- 3.- R. H. Abu-Eittah, A. A. Razik, Z. Mobarak, L. T. Kamel, *Polyhedron*, **12**, (1993), 2027.
- 4.- M. Larcheveque, E. Ignatova, T Cuvigny, *Tetrahedron Lett.* **No.40**, (1978), 3961.
- 5.- S. Abramson, N. Bellocq, M. Laspéras, *Topics in Catalysis*, **13**, (2000), 339.
- 6.- Y. Ohgo, S. Takeuchi, Y. Natori, S. Yoshimura, *Chem. Lett.* (1974), 33.

- 7.- S. Bhaduri, G. K. Lahiri, P. Munshi, *J. Organomet. Chem.* **606**, (2000), 151.
- 8.- E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **37**, (1998), 1986.
- 9.- E.G. Mamedov, *Russian J. Org. Chem.* **38**, (2002), 15.
- 10.- A. Cruz, A. Vazquez-Badillo, I. Ramos-García, R. Contreras, *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, (2001), 711.
- 11.- F. Santiesteban, C. Grimaldo, R. Contreras, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* (1983), 1486.
- 12.- M. A. Paz, F. Santiesteban, R. Contreras, *Mag. Res. Chem.* **23**, (1985), 428.
- 13.- N. Oguni, T. Omi, *Tetrahedron Lett.* **25**, (1984), 2823.
- 14.- N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **30**, (1989), 5551.
- 15.- C. J. Hawkin and J. A. Palmer, *Aust. J. Chem.* **13**, (1978), 1689.
- 16.- Y. Ohgo, S. Takeuchi, Y. Natori, J. Yoshimura, *Chem. Lett.*, (1974), 33.
- 17.- C. Thorey, F. Henin, J. Muzart, *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, (1996), 975.
- 18.- K. Everaere, J. F. Carpentier, A. Mortreux, M. Bulliard, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, (1998), 2971.
- 19.- Y. Amano, K. Osaki, T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, (1964), 1363.
- 20.- J. A. Bertrand, E. Fujita, D.G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* **19**, (1980), 2022.
- 21.- R. D. Gillard, H. M. Irving, *Chem. Rev.* **65**, (1965), 603.
- 22.- N. Farfán, L. Cuellar, J. M. Aceves, R. Contreras, *J. Syn. Org. Chem.* **10**, (1987), 927.
- 23.- T. Mancilla, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **321**, (1987), 191.
- 24.- N. Farfán, T. Mancilla, P. Castillo, G. Uribe, L. Carrillo, P. Joseph-Nathan, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **381**, (1990), 1.
- 25.- C. A. Perks, A. J. Mill, G. Constantine, K. J. Harrison, *British, J. Radiol.* **61**, (1988), 1115.
26. P. Carretero Cordero, *Nuevos compuestos de silicio Pentacoordinado y quirales*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Veracruzana, (1991).
- 27.- H. C. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, S. Bernés, N. Farfán-García, H. Höpfl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997), 3415.

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 28.- J. Ribas-Gisper, *Química de Coordinación* Ed. Universitat de Barcelona, (2000), Barcelona, España.
- 29.- D. Heineke, S. J. Franklin, K.N. Raymond, *Inorg. Chem.* **33**, (1994), 2413.
- 30.- M.L. Post, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974), 1922.
- 31.- M. Fujita, Y.J. Kwon, M. Miyazawa, K. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1977.
- 32.- K. H. Chung, E. Hong, Y. Do, C. H. Moon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996), 3363.
- 33.- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers Inc, London (1993).
- 34.- E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.* **92**, (1992), 521.
- 35.- I. Solomon, U. M. Sundaran, T. E. Machokin, *Chem. Rev.* **96**, (1996), 2563.
- 36.- R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **96**, (1996), 2239.
- 37.- W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **35**, (1996), 43.
- 38.- D. E. Fenton, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993), 1349.396.- A. Messerschmidt, A. Rossi, R. Ladenstei, R. Huber, M. Bolognesi, G. Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.* **206**, (1989), 513.
- 40.- A. Messerschmidt, R. Ladenstei, R. Huber, M. Bolognesi, L. Avigliano, R. Petruzzelli, A. Rossi, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.* **224**, (1992), 179.
- 41.- A. Messerschmidt, H. Luecke, R. Huber, *J. Mol. Biol.* **230**, (1993), 997.
- 42.- A. Messerschmidt, in K. D. Karlin, Z. Tyeklar (eds.), *Bioinorganic Chemistry of copper*, Chapman and Hall, New York, (1993), 471.
- 43.- a) K. D. Karlin, Q. Gan, A. Farooq, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **29**, (1990), 2551. b) P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, C. Butzlaff, E. Bill, A. X. Trautwein, U. Flörke, H. Haupt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 321. c) H. Adams, N. A. Bailey, M. Dwyer, D. Fenton, P. Hellier, P. Hempstead, J. Latour, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993), 1207. d) S. Meenakumari, S. Tiwary and A. R. Chakvaraty, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 2085. e) P. Fleischhauer, S. Gehring, C. Saal, W. Haase, Z. Tomkowicz, C. Zanchini, D. Gatteschi, D. Davidov, A. L. Barra, *J. Magnet. Magnetic Materials.*, **159**, (1996), 166. f) A. Escuer, R. Vicente, E. Peñalba, X. Solans, M. Font-Badía, *Inorg. Chem.*, **35**, (1996), 248. g) L. Spiccia, B. Graham, M. Hearn, G. Lazarev, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. Tiekink, *J. Chem.*

- Soc. Dalton Trans.* (1997), 4089. h) J. Padilla, D. Gatteschi, P. Chaudhuri, *Inorgánica Chimica acta*, **260**, (1997), 217. i) E. Monzani, L. Casella, G. Zoppellaro, M. Gullotti, R. Pagliarin, R. P. Bonomo, G. Tabbi, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta*, **282**, (1998), 180. j) S. Ferrer, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M. B. Cingi, M. Lanfranchi, A. M. Lanfredi, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **39**, (2000), 1859.
- 44.- E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*, Ed. ACS symposium series 653, USA. 1996.
- 45- S. Benini, W. Rypniewski, K. Wilson, S. Miletta, S. Ciurli, S. Mangani, *Structure*, **7**, (1999), 205.
- 46.- P. C. Wilkins, R. G. Wilkins., *Inorganic Chemistry in Biology.*, Oxford Chemistry Primers, (UK) 1997.
- 47.- A. Volbeda, M. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. Fontecilla-Camps, *Nature*, **373**, (1995), 580.
- 48.- A. Marr, D. Spencer, M. Schröder, *Coordination. Chem. Rev.*, **219**, 2001, 1055.
- 49.- P. M. Vignais, B. Billoud and J. Meyer, *FEMS Microbiol. Rev.* **25**, (2001), 455.
- 50.- Y. Nicolet, C. Caravazza and J. C. Fontecilla-Camps, *J. Inorg. Biochem.* **91**, (2002), 1.
- 51.- J. A. W. Verhagen, D. D. Ellis, M. Lutz, A. L. Speak, E. Bouwman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002), 1275-1280.
52. - F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1996), 777.
- 53- A. Berkessel, J. W. Bats, M. Hüber, W. Haase, T. Neumann, L. Seidel, *Chem. Ber.* **128**, (1995), 125.

CAPÍTULO II.

OBJETIVOS.

Los resultados anteriores mostraron que la coordinación de los ligantes H₂cpse, H₂ceph y dpse-S, no estaba explorada convenientemente y que faltaba preparar y analizar derivados de otros metales, la complejidad de los ligantes garantizaba una investigación interesante ya que podrían conducir a la obtención de compuestos de coordinación ópticamente puros, así como de las posibles interacciones intra- e intermoleculares que puedan presentar dichos compuestos.

Por lo tanto se hizo un primer planteamiento, investigar las reacciones de los ligantes N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-N-metil glicina (H₂cpse) y N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)feniletíl]-N-metil glicina (H₂ceph) y el ácido (1*R*,2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (dpse-S) con las sales metálicas (acetatos) de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II). Se propusieron los siguientes puntos:

- Síntesis de compuestos de Cu(II), Co(II) y Ni(II), con aminoalcoholes y ácidos aminotiosulfónicos ópticamente activos.
- Caracterización de la estructura de los compuestos obtenidos por técnicas analíticas y espectroscópicas: IR, UV-Vis, RMN y difracción de rayos-X.
- Análisis de la influencia de la estereoquímica de los ligantes en la formación de los compuestos de coordinación.
- Estudio de la estereoquímica de los compuestos de coordinación.

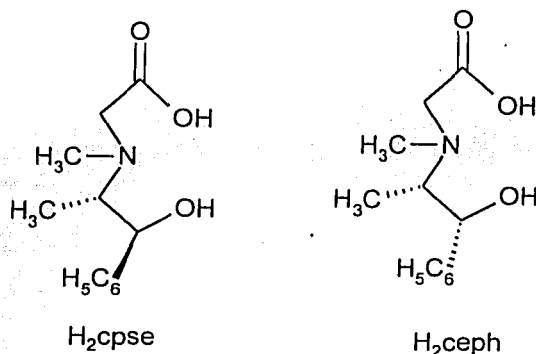
Conforme avanzó la investigación del trabajo de tesis se llegó a un descubrimiento importante, la obtención de compuestos polinucleares por lo que se investigaron sus propiedades magnéticas.

CAPITULO III.

Caracterización de los Ligantes.

3.1 Datos espectroscópicos de los ligantes H₂cpse y H₂ceph.

Los ligantes ópticamente puros N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-N-metil glicina (H₂cpse), y N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)-feniletíl]-N-metil glicina (H₂ceph) (esquema 3.1), con los cuales se llevó a cabo este trabajo de investigación, se prepararon de acuerdo a la literatura, el método de síntesis se reporta en la parte experimental¹.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esquema 3.1. N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-N-metil glicina (H₂cpse) y N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)-feniletíl]-N-metil glicina (H₂ceph).

Ambos ligantes son polvos muy finos ligeramente amarillentos y en apariencia muy similares, son muy solubles en disolventes polares como agua, etanol y metanol; sin embargo, el H₂cpse tiene un punto de fusión de 151-152 °C y una rotación óptica de $[\alpha]_D = +70.74^\circ$ (c = 14.7/10mL, H₂O, b = 1dm), mientras que el ligante H₂ceph funde en un intervalo mayor (181-182 °C) y su rotación óptica es de $[\alpha]_D = -15.28^\circ$ (c = 15.7/10mL, H₂O, b = 1dm).

Los ligantes se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas: espectroscopía de IR, reflectancia difusa y análisis elemental. Los espectros de IR de ambos ligantes se presentan en las figuras 3.1 y 3.2.

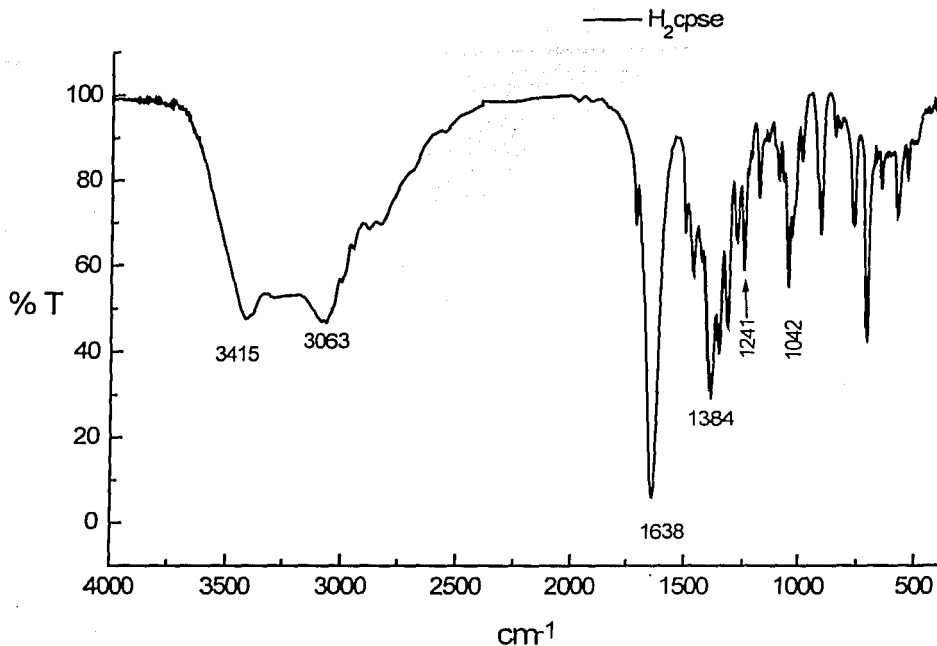


Figura 3.1. Espectro de IR medio del ligante H₂cpse.

En este ligante se asignaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales -COOH y -OH, los cuales se consideran como las más importantes^{2,3,4} en este trabajo, las asignaciones se resumen en la tabla 3.1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.1. Asignación de las bandas de absorción en el IR medio para el ligante H₂cpse.

Banda.	Número de Onda.
$\nu(\text{-OH})_{\text{st}}$ alcohol	3415 cm ⁻¹ (ancha)
$\nu(\text{-OH})_{\text{st}}$ carboxilo	3063 cm ⁻¹ (ancha)
$\nu_{\text{as}}(\text{-COO})_{\text{st}}$	1638 cm ⁻¹
$\nu_{\text{s}}(\text{-COO})_{\text{st}}$	1384 cm ⁻¹
$\delta(\text{O-H})$	1241 cm ⁻¹
$\nu(\text{C-OH})_{\text{st}}$	1042 cm

Lo mismo se llevó a cabo para el ligante H₂ceph (tabla 3.2), se puede observar que la diferencia entre los espectros de los dos ligantes se debe a su diferente configuración.

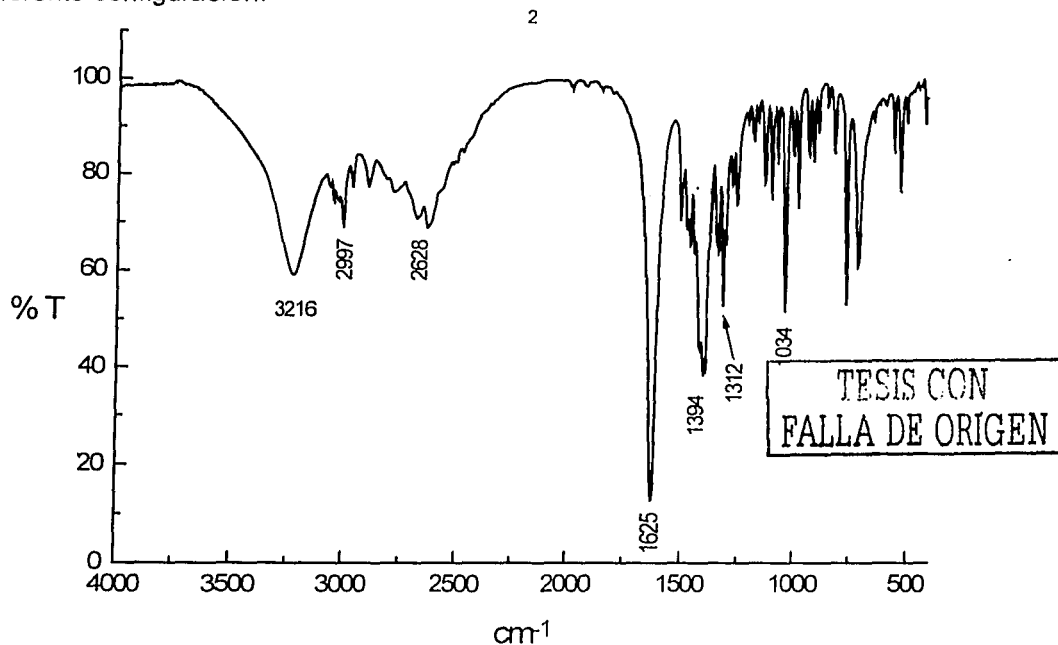
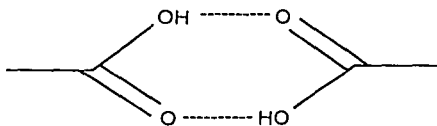


Figura 3.2. Espectro de IR medio del ligante H₂ceph.

Tabla 3.2 Asignación de las bandas de absorción en el IR medio para el ligante H₂ceph.

Banda.	Número de Onda.
$\nu(-OH)_{st}$	3216 cm ⁻¹ (ancha)
$\nu(CH)_{st}$ aromático	2997 cm ⁻¹
$\nu(CH_2, CH_3)_{st}$	2628 cm ⁻¹
$\nu_{as}(-COO')_{st}$	1625 cm ⁻¹
$\nu_s(-COO')_{st}$	1394 cm ⁻¹
$\delta(O-H)$	1312 cm ⁻¹
$\nu(C-OH)_{st}$	1034 cm ⁻¹

En ambos ligantes se observó como la banda debida al grupo carboxilo se desdobló en $\nu_{as}(-CO_2')_{st}$ y $\nu_s(-CO_2')_{st}$, este comportamiento se ha observado cuando se presenta una fuerte asociación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre los grupos carboxilo de moléculas vecinas⁵ (esquema 3.2).



Esquema 3.2. Asociación intermolecular de los ligantes H₂cpse y H₂ceph.

Los espectros electrónicos (reflectancia difusa) de ambos compuestos presentaron una banda centrada en 25985 cm⁻¹, la cual se debe a transferencias de carga asignadas a transiciones $\pi \leftarrow \pi^*$ debidas al anillo aromático y al grupo carboxilo (figura 3.3).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

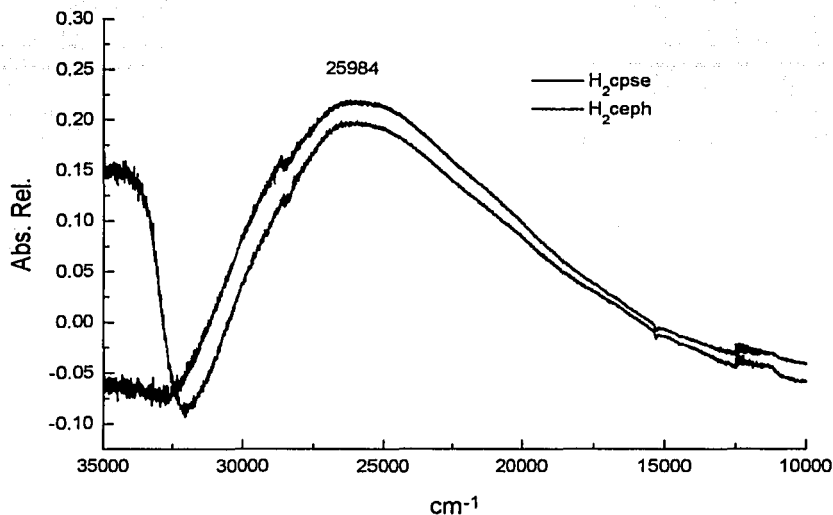
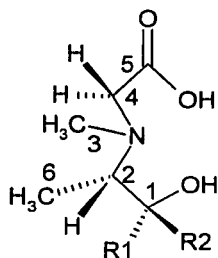


Figura 3.3. Espectro electrónico (reflectancia difusa) de los ligantes H_2cpse y H_2ceph .

La RMN de 1H y ^{13}C para estos ligantes aminoalcohol-glicinas, se asignó de acuerdo a la literatura^{2,3,6}, y con la siguiente numeración de los átomos de carbono (esquema 3.3)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

H_2cpse $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$

H_2ceph $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$

Esquema 3.3. Numeración de los átomos de carbono para los ligantes H_2cpse y H_2eph .

En la siguiente tabla (3.3) se presentan condensados los datos de RMN de ^1H y ^{13}C de los dos ligantes, los desplazamientos químicos están dados en ppm y el disolvente usado fue DMSO- d_6 .

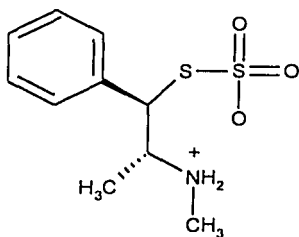
Tabla 3.3. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C de H_2cpse y H_2ceph .

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	fenilo
H_2cpse	4.57(d) J = 4.55 Hz	3.19(m)	2.64(s)	H_a 3.52, H_b 3.35 $J_{AB} = 14$ Hz		0.84(d) J = 6 Hz	7.46(m)
H_2ceph	5.20(d) J = 2 Hz	3.15(m)	2.73(s)	H_a 3.65, H_b 3.35 $J_{AB} = 16$ Hz		1.0 (d) J = 6Hz	7.45 (m)
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	fenilo
H_2cpse	77.22	65.18	36.90	56.13	167.19	9.49	i = 141.4 m = 128.4 p = 128.2 o = 127.4
H_2ceph	71.7	63.1	40.9	57.5	169.3	10.6	i = 141.3 m = 129.5 p = 128.8 o = 126.7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2. Caracterización del ligante dpse-S.

Caracterización espectroscópica del ligante dpse-S (ácido (1*R*,2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano), esquema 3.4.



Esquema 3.4. ácido (1*R*,2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (dpse-S)

Este ligante se sintetiza a partir de la amina (1*S*,2*R*) efedrina. El rendimiento de esta reacción varía entre el 75-87 %, tiene un p.f de 180-182 °C y una rotación óptica de $[\alpha]^{19} = -146.3^\circ$ ($c = 0.5$, H₂O). El espectro de IR del ligante dpse-S se observa en la figura 3.4.

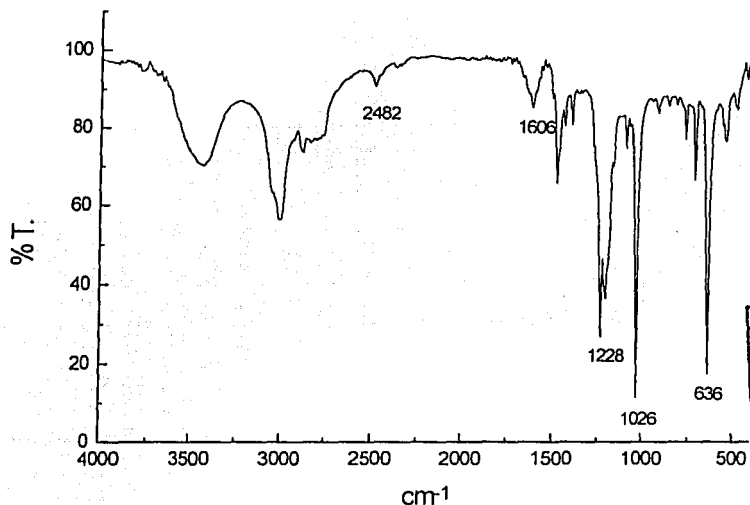


Figura 3.4. Espectro de IR del ligante dpse-S.

Se aprecia la aparición de una banda muy intensa en 1026 cm^{-1} que se asigna a la vibración ν_{sim} (RO-SO_3^-) y también se observa la banda correspondiente a ν_{as} (RO-SO_3^-) en 1228 cm^{-1} . La banda que se encuentra en 1200 cm^{-1} se puede deber a la vibración del grupo NH_2^+ . Se asignaron las bandas del grupo aromático en $3006(\text{C-H})$, $1606(\text{C=C})$ y 636 cm^{-1} (esqueleto), estas son las bandas más representativas, que indican que la reacción se llevó a cabo satisfactoriamente.

El espectro de RMN de ^1H del dpse-S en DMSO-d_6 se muestra en la figura 3.5.

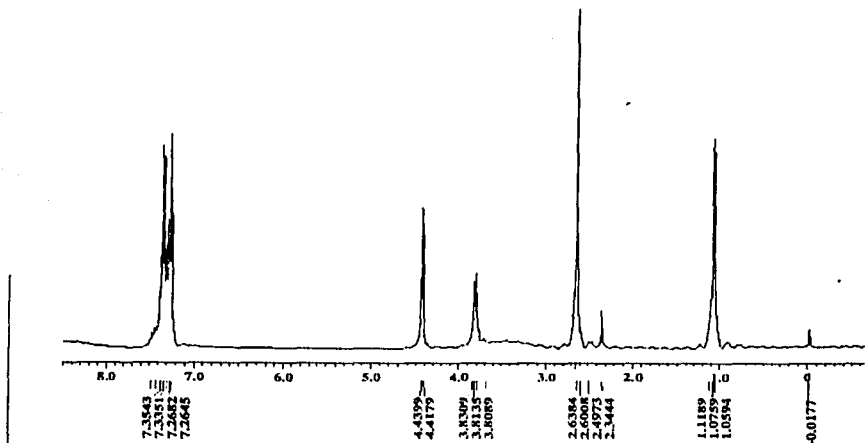


Figura 3.5. Espectro de RMN ^1H del dpse-S.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.4. Asignación de las señales en ^1H para dpse-S.

Compuesto	H1	H2	H4	N-CH ₃	C ₆ H ₅
dpse-S.	1.06(d) J = 6.5 Hz	3.81(m)	4.42(d) J = 8.7 Hz	2.34	7.26-7.35

En la figura 3.6 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C en DMSO-d_6 del ligante dpse-S.

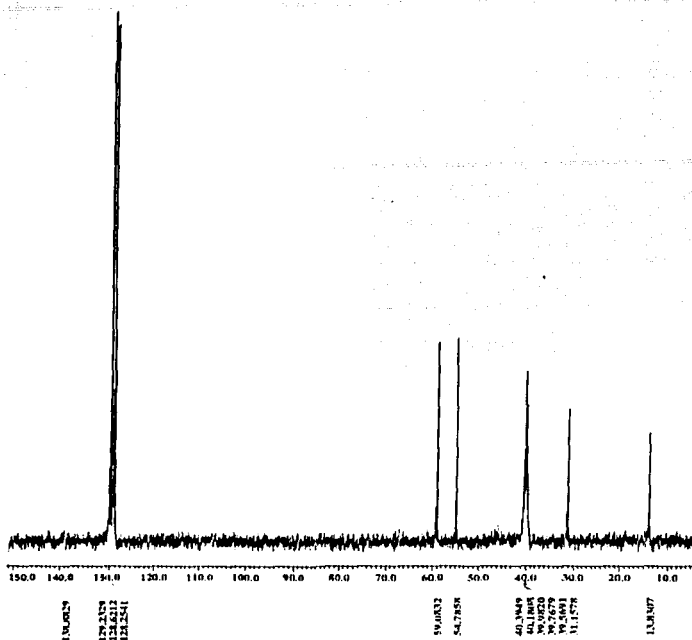
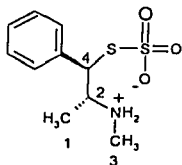


Figura 3.6. Espectro de RMN ^{13}C del dpse-S.

Tabla 3.5. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN ^{13}C del dpse-S.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

compuesto	C1	C2	C3	C4	Aromáticos
dpse-S	13.9	59.0	31.1	54.7	$C_1=138.8$ $C_o=128.6$ $C_m=129.2$ $C_p=128.2$

Bibliografía:

- 1- N. Farfán, L. Cuéllar, J.M Aceves, R. Contreras, *Synthesis*, (1987), 927.
- 2.- H. W. Dudley, M. A. I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 3a. ed. Mc.Graw Hill Book Company (UK) (1980).
- 3.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. 1a Edición, Alhambra, España (1980).
- 4.- L. N. Alper, W. E. Keiser, H. A. Szymanski, *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, A Plenum/Rosett Editon.
- 5.- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fourth Edition a Wiley-Interscience Publication (1986).
- 6.- C. J. Pourchert. *The Library of NMR Spectra*. Edition II, Aldrich Chemical Company Inc. (1983) USA.

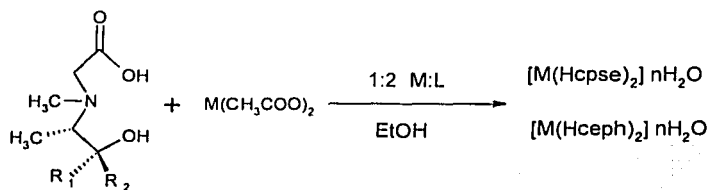
CAPITULO IV.

Compuestos de Coordinación Mononucleares de los Ligantes H₂cpse y H₂ceph

A continuación se describen los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los ligantes H₂cpse y H₂ceph, estos derivados de *pseudoefedrina* y *efedrina* tienen como única diferencia la configuración del carbono base del fenilo.

En H₂cpse la configuración del carbono-1 es *S* el ligante es *treo*, para el otro ligante la configuración es *R* es *eritro*. Esta diferencia podría ser fundamental en el tipo de compuestos de coordinación que se obtengan, ya que al ser los ligantes H₂cpse y H₂ceph ópticamente puros podrían conducir a síntesis estereoespecíficas y a compuestos de coordinación con nuevas propiedades químicas.

El método general de síntesis se presenta en el esquema 4.1, en el capítulo VIII, que corresponde a la parte experimental, se detalla la síntesis.



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

H₂cpse R₁= H, R₂= C₆H₅

H₂ceph R₁= C₆H₅, R₂= H

Esquema 4.1. Método general de síntesis de los compuestos mononucleares de H₂cpse y H₂ceph.

En las siguientes secciones se discutirán los diferentes compuestos de coordinación obtenidos, agrupándolos por átomo metálico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1. Compuestos $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Se obtuvieron los compuestos de coordinación de cobre(II) a partir de los ligantes H_2cpse y H_2ceph en metanol. El compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ presenta un color azul celeste y posee una rotación óptica de $[\alpha]_D = -67.72^\circ$ ($c = 15.8/10$ mL, metanol, $b = 1$ dm), en cambio el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ es de color azul violeta y tiene una rotación óptica de $[\alpha]_D = -204.40^\circ$ ($c = 15.9/10$ mL, metanol, $b = 1$ dm), esta diferencia será discutida en un apartado posterior.

En el espectro de IR (figura 4.1) del $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, se puede observar que las bandas que aparecen alrededor de 3000 cm^{-1} no cambian significativamente con respecto al espectro del ligante; sin embargo se definen pequeños picos en 2979 cm^{-1} que se deben a vibraciones C-H_{st} del anillo aromático.

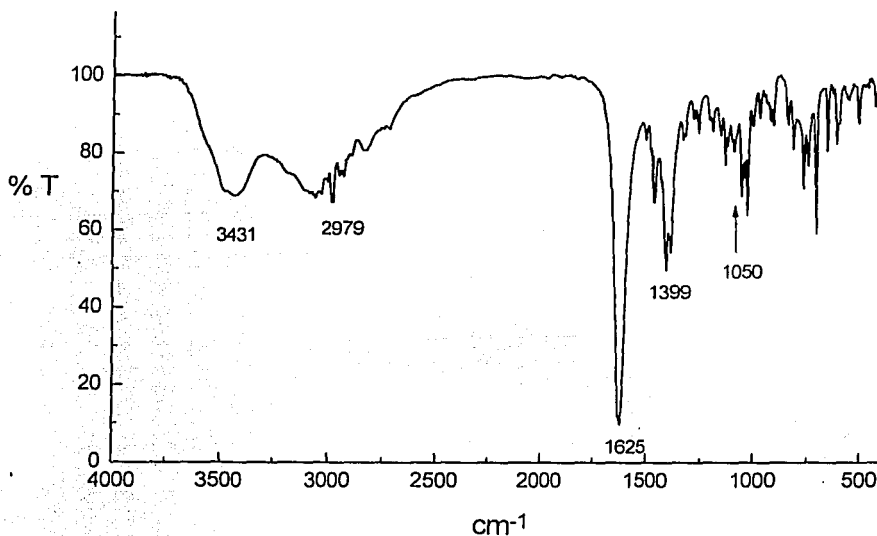
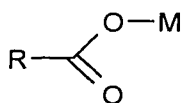


Figura 4.1. Espectro de IR medio del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

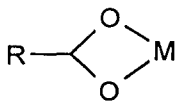
Los cambios más importantes corresponden a las bandas asignadas a $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)_{\text{st}}$ que aparecen desplazadas a 1625 cm^{-1} y 1399 cm^{-1} con respecto al ligante (1638 y 1384 cm^{-1}), la segunda banda disminuye en intensidad

con respecto a la del ligante, lo que indica la participación de este grupo en la coordinación con el cobre.

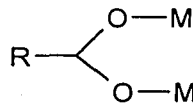
De acuerdo a lo reportado por Nakamoto la diferencia entre $\nu_{as}-\nu_s$ ($\Delta\nu$) indica la forma de coordinación del grupo carboxílico al centro metálico¹, los principales modos de coordinación de los grupos carboxílicos son los siguientes: monodentado (a), bidentado o quelato (b) y puente (c), como se observa en el esquema 4.2 y algunos ejemplos informados en la literatura se presentan en la tabla 4.1¹



(a) monodentado



(b) quelato



(c) puente

Esquema 4.2. Diferentes modos de coordinación del grupo carboxílico.

En los compuestos de coordinación de cobre de esta tesis la diferencia de frecuencias entre las bandas es del orden de $\Delta\nu = 227 \text{ cm}^{-1}$, lo que corresponde a un grupo carboxílico coordinado al centro metálico en forma monodentada.

Tabla 4.1. Valores de $\Delta\nu$ para los diferentes modos de coordinación de los carboxilatos

Compuesto.	ν_{as}	ν_s	$\Delta\nu$	Estructura
$\text{Rh}(\text{ac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1604	1376	228	Monodentado
$\text{Rh}(\text{ac})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	1613	1315	298	Monodentado
$\text{RhCl}(\text{ac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1507	1465	42	Quelato
$\text{RhH}(\text{ac})(\text{PPh}_3)_2$	1526	1449	77	Quelato
$[\text{Pd}(\text{ac})_2(\text{PPh}_3)]_2$	1629	1314	315	Monodentado
	1580	1411	164	Puente
$\text{Rh}_2(\text{ac})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	1580	1440	140	Puente

También se observa en el espectro la pérdida de la vibración $\delta(\text{OH})$ debida al grupo alcohol, que en el ligante aparece en 1241 cm^{-1} , así como el desplazamiento de la banda correspondiente a $\nu\text{ C-O}_{\text{st}}$ del grupo alcohol de 1042 a 1050 cm^{-1} que se hace pequeña, esto indica que el grupo alcohol también participa en la coordinación del ligante al centro metálico.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ presenta en el infrarrojo un comportamiento similar al del compuesto anterior (figura 4.2), se observa la aparición de una banda muy ancha en 3409 cm^{-1} que se debe a la presencia de moléculas de agua.

Las bandas de las vibraciones $\nu_{\text{as}}(-\text{CO}_2\text{H})_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{CO}_2\text{H})_{\text{st}}$ se encuentran en 1626 cm^{-1} y 1389 cm^{-1} respectivamente (en el ligante, 1625 y 1394 cm^{-1}), la diferencia entre estas bandas es $\Delta\nu = 237\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a un carboxilo monodentado. También se observa como la banda de la vibración de puente $\delta(\text{O-H})$ en el ligante (1312 cm^{-1}) desaparece y la que corresponde a $\nu\text{ C-O}_{\text{st}}$ del alcohol se mueve a mayor energía (1053 cm^{-1}) y su intensidad disminuye muy poco.

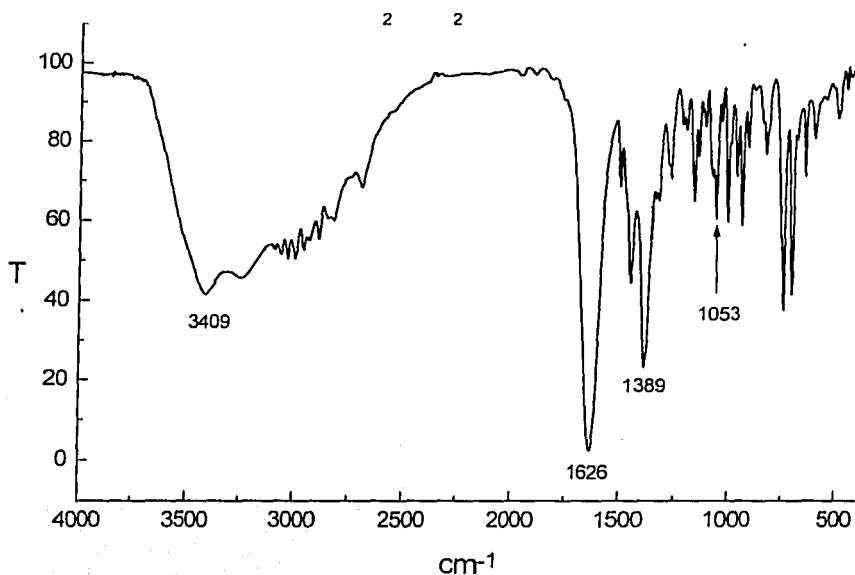


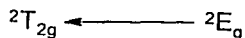
Figura 4.2. Espectro de IR medio del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

De los resultados del análisis del IR se deduce que ambos ligantes se coordinan por medio del grupo alcohol y el grupo carboxílico, este último en forma monodentada al átomo de cobre.

Para conocer el estado de oxidación del átomo de cobre se determinó el momento magnético². Para un electrón desapareado los valores del momento magnético se esperan en el intervalo de 1.7 a 2.2 MB, correspondiente a un átomo de cobre con estado de oxidación de + 2 y configuración electrónica d^9 . La determinación experimental de momentos magnéticos para ambos compuestos da como resultado 2.06 MB y 2.07 MB respectivamente por lo que confirma su estado de oxidación del cobre(II).

El espectro electrónico en estado sólido para estos compuestos se presenta en la figura 4.3. Para un cobre(II) se espera una sola transición cuya posición y forma depende del ambiente químico alrededor del metal^{2,3,4}.

Para ambos compuestos se observa que aparece una sola banda alrededor de 16000 cm^{-1} de las transiciones electrónicas $d-d$. Para un compuesto de coordinación de cobre(II) con geometría octaédrica perfecta la banda corresponde a la transición:



Sin embargo, esto prácticamente no sucede ya que los compuestos de cobre octaédricos sufren distorsiones de Jahn-Teller, que pueden ser de elongación si los ligantes en el eje z se alejan o de compresión si estos mismos ligantes se acercan, lo que abate la energía del sistema estabilizando los compuestos de cobre (II).

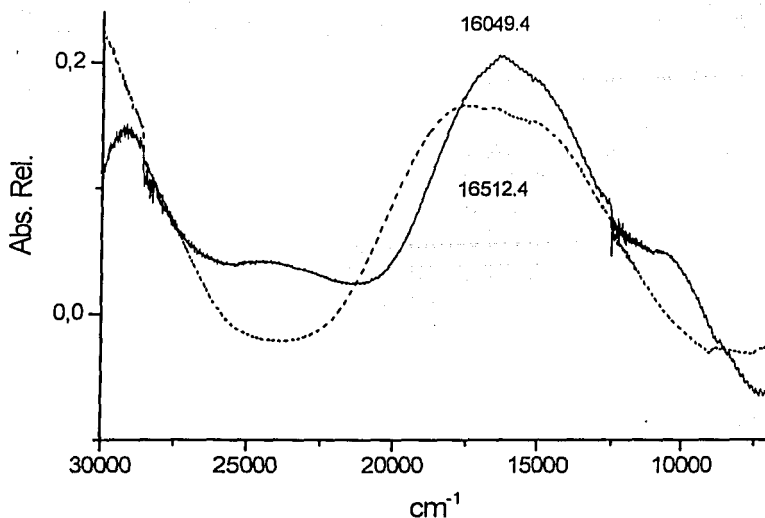


Figura 4.3. Espectro electrónico de los compuestos $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (—) y $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (- - -).

El espectro del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ muestra una banda más simétrica que la observada para $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, lo que indica que el primer compuesto presenta menor distorsión de la geometría octaédrica con respecto al segundo, lo que puede deberse a la diferencia conformacional de los compuestos de coordinación producida por la diferencia en la estructura de los ligantes.

De los resultados anteriormente expuestos, se deduce que ambos compuestos de cobre presentan geometrías octaédricas, coordinándose los grupos alcohol, carboxílico y el nitrógeno de cada ligante y los nitrógenos son centros estereogénicos.

Para confirmar la estructura de estos compuestos se requirió un estudio de rayos-X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.2. Estructura de rayos-X de los compuestos de cobre [Cu(Hcpse)₂]·H₂O y [Cu(Hceph)₂]·H₂O

En ambos casos se obtuvieron cristales en forma de agujas muy delgadas, las del compuesto con efedrina son de color azul violeta muy pálido y las de *pseudoefedrina* son azul cielo, ambos cristales resultaron adecuados para llevar a cabo los estudios por difracción de rayos-X.

4.1.2.a. Estructura de rayos-X del compuesto [Cu(Hcpse)₂]·H₂O

Este compuesto de coordinación cristaliza en el sistema ortorrómbico y pertenece al grupo espacial P2₁2₁2₁, la estructura molecular de rayos-X se observa en la figura 4.4.

Se observa que los grupos C-metilos se encuentran en una posición *anti* con respecto a los grupos fenilos. La geometría alrededor del cobre(II) es octaédrica distorsionada, se confirmó que los nitrógenos se encuentran coordinados tal y como se había propuesto y son átomos estereogénicos con configuraciones opuestas, el N(1) es *R* y el N(2) es *S*.

Los ligantes se encuentran coordinados en forma facial y todos los grupos funcionales están en posición *trans*.

Los grupos carboxilatos se encuentran coordinados en forma monodentada al cobre como se había propuesto del análisis del espectro de infrarrojo.

Completan la esfera de coordinación los átomos de oxígeno de los grupos alcohol, es importante mencionar que los protones H(7) y H(33) pertenecientes a estos grupos funcionales, se encontraron en el mapa de densidad electrónica.

Las distancias Cu(1)-O(4) y Cu-O(7) de los mismos grupos hidroxilo son 2.374(5) y 2.480(5) Å respectivamente, estas son las distancias más grandes y corresponden a las posiciones apicales, lo que confirma las distorsiones de Jahn-Teller. El resto de los átomos se encuentran en posición ecuatorial con distancias

cercanas a 2.0 Å, (Cu-O(3) 1.944(4), Cu-O(6) 1.973(4), Cu-N(1) 2.027(5) y Cu-N(2) 2.048 Å).

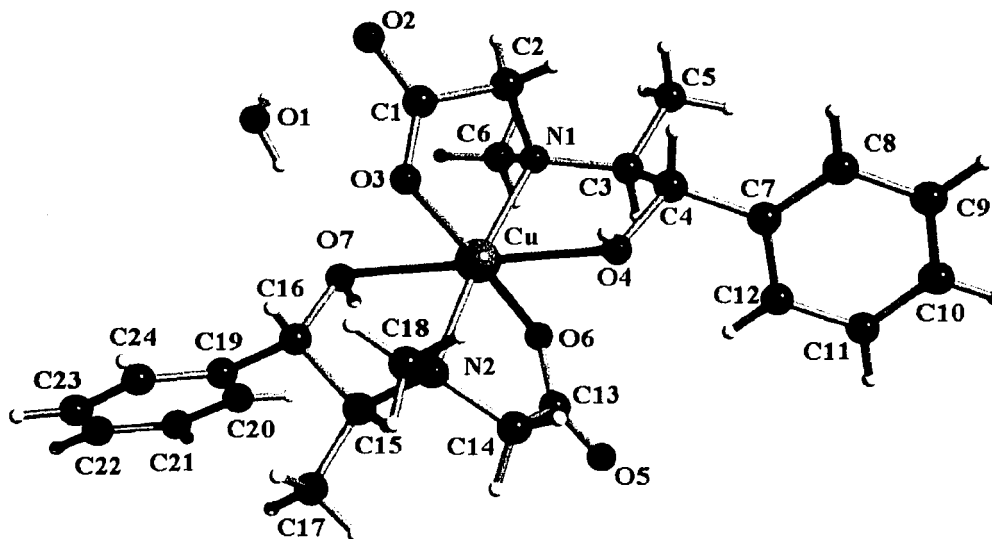


Figura 4.4. Diagrama para el compuesto $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$.

Los ángulos O(3)-Cu-N(1) $85.46(19)^\circ$ y O(6)-Cu-N(2) $83.08(18)^\circ$ son menores de 90° por lo que el plano ecuatorial está distorsionado, si se observan los ángulos que corresponden a los quelatos N(1)-Cu-O(4) y N(2)-Cu-O(7), se encuentra que son muy cerrados $76.83(17)$ y $79.00(2)$, lo cual se atribuye a efectos estéricos causados por el ligante.

La red está compuesta por cuatro moléculas que crecen a lo largo del eje b, que se estabilizan por interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno entre los oxígenos del grupo carboxílico y los protones del grupo alcohol. Las distancias son respectivamente O(2)----H(7)-O(7) 1.792 \AA , O(5)----H(33)-O(4) 1.699 \AA (figura 4.5), éstas indican interacciones fuertes.

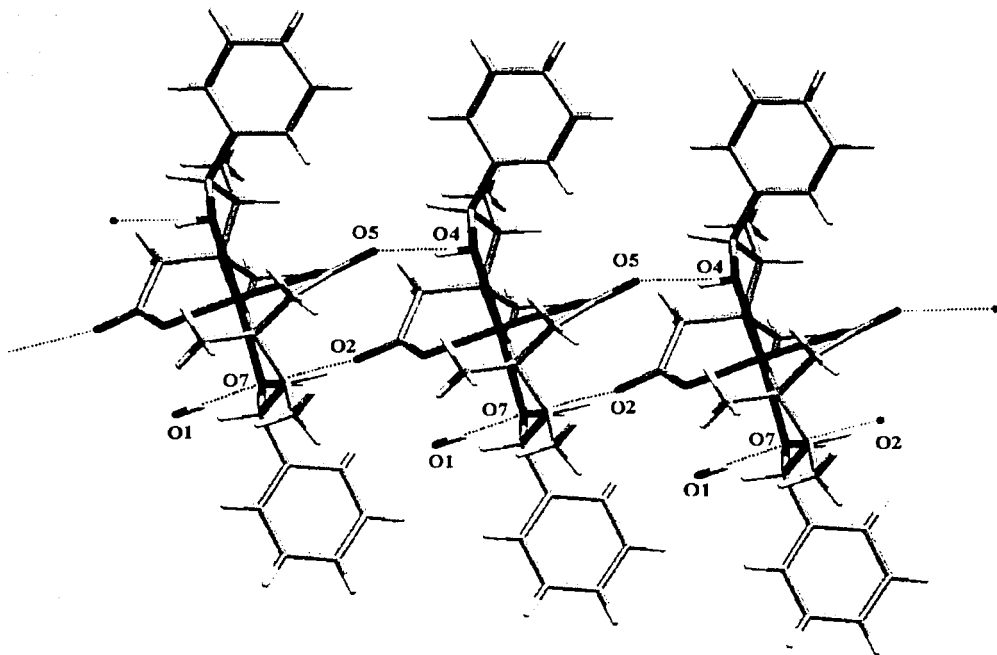


Figura 4.5. Puentes de hidrógeno intermoleculares del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \text{H}_2\text{O}$.

También existe un puente de hidrógeno entre el oxígeno O(7) del grupo hidroxílico con los protones de la molécula de agua O(1) 2.094 Å.

Las cuatro moléculas que forman la celda unitaria presentan un empaquetamiento que da lugar a un arreglo en zig-zag. Igualmente se puede observar en el empaquetamiento cómo los anillos aromáticos se encuentran alineados de tal forma que se apilan quedando uno frente al otro (figura 4.6).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

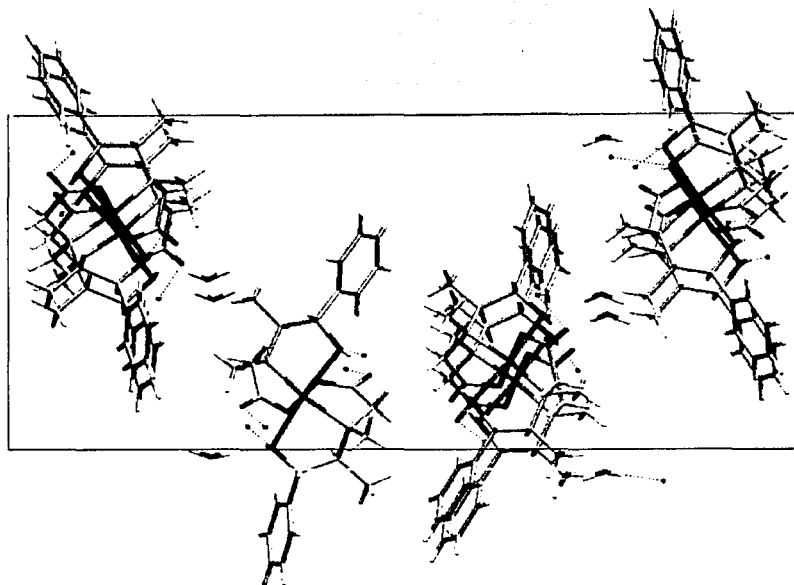


Figura 4.6. Empaquetamiento en la red cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.1.2.b Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Este compuesto, a diferencia del anterior, cristaliza en el sistema tetragonal en el grupo espacial I-4. La estructura molecular de rayos-X de este compuesto es diferente de la del compuesto anterior, ya que uno de los grupos alcohol no se coordina al centro metálico y la geometría alrededor del átomo central es de pirámide de base cuadrada (figura 4.7), este resultado es sorprendente debido a que de acuerdo a las técnicas espectroscópicas usadas (IR y espectroscopia electrónica) no se podría pensar en que este compuesto fuera pentacoordinado.

En este caso no se puede hablar de isomería *cis-trans* ya que ésta solo se utiliza en la geometría octaédrica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

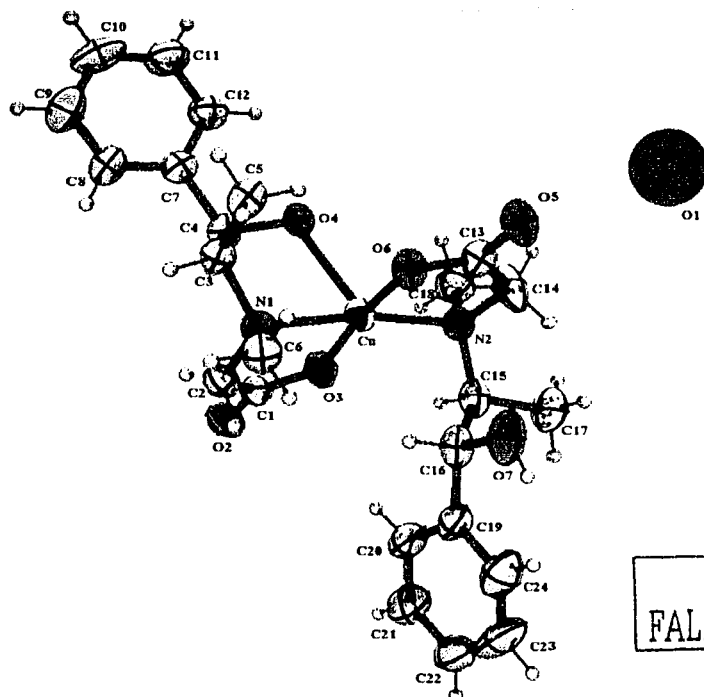


Figura 4.7. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \text{H}_2\text{O}$.

Las longitudes de enlace de los átomos que se encuentran en la base de la pirámide son $\text{Cu}-\text{O}(6)$ 1.928(3) Å, $\text{Cu}-\text{O}(3)$ 1.934(4) Å, $\text{Cu}-\text{N}(1)$ 2.064(4) Å y $\text{Cu}-\text{N}(2)$ 2.045(4) Å, la longitud del enlace $\text{Cu}-\text{O}(4)$, que se encuentra en la posición apical es mucho más larga 2.357(3) Å.

Los ángulos que se forman en la base de la pirámide de ambos quelatos son muy similares $\text{O}(3)-\text{Cu}-\text{N}(1)$ 85.47(14)° y $\text{O}(6)-\text{Cu}-\text{N}(2)$ 85.62(15)°, los ángulos que son menores de 90° son $\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{O}(4)$ 79.16(12)° y $\text{O}(3)-\text{Cu}-\text{O}(4)$ 87.44(14)° (figura 4.7).

Es importante hacer notar que el átomo de cobre se encuentra desviado únicamente 2° del plano que forma la base de la pirámide. Un análisis más profundo muestra que la desviación de 2° del átomo de cobre con respecto al plano no es la esperada para una pirámide de base cuadrada, ya que en

compuestos pentacoordinados ésta es mayor^{5,6}. Los espectros electrónicos por reflectancia difusa son más parecidos a un compuesto octaédrico que a uno pentacoordinado, no solamente por la región en donde aparecen, sino también porque la banda no se encuentra desdoblada como sería de esperar para un compuesto pentacoordinado al cambiar la simetría de un octaedro a una pirámide de base cuadrada, a pesar de que esto no se puede afirmar con toda certeza únicamente con los resultados de esta técnica.

Lo que se observa en la figura 4.8 es que el protón H(16) se encuentra en posición de enlace con respecto al átomo de cobre, la distancia Cu-H(16) es de 2.571 Å, que es cercana a la suma de los radios de van der Waals del átomo de hidrógeno (1.20 Å) y del átomo de cobre (1.40 Å).

Lo anterior hace pensar en una posible interacción débil entre los átomos lo que implica dos hipótesis, la primera es que el hidrógeno posea un carácter negativo (hidruro) y la otra es que exista una interacción de contacto sin cambios apreciables en la densidad electrónica del hidrógeno.

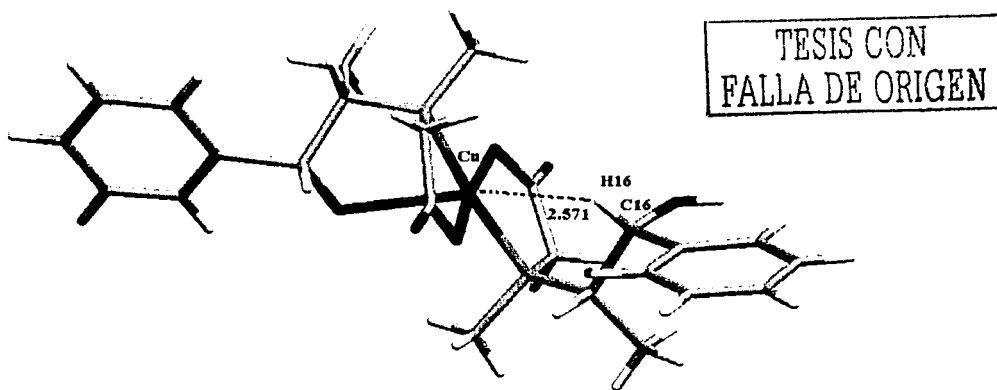


Figura 4.8. Diagrama del compuesto $[Cu(Hceph)_2] H_2O$.

En la red se encuentran ocho moléculas del compuesto de coordinación que crecen a lo largo del eje c, estabilizada por puentes de hidrógeno entre los oxígenos de grupo carboxílico coordinado y el hidrógeno del grupo alcohol, la

distancia es O(5)---O(4) 2.605 Å, la otra interacción posible de puente de hidrógeno es entre O(7)---O(2) (2.794 Å), sin embargo, el hidrógeno del grupo O(7) no tiene una orientación adecuada para formar el enlace, figura 4.9. Lo anterior muestra que las interacciones intermoleculares que presentan ambos compuestos de cobre en la red cristalina difieren.

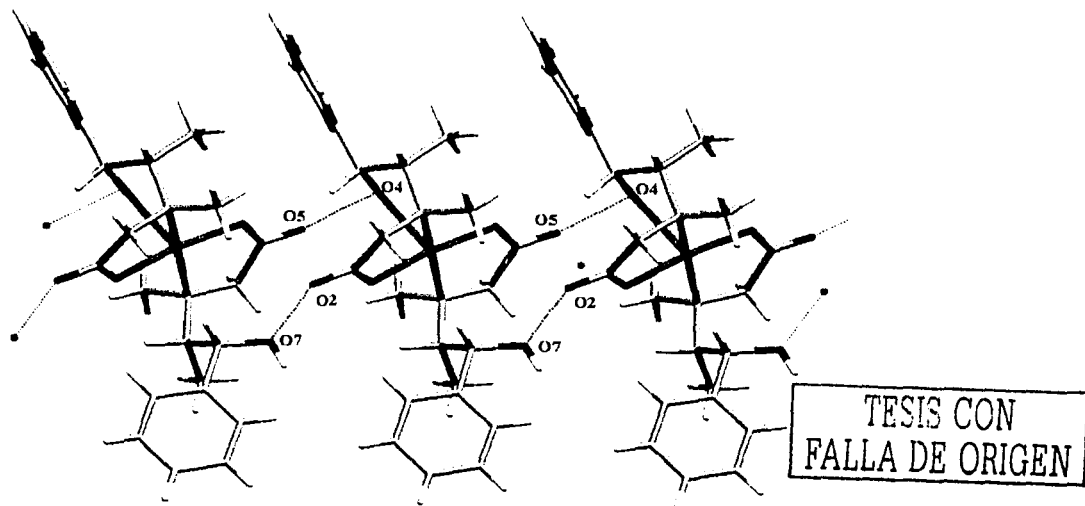


Figura 4.9, Interacciones intermoleculares del compuesto $[Cu(Hceph)_2] H_2O$.

En la figura 4.10 se observa que en la celda unitaria las interacciones en la red son diferentes de las que presenta el compuesto octaédrico. Existen interacciones entre los anillos aromáticos por contacto entre el C(22) y el H(8) en forma ortogonal y no apilada, como en el compuesto $[Cu(Hcpse)_2] H_2O$ (figura 4.10). También existen interacciones entre el hidrógeno del O(7) del grupo alcohol no-coordinado y el O(1) de la molécula de agua de coordinación (2.52 Å), que no es una interacción tan fuerte como para explicar la no-coordinación de este grupo funcional al centro metálico.

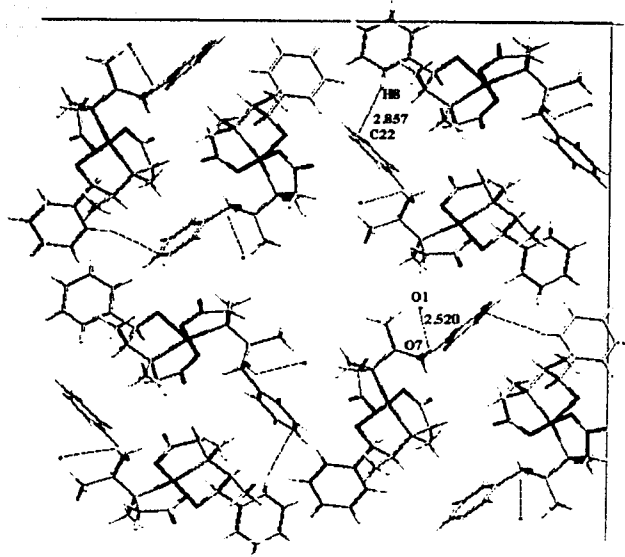


Figura 4.10. Celda unitaria en el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,
vista desde el eje c.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las configuraciones de los átomos de nitrógeno son N(1) S y el N(2) R, estos átomos no contribuirán al valor de la rotación óptica específica ya que se cancela porque tienen configuración opuesta.

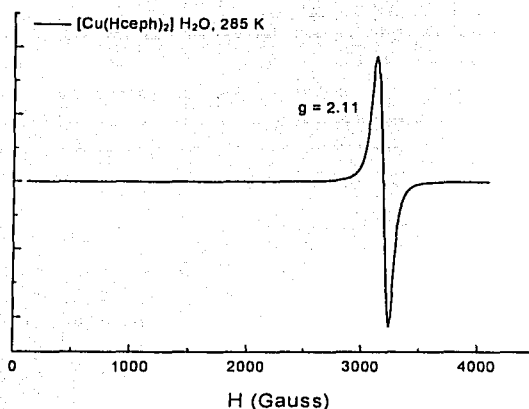
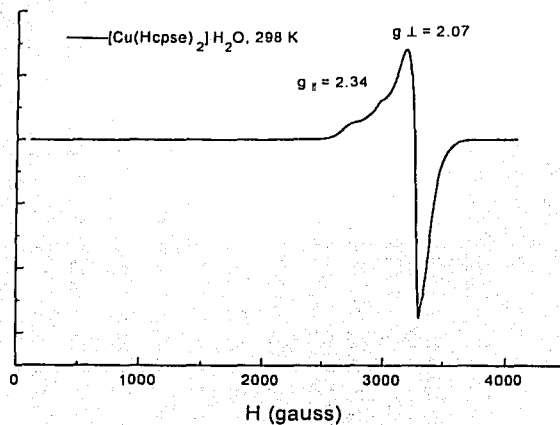
4.1.3. Espectros de RPE de los compuestos $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Con el objeto de investigar la interacción del hidrógeno con el cobre (II) en los compuestos de coordinación mononucleares de cobre, se llevaron a cabo los experimentos de RPE en polvo de ambos compuestos.

Los espectros de RPE de los complejos de cobre octaédricos son generalmente anisotrópicos ($g_z = g_{\parallel}$ y $g_x, g_y = g_{\perp}$) debido a las distorsiones de Jahn-Teller⁷, los valores de g son diferentes dependiendo cual sea la distorsión, cuando es de elongación el orbital en donde se lleva a cabo la transición es el $d_{x^2-y^2}$ y el valor de

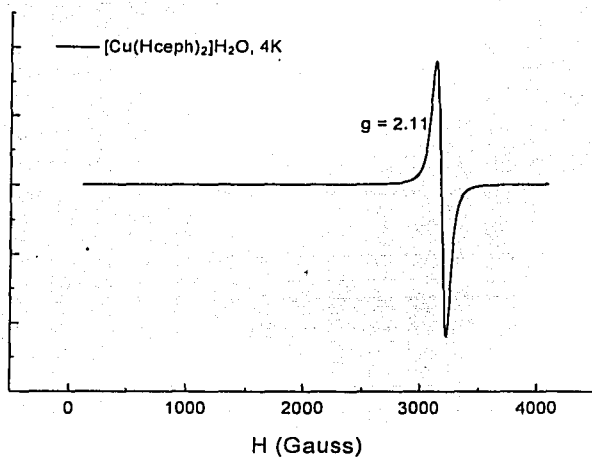
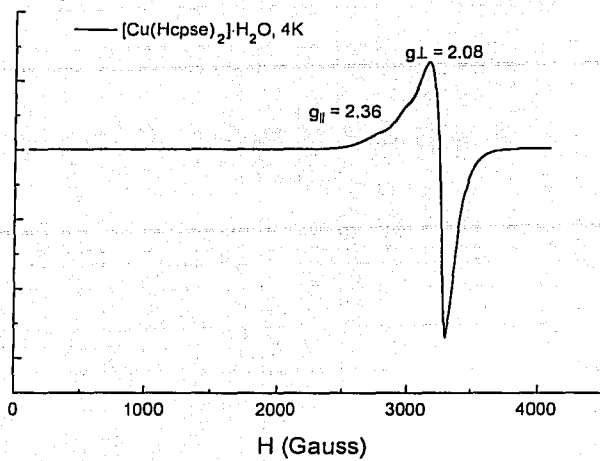
elongación el orbital en donde se lleva a cabo la transición es el $d_{x^2-y^2}$ y el valor de $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2.0$ y cuando la distorsión es de compresión el orbital involucrado es el d_{z^2} y el valor de $g_{\perp} \gg g_{\parallel} = 2.0$.

Para un complejo de cobre con geometría de pirámide de base cuadrada se deben de tener al menos dos valores de g , uno para g_{\parallel} y otro para g_{\perp} ⁸⁻¹³; en las siguientes figuras (4.11, 4.12) se presentan los espectros de RPE de los compuestos de coordinación a diferentes temperaturas:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11. RPE a temperatura ambiente de los compuestos [Cu(Hcpse)₂]·H₂O (superior) y [Cu(Hceph)₂]·H₂O (inferior).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.12. RPE a 4 K de los compuestos [Cu(Hcpse)₂]₂·H₂O (superior) y [Cu(Hceph)₂]₂·H₂O (inferior).

Para el compuesto [Cu(Hcpse)₂]₂·H₂O se observa a temperatura ambiente un pequeño desdoblamiento que se debe a la $g_{||}$, que no se define muy bien, la que se observa muy bien es la de g_{\perp} . Esto es posible ya que de acuerdo a la estructura de rayos-X se tiene un compuesto de coordinación octaédrico con

distorsión de elongación, por lo tanto $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2.0$ en el compuesto la g_{\parallel} vale 2.34 mientras que el valor de g_{\perp} es 2.07. Conforme disminuye la temperatura, los pequeños hombros casi desaparecen y $g_{\parallel} = 2.36$, el valor de g_{\perp} es de 2.08, este comportamiento es el esperado para compuestos de cobre(II) con geometría octaédrica con distorsión de elongación.

Para el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ el espectro de RPE, a todas las temperaturas, es completamente isotrópico con una valor de g constante ($g = 2.11$); este valor de g_i es similar al de los sistemas $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ $g_i = 2.10$ y $[\text{Cu}(\text{en})_3] (\text{SO}_4)$ $g_i = 2.13^7$ todos ellos octaédricos regulares, de estos resultados se podría pensar que exista alguna interacción entre el hidrógeno (16) y el centro metálico, pero no se puede asegurar esto solamente con el análisis del espectro de EPR ya que la forma de dicho espectro no solamente está en función de la geometría alrededor del centro metálico sino que también por las interacciones en la red, la naturaleza de los ligantes, etc.

Una de las preguntas a resolver es ¿por qué no se coordina el grupo alcohol O(7)? Todas las evidencias experimentales apuntan a proponer que el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ podría tener una interacción débil entre el átomo de cobre y el hidrógeno (16) como se ve en la figura 4.13.

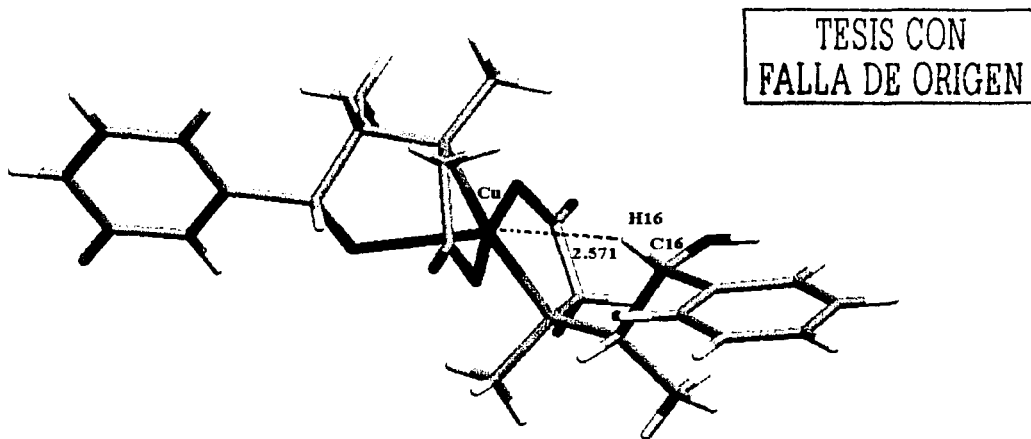


Figura 4.13. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Un enlace formal se descarta debido a que es muy poco probable que el hidrógeno y el cobre formen un enlace de coordinación, esto es, que el hidrógeno(16) tenga carácter de hidruro.

En el IR no se observa la banda debida a la vibración st M-H terminal que se reporta¹³ en la región de $1900 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$.

La distancia hidrógeno-cobre es muy larga (2.571 Å) para un enlace covalente, en algunos hidruro-complejos que se encuentran reportados (tabla 4.2)¹³ cuya estructura se obtuvo con difracción de neutrones, la longitud del enlace es menor a 2 Å. Por lo que se descarta la existencia de un hidruro en el compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.2. Distancias metal-hidruro en algunos compuestos de coordinación.

Compuesto	Distancia M-H (Å)
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	1.42
H_9Re^{2-}	1.68
$\text{HRu Cl}(\text{PPh}_3)_3$	1.70
$\text{HCo}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$	1.65
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	1.60
$\text{HRhCl}(\text{SiCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$	1.48
Compuesto	Distancia M-H-M(Å) obs/2
$\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}^-$	1.70
$\text{HMnCpSiPh}_3(\text{CO})_2$	1.55
$\text{HMn}_2\text{PPh}_2(\text{CO})_8$	1.86
$\text{HMn}_3(\text{BH}_3)_2(\text{CO})_{10}$	1.65
$\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}^-$	1.70
$\text{CuBH}_4(\text{PPh}_3)_2$	2.02
$\text{CuB}_3\text{H}_8(\text{PPh}_3)_2$	1.84

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Una pregunta surge entonces ¿a qué se debe que no se coordina el grupo alcohol O(7) como en el compuesto octaédrico $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \text{H}_2\text{O}$?

4.1.4. Cálculos del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para elucidar el motivo por el cual el O(7) no se coordina al ión metálico se llevaron a cabo algunos cálculos de funcionales de la densidad al nivel B3LYP/GEN. Con el objetivo de calcular la estabilidad del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la del posible compuesto de coordinación con el átomo de oxígeno O(7) enlazado al átomo de cobre (estructura octaédrica hipotética), similar al obtenido con la *pseudoefedrina*

Se llevaron a cabo estos cálculos utilizando las coordenadas de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para obtener la estructura octaédrica hipotética se movió 20 grados el ángulo diedro en los átomos C(17)-C(15)-C(16)-C(19) del compuesto pentacoordinado, acercando de esta manera el átomo O(7) al de cobre obteniendo el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{oh})$ (estructura hipotética octaédrica), se calcula la energía de ambos sistemas, sin dejar relajar el sistema para reducir el tiempo de máquina.

En la figura 4.14 se muestra la estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ una vez llevado a cabo el cálculo. En la figura 4.15 la del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{oh})$ después de mover el ángulo diedro 20 grados.

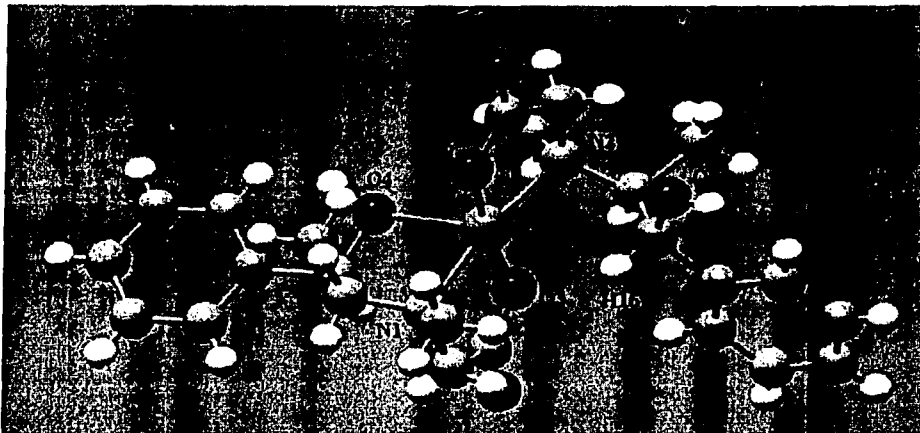


Figura 4.14. Estructura pentacoordinada del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

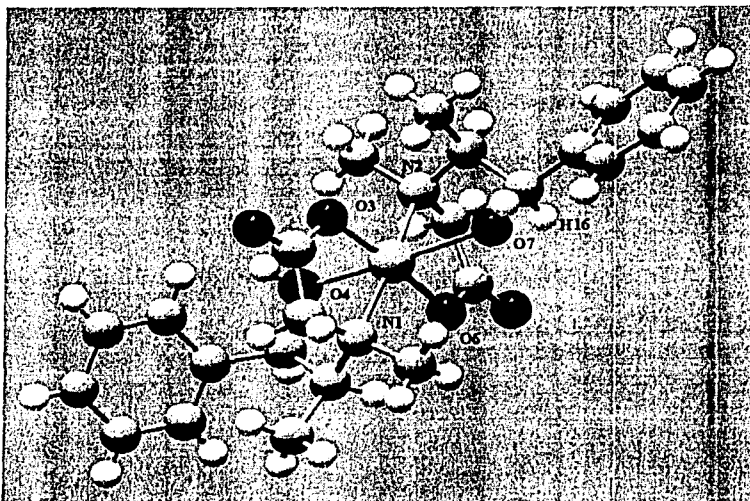


Figura 4.15. Compuesto octaédrico teórico $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{oh})$.

Se encontró que la energía del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ después de finalizar el cálculo fue de -1689.9347 hartree y la del compuesto octaédrico (hipotético) $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{oh})$ fue de -1689.9017 hartree, lo que da una diferencia de 20 Kcal/mol favorable al compuesto obtenido experimentalmente.

Además de ello, la diferencia entre la carga atómica para el átomo de cobre en estas dos estructuras es muy pequeña 0.0392 y en el hidrógeno (16) es de 0.0196, en ambos casos la carga es más positiva en el compuesto octaédrico hipotético que en el obtenido experimentalmente. Además de que los átomos de oxígeno muestran una diferencia de carga atómica no mayor a 0.008. Esto quiere decir que las cargas del oxígeno O(7) del alcohol, no cambian apreciablemente. Por lo tanto la estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ debe ser inducida por efectos estéricos debidos al ligante H_2ceph .

Para llevar a cabo un estudio más detallado analizaremos las estructuras de los compuestos de cobalto y níquel con estos ligantes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Compuestos $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

4.2.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Ambos compuestos presentan una coloración rosa pálido y al igual que los complejos de cobre se descomponen arriba de 200°C .

La determinación de la rotación óptica en metanol a temperatura ambiente dio como resultado los siguientes valores $[\alpha]_D = +7.51^\circ$ ($c = 17.3/10$ mL metanol, $b = 1$ dm) para $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $[\alpha]_D = +17.7^\circ$ ($c = 15.8/10$ mL metanol, $b = 1$ dm), $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

El espectro de IR del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.16), presenta el mismo patrón de comportamiento que el de cobre obtenido de este mismo ligante, la $\Delta\nu$ entre las bandas $\nu_{\text{as}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ del grupo carboxilato (1592 y 1404 cm^{-1} respectivamente) es de $\Delta\nu = 188 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que este grupo se encuentra coordinado en forma monodentada.

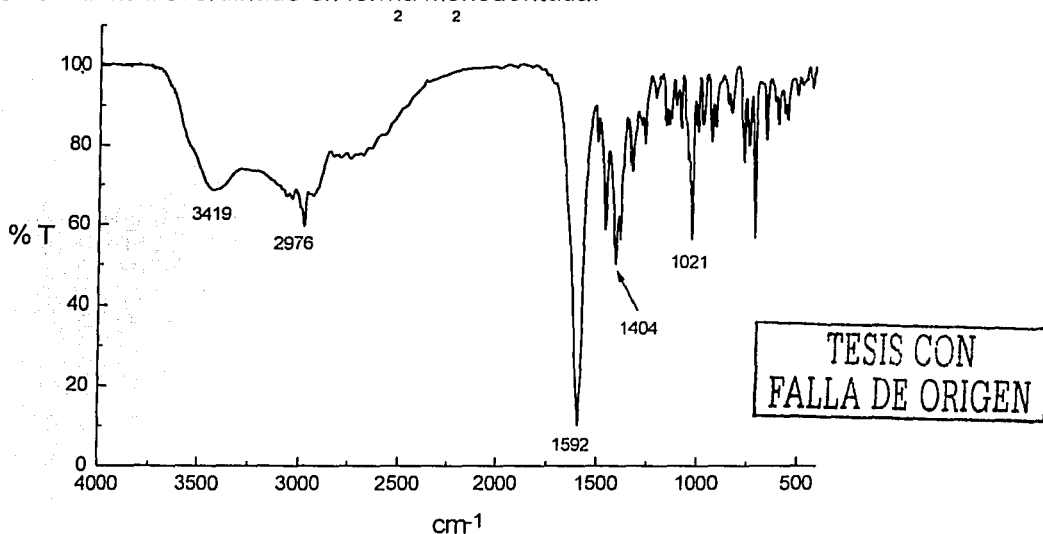


Figura 4.16. Espectro de IR del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

La banda que corresponde a la vibración del grupo $\delta(\text{O-H})$ del ligante en 1241 cm^{-1} , desaparece. Mientras que la señal asignada a $\nu(\text{C-O}_{\text{st}})$ del grupo alcohol se desplaza a menor energía (1021 cm^{-1}) y su intensidad es casi la misma que en el ligante.

Para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el espectro de IR (figura 4.17) muestra también el desdoblamiento de la banda debida a la vibración del carboxilato, en este caso se observa que la diferencia entre las bandas correspondientes a $\nu_{\text{as}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ del grupo carboxilato (1602 y 1401 cm^{-1}) es de $\Delta\nu = 201\text{ cm}^{-1}$ lo cual corresponde a una coordinación monodentada de este grupo funcional.

La banda correspondiente a $\delta(\text{O-H})$ del ligante en 1312 cm^{-1} desaparece y la que corresponde a $\nu(\text{O-H})_{\text{st}}$ se desplaza desde 1034 cm^{-1} hasta 966 cm^{-1} .

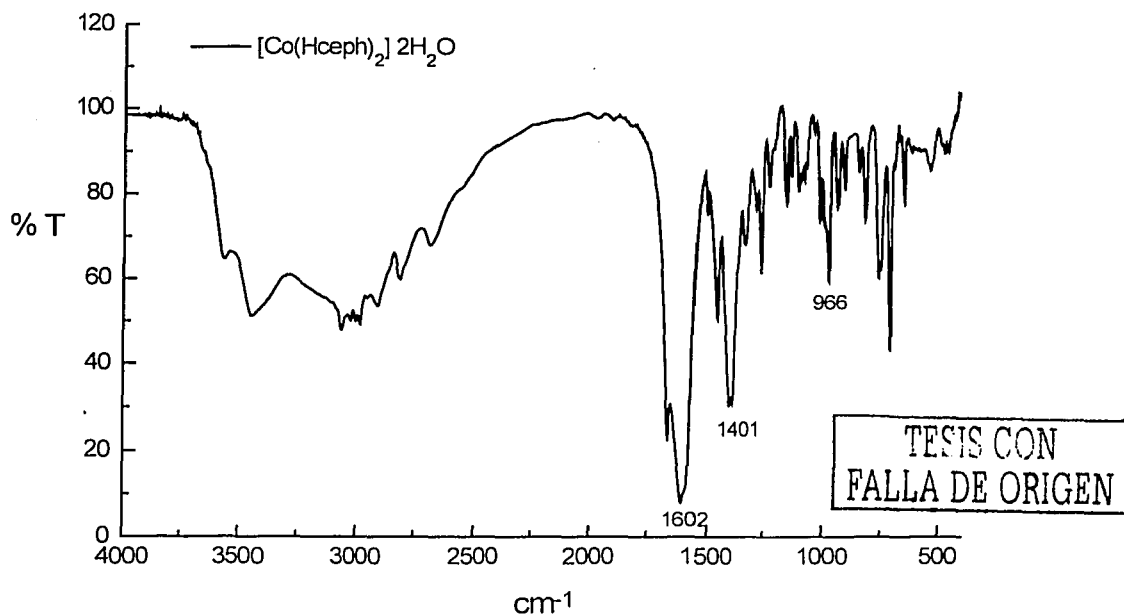
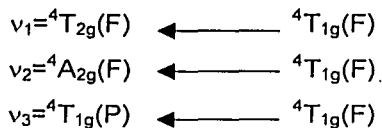


Figura 4.17. Espectro de IR del compuesto $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El valor de momento magnético para ambos compuestos es de 4.97 y 4.87 MB respectivamente, que se encuentra en el intervalo esperado para un ión cobalto(II) d^7 (4.8-5.2 MB) con tres electrones desapareados².

Al analizar los espectros electrónicos de estos compuestos, se observan las bandas correspondientes a las tres transiciones que son características para compuestos de cobalto(II) con geometría octaédrica.



Generalmente la v_2 no se observa o se presenta como un hombro muy débil siendo el $10Dq$ igual a $v_2 - v_1^{3-4}$, que es indicativo de la fuerza del enlace de coordinación en el compuesto. En estos compuestos se observa esta banda como un hombro muy débil pero bien definido.

En la tabla 4.3 se presentan algunos valores de las transiciones electrónicas para algunos compuestos octaédricos de cobalto.

Tabla 4.3. Valores de las transiciones electrónicas en cm^{-1} , para algunos compuestos de cobalto (II).

Complejo	${}^4T_{2g}$	${}^4A_{2g}$	${}^4T_{1g}(P)$
$Co(H_2O)_6^{2+}$	8100	16000	19400
$Co(NH_3)_6^{2+}$	9000		21100
$Co(Bipy)_3^{2+}$	11000		22000
$Co(\text{benzaldehído})_6^{2+}$	8290	16050	19550
$Co(P(Py)_3)_2^{2+}$	11000		21800

En la figura 4.18 se observan los espectros de reflectancia difusa de los compuestos $[Co(Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ y de $[Co(Hceph)_2] \cdot 2H_2O$, los cuales son muy similares, en ellos la v_3 se desdobra lo que significa que los compuestos están

distorsionados, para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcph})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la ν_2 aparece en 16973 cm^{-1} y la ν_1 se observa en 9866 cm^{-1} y para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observan en 17000 y 9648 cm^{-1} , respectivamente.

Al comparar con los compuestos de la tabla 4.3 se encuentra que los ligantes H_2cpse y H_2ceph son fuertes a pesar de que solamente esté coordinado un átomo de nitrógeno, por lo que se deduce que al formarse el quelato se estabilizan los compuestos de coordinación.

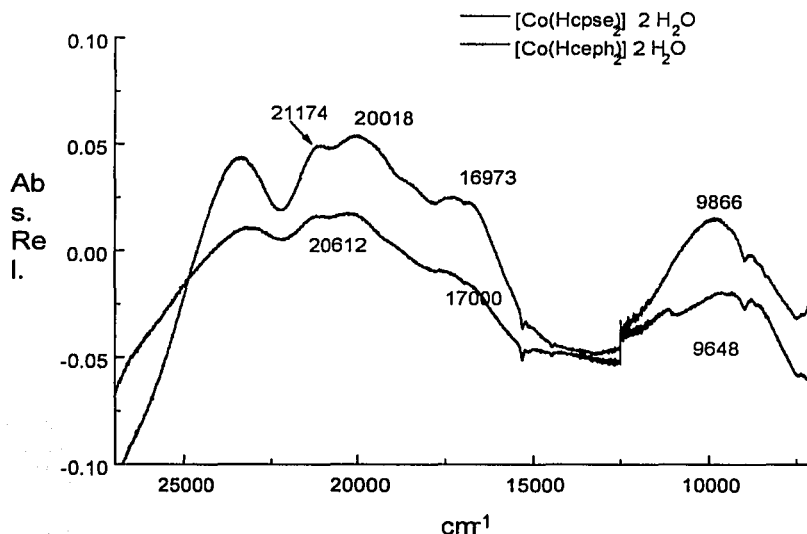


Figura 4.18. Espectros de reflectancia difusa de los compuestos $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En base a los resultados anteriores, para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se propone que el ligante se coordina estabilizando una geometría octaédrica como en el compuesto análogo de cobre $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El compuesto de cobalto $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podría presentar distorsiones de la geometría octaédrica o incluso podría suceder que solamente la molécula de ligante con el nitrógeno con configuración S se encuentre coordinado en forma

tridentada, mientras que el otro ligante podría comportarse bidentado como su análogo de cobre.

4.2.2. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se obtuvieron cristales adecuados del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de una solución saturada en metanol, se llevó a cabo el estudio por difracción de rayos-X, los datos del cristal se encuentran en el apéndice 1.

Este compuesto cristaliza en el sistema trigonal y corresponde al grupo espacial P3, en la figura 4.19 y 4.20 se presentan los diagramas ORTEP con diferentes perspectivas de este compuesto de cobalto.

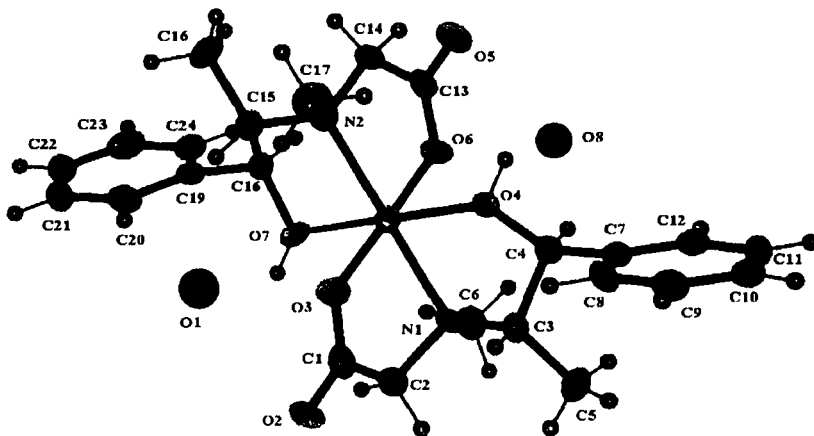


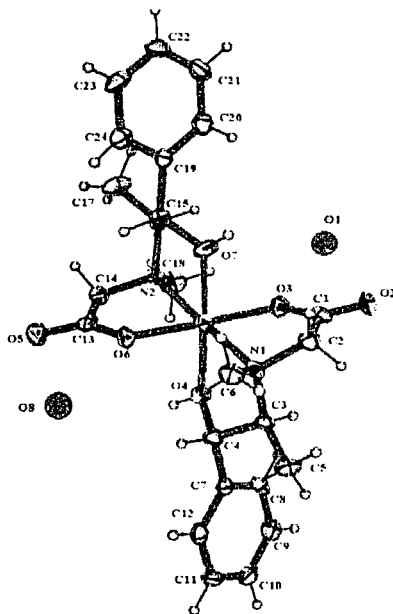
Figura 4.19. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se puede observar que ambos ligantes están coordinados facialmente todo *trans* al cobalto y que los carboxilatos se enlazan en forma monodentada al ión metálico.

Las longitudes de enlace alrededor del centro metálico se pueden agrupar de la siguiente forma, $\text{Co-O}(3)$ 2.064(4) Å y $\text{Co-O}(6)$ 2.065(4) Å, que son menores

que las longitudes de Co-O(4) 2.091 (3) Å, Co-O(7) 2.136 (4) Å, Co-N(1) 2.170(4) Å y Co-N(2) 2.188(4) Å, la diferencia entre ellas es significativa (0.1 Å).

Los ángulos de enlace, que forman los grupos carboxílicos y nitrógenos coordinados correspondientes al quelato son menores de 90 grados, O(3)-Co-N(1) 79.60(15)° y O(6)-Co-N(2) 79.88(15)°, en contraste, el otro anillo quelato se encuentra muy abierto con ángulos de O(7)-Co-N(2) 99.17(15)° y O(4)-Co-N(1) 100.18(15)° (figura 4.20).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.20. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los nitrógenos se convierten nuevamente en centros estereogénicos, el nitrógeno N(1) tiene una configuración *S* mientras que el N(2) es *R*.

La celda unitaria se puede observar en la figura 4.21 en donde se muestran las interacciones entre dos grupos bien definidos, la primera es entre los anillos aromáticos los cuales se agrupan formando una cavidad hidrofóbica de seis anillos y, por otro lado, se observan las moléculas de agua que se agrupan en una cavidad hidrofílica estabilizada por puentes de hidrógeno.

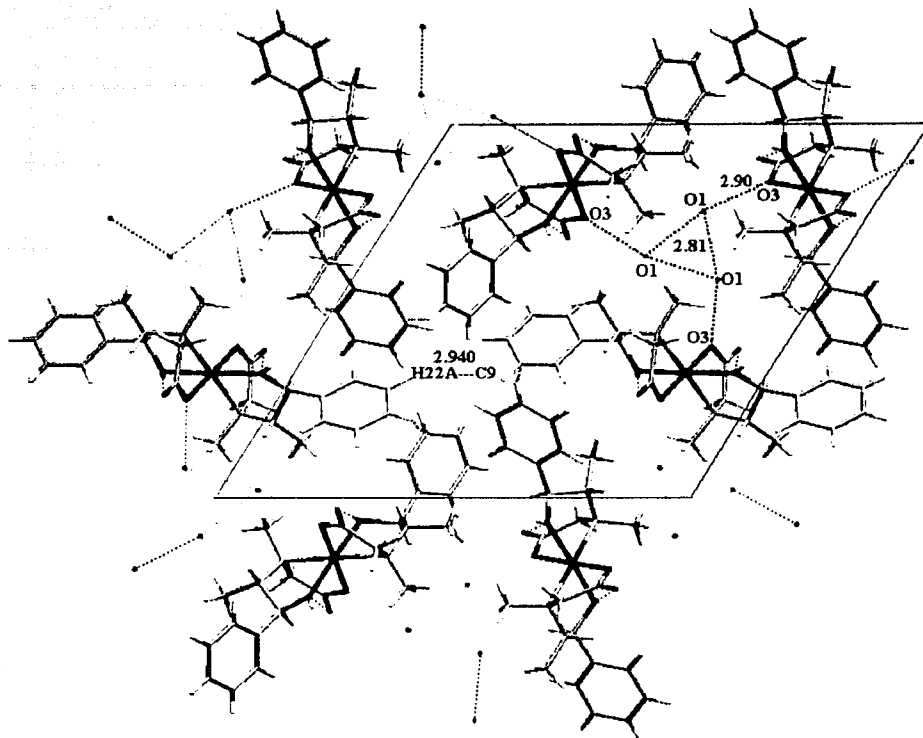


Figura 4.21. Celda unitaria del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La anterior es una diferencia fundamental entre la red del compuesto de cobre y la de cobalto, en donde en el primero las interacciones intermoleculares dan como resultado un arreglo en zig-zag y los anillos aromáticos se apilan.

También existen interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno entre el O(4)---O(2) (2.613 Å) y el O(5)---O(7) (2.678 Å), que son muy similares a las del compuesto octaédrico de $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (figura 4.22).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

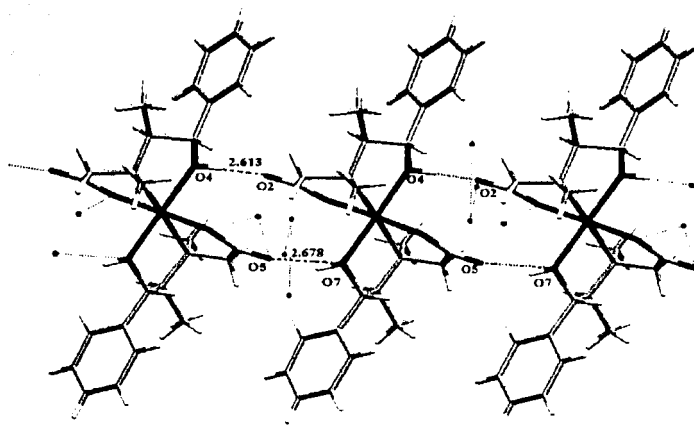


Figura 4.22. Interacciones de puente de hidrógeno en el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3. Compuestos $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{Hceph})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

4.3.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{Hceph})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Ambos compuestos presentan una coloración azul celeste muy similar entre sí, se descomponen arriba de 200°C y los valores de rotación óptica son $[\alpha]_{\text{D}} = +17.72^\circ$ ($c = 15.8/10$ mL metanol, $b = 1$ dm) y $[\alpha]_{\text{D}} = +49.6^\circ$ ($c = 16.1/10$ mL metanol, $b = 1$ dm) respectivamente, nuevamente se obtienen compuestos ópticamente puros, por lo que los ligandos promueven la síntesis enantioselectiva de los compuestos de coordinación.

El espectro de IR medio del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se muestra en la figura 4.23, al igual que los compuestos discutidos anteriormente se observa que las vibraciones $\nu_{\text{as}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ aparecen en 1600 cm^{-1} y 1403 cm^{-1}

respectivamente, la diferencia entre estas bandas es de $\Delta\nu = 197 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que el grupo carboxilato está coordinado en forma monodentada.

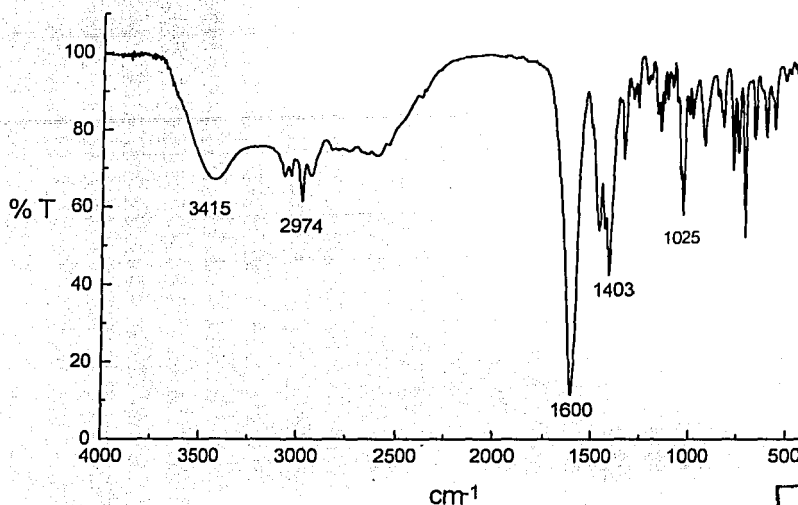


Figura 4.23. IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se observa que la banda correspondiente a $\delta(\text{O-H})$ del alcohol desaparece y la señal correspondiente a $\nu(\text{C-OH})_{\text{st}}$ se desplaza de 1042 cm^{-1} a 1025 cm^{-1} , por lo tanto el ligante se coordina a través de estos grupos funcionales.

El espectro de IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hceph})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, presenta un patrón de comportamiento similar al IR del compuesto $[\text{Co}(\text{Hceph})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, como se muestra en la figura 4.24.

Se observa un desdoblamiento en la banda del carboxilato y el $\Delta\nu$ para este grupo es de $1602 - 1403 = 199 \text{ cm}^{-1}$ lo que, al igual que los otros compuestos, corresponde a una coordinación monodentada.

La banda correspondiente a la vibración $\delta(\text{O-H})$ desaparece y la que se asigna a $\nu(\text{O-H})_{\text{st}}$ se desplaza desde 1034 cm^{-1} hasta 967 cm^{-1} .

La similitud tan grande entre los espectros de los compuestos de coordinación de níquel y cobalto con el ligante H₂ceph hace pensar que son estructuralmente muy similares.

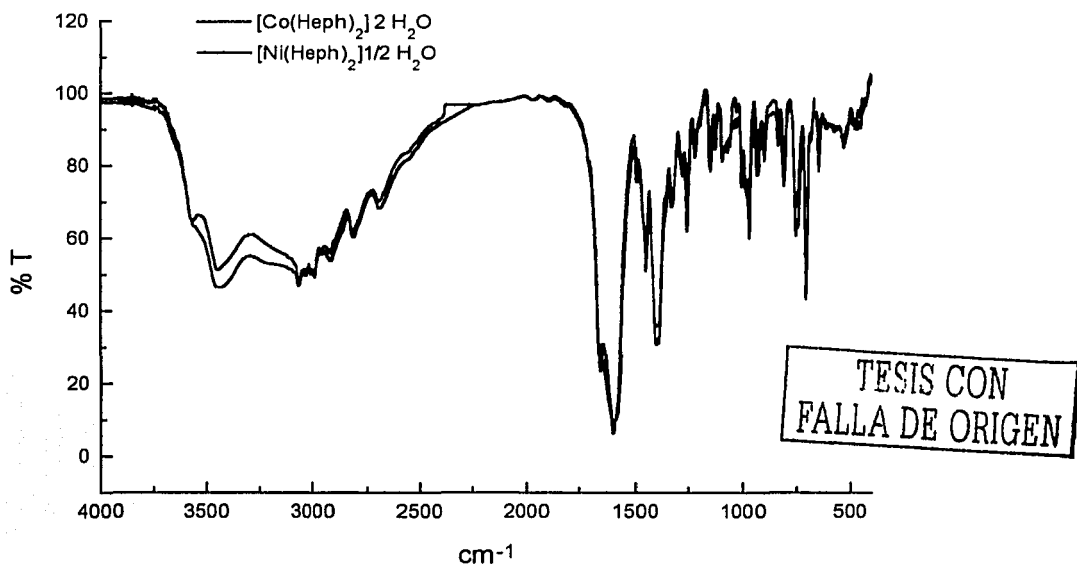
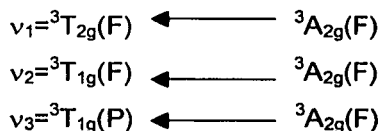


Figura 4.24. Espectros de IR de los compuestos [Ni(Hceph)₂]·½ H₂O y [Co(Hceph)₂]·2H₂O.

Los valores de momento magnético (3.04 MB y 3.20 MB respectivamente) corresponden a níquel en estado de oxidación Ni²⁺ con una configuración electrónica d⁸.

En los espectros de electrónicos para compuestos de níquel son permitidas tres transiciones, la ν_1 da el valor del 10Dq directamente, en la siguiente tabla (4.4) se muestran algunos ejemplos.



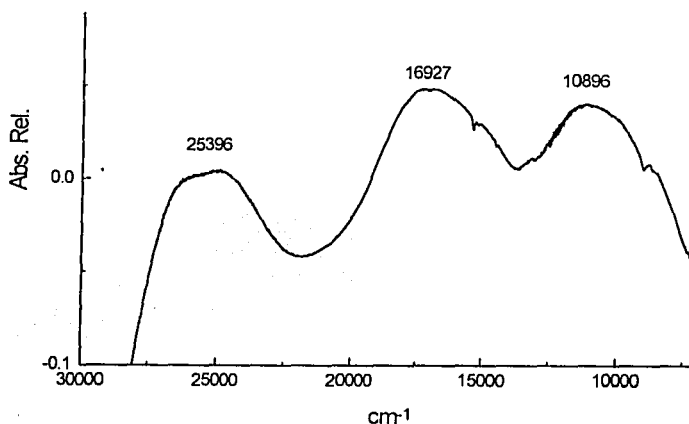
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 4.4, Transiciones electrónicas en cm^{-1} para compuestos octaédricos de Ni(II).

Complejo	ν_1	ν_2	ν_3
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	7730	12970	24040
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500	13800	25300
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10750	17500	28200
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11200	18350	29000
$[\text{Ni}(\text{Bipy})_3]^{2+}$	12650	19200	*

*No se observa porque se junta con bandas de transferencia de carga.

En el espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.25) se observan las transiciones esperadas para un compuesto octaédrico de níquel, por la forma del espectro se puede esperar que la geometría alrededor del átomo central sea muy simétrica debido a lo poco distorsionado de las bandas en el espectro.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.25. Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Es muy interesante observar el espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hceph})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, el cual muestra una banda extra a baja energía, lo que indica que existen diferencias estructurales entre los dos compuestos (figura 4.26), para descartar si el compuesto derivado de H_2ceph tiene geometría

pentacoordinada, como su análogo de cobre, se analizarán otros compuestos pentacoordinados (tabla 4.5)³.

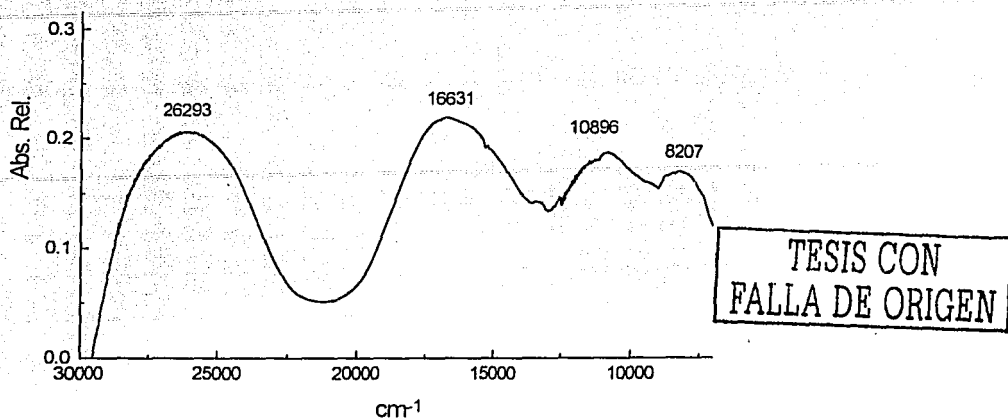


Figura 4.26. Espectro de reflectancia difusa del compuesto $\text{Ni}(\text{Hceph})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

En la siguiente tabla se muestran las transiciones y los términos espectroscópicos respectivos para algunos compuestos pentacoordinados de níquel con geometría de pirámide de base cuadrada.

Tabla 4.5. Transiciones electrónicas observadas (cm^{-1}) en compuestos pentacoordinados de Ni (II), con geometría de pirámide de base cuadrada³.

Complejo	3E	3B_2	3A_2	3E	${}^3A_2, {}^3E(P)$
$[\text{Ni}(\text{RasO})_6(\text{NO}_3)^{2+}$	<5000	9300	8200	11900	19000 3A_2 22900 3E
$[\text{Ni}(\text{ClSalEt}_2)]$	7500	9900	12600	16500	
$[\text{Ni}(\text{2-Melm})_4\text{Br}]^+$	5150	11600	10300	15300	22800 3A_2 24800 3E

En el espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hceph})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ no se observan las cinco transiciones para una geometría pentacoordinada de alto espín, por lo que se propone que este compuesto tiene una geometría octaédrica, en donde ambos ligandos se coordinan en forma tridentada.

4.3.2. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto es isoestructural al $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los datos del cristal se encuentran en el apéndice 1, este compuesto también cristaliza en el sistema trigonal y corresponde al grupo espacial P3 como su análogo de cobalto.

Como se puede observar en la figura 4.27 ambos ligantes se coordinan en forma *facial* todo *trans* al ion níquel.

Las longitudes de enlace de Ni-O(3) 2.056(3)Å, Ni-O(6) 2.061(3) Å son más cortas que las de Ni-O(4) 2.115 (3) Å, Ni-O(7) 2.130 (3) Å, Ni-N(1) 2.122(4) Å y Ni-N(2) 2.141(4) Å, esto muestra que existe una compresión en el eje z.

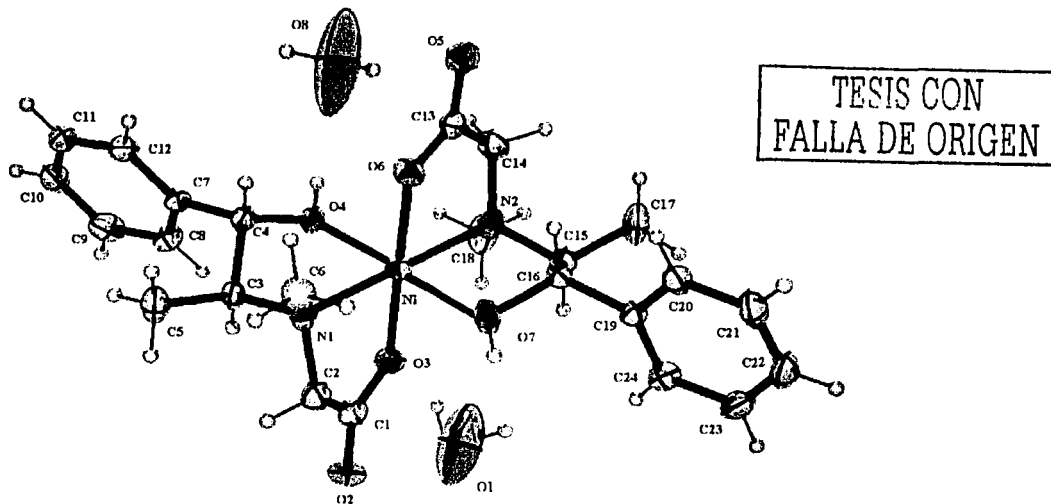


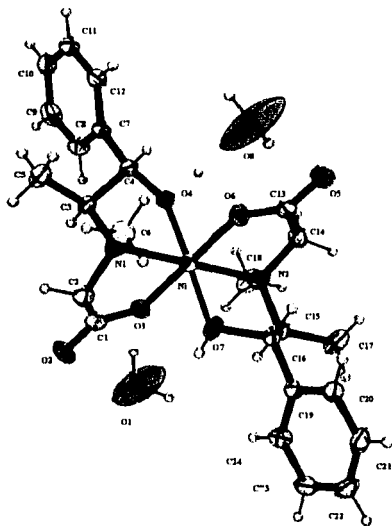
Figura 4.27. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los ángulos de enlace que forman los grupos carboxílicos y nitrógenos coordinados que correspondientes al quelato, son menores de 90 grados, O(3)-Ni-

N(1) 81.39(13)° y O(6)-Ni-N(2) 82.07(12)°, esta compresión en el ángulo de enlace es casi de la misma magnitud que el correspondiente en el compuesto de cobalto.

El otro anillo quelato se encuentra abierto con ángulos más grandes, O(7)-Ni-N(1) 97.78(13)° y O(4)-Co-N(2) 99.00(12)° (figura 4.28).

La coordinación convierte al átomo de nitrógeno N(1) en un centro estereogénico de configuración *S* mientras que el N(2) es *R*, este resultado es relevante debido a que la síntesis es estereoselectiva pues se obtiene un solo isómero en todos los casos estudiados.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.28. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La celda unitaria se puede observar en la figura 4.29, en donde se encuentran las mismas interacciones que en el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la primera es entre los anillos aromáticos, los cuales se agrupan formando una cavidad hidrofóbica de seis anillos y por otro lado se observan las moléculas de agua que se agrupan en una cavidad hidrofílica estabilizada por puentes de hidrógeno. El análisis del empaquetamiento no explica por qué este compuesto sufre una distorsión por compresión.

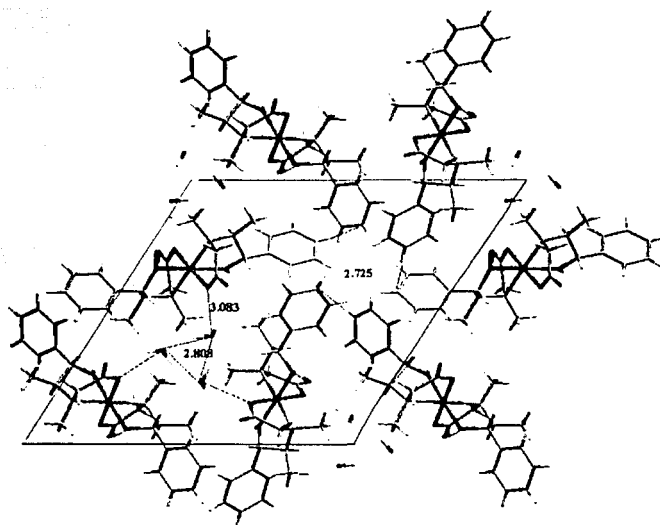
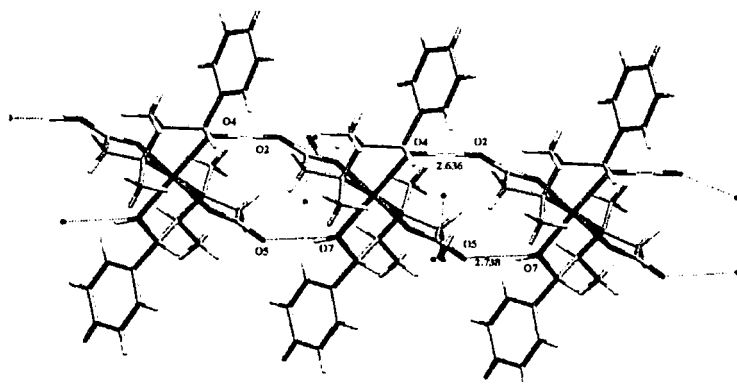


Figura 4.29. Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta, como los complejos de cobre y cobalto, los mismos puentes de hidrógeno entre $\text{O}(4)\text{H} \cdots \text{O}(2)$ 2.636 Å y $\text{O}(7)\text{H} \cdots \text{O}(5)$ 2.738 Å (figura 4.30), este último es 0.1 Å mayor que el del compuesto de cobalto.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

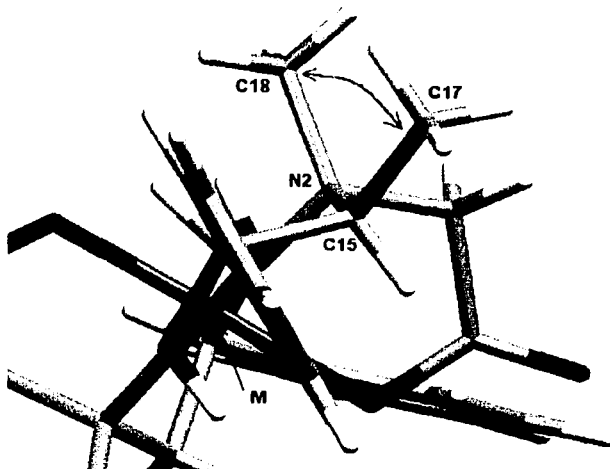
Figura 4.30. Puentes de hidrógeno en el compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.4. Estructura de los compuestos de coordinación derivados de los ligantes H₂ceph y H₂cpse.

Después de haber analizado la estructura de rayos-X de los diferentes compuestos de coordinación, se discutirán todos los datos conjuntamente.

Algunas de las preguntas por resolver son: ¿qué estabiliza al compuesto pentacoordinado [Cu(Hceph)₂]-H₂O? y ¿cuál es la razón de las diferencias en las longitudes de enlace al centro metálico de los complejos de cobalto(II) y níquel(II)?, éstas últimas son significativas y no pueden ser explicadas por las interacciones en la red.

Una forma de responder a las preguntas es medir los ángulos de torsión entre el carbono-metilo y el nitrógeno-metilo y las distancias entre estos grupos, ya que podrían acercarse o alejarse debido a impedimentos estéricos causando distorsiones en la estructura regular octaédrica, figura 4.31.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.31. Compuestos de coordinación mononucleares mostrando la posición del N-metilo y el C-metilo, donde M= Cu(II), Co(II) o Ni(II).

Para el análisis utilizaremos como identificación la quiralidad de los átomos de nitrógeno de cada molécula de ligante coordinada al centro metálico, de esta

forma la comparación será más confiable, una de las moléculas tiene la configuración del nitrógeno *S* y la otra *R*.

Tabla 4.6. Distancias entre los átomos de carbono de N-metilo y C-metilo (Å).

	Nitrógeno <i>S</i>	Nitrógeno <i>R</i>
[Cu(Hcpse) ₂]·H ₂ O	C(17)-C(18) 2.91	C(5)-C(6) 3.05
[Co(Hcpse) ₂]·2H ₂ O	C(5)-C(6) 2.88	C(18)-C(17) 3.13
[Ni(Hcpse) ₂]·2H ₂ O	C(5)-C(6) 2.89	C(18)-C(17) 3.15
[Cu(Hceph) ₂]·H ₂ O	C(5)-C(6) 2.89	C(18)-C(17) 3.08

Las distancias entre los metilos en la molécula con el átomo de nitrógeno con configuración *S* son muy similares entre si, siendo la diferencia máxima en estas distancias de 0.03 Å, esta molécula es la que en todos los casos está tridentada.

Al observar las distancias de estos mismos grupos en la molécula de ligante con los átomos de nitrógeno con configuración *R*, se observa que son ligeramente mayores que las anteriores (aproximadamente 0.2 Å), por lo que los metilos se alejan, esto debe de producir distorsiones en la geometría octaédrica.

Los valores de los ángulos de torsión se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 4.7. Ángulos de torsión (°) entre los grupos N-metilo y C-metilo.

	Nitrógeno <i>S</i>	Nitrógeno <i>R</i>
[Cu(Hcpse) ₂]·H ₂ O	C(17)-C(15)-N(2)-C(18) 46.44	C(5)-C(3)-N(1)-C(6) 64.33
[Co(Hcpse) ₂]·2H ₂ O	C(5)-C(3)-N(1)-C(6) 40.34	C(17)-C(15)-N(2)-C(18) 75.21
[Ni(Hcpse) ₂]·2H ₂ O	C(5)-C(3)-N(1)-C(6) 38.19	C(17)-C(15)-N(2)-C(18) 74.85
[Cu(Hceph) ₂]·H ₂ O	C(5)-C(3)-N(1)-C(6) 50.33	C(17)-C(15)-N(2)-C(18) 70.64

Se observa un fenómeno muy interesante, en primer lugar hay un patrón similar al de las distancias entre estos grupos metilo, los cuales se alejan entre si en los ligantes con nitrógenos con configuración *R* (mayor ángulo de torsión).

En los compuestos octaédricos de níquel y cobalto con respecto a los compuestos de cobre, se observa cómo los metilos se acercan en los ligantes con configuración *S*, mientras que en el otro ligante coordinado se alejan. La diferencia es de 33.66° y 34.87° respectivamente, este hecho da una idea del impedimento estérico que provoca la distorsión en dichos compuestos de coordinación.

Al comparar los ángulos de torsión en los compuestos $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se tiene una distorsión similar, lo que quiere decir que en el compuesto pentacoordinado derivado de H_2eph el ligante se distribuye en el espacio para la estructura de mínima energía.

Pero al analizar el compuesto pentacoordinado $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ con respecto al compuesto octaédrico hipotético $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{oh})$ las distancias y ángulos de torsión entre los metilos no cambian, muy probablemente debido a que no se dejó relajar el sistema, por lo que para explicar la estabilización del compuesto pentacoordinado con respecto al hipotético compuesto octaédrico se llevó a cabo la siguiente comparación.

Se miden los ángulos de torsión entre el grupo C-metilo y el fenilo para cada molécula (figura 4.32), para ver si estos grupos se acercan entre si cuando se cambia un nitrógeno *S* por un *R* (tabla 4.8).

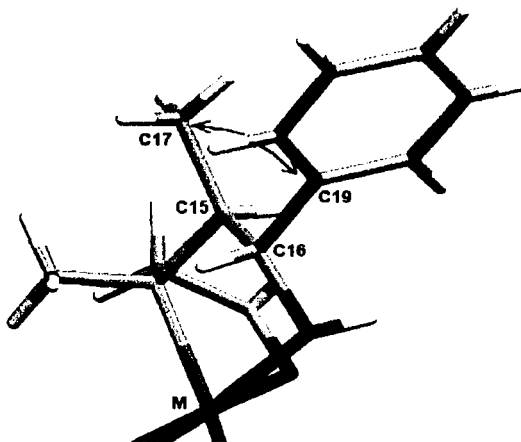


Figura 4.32. Compuestos de coordinación mononucleares obtenidos mostrando la posición de los grupos C-metilo y fenilo, donde M= Cu(II), Co(II) o Ni(II).

Tabla 4.8. Ángulos de torsión (°) entre los grupos C-metilo y fenilo.

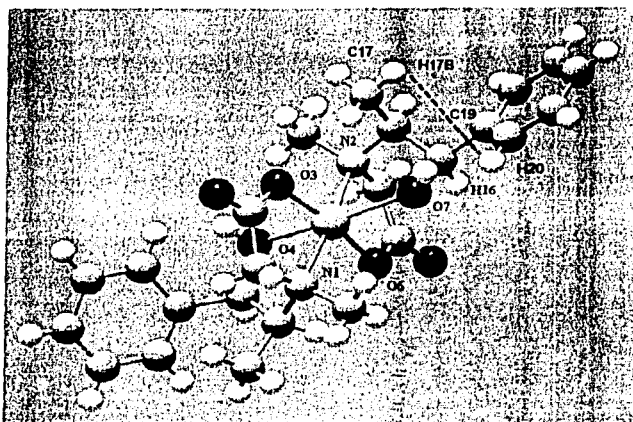
	Nitrógeno S	Nitrógeno R
[Cu(Hcpse) ₂]·H ₂ O	C(17)-C(15)-C(16)-C(19) - 45.48	C(7)-C(4)-C(3)-C(5) - 68.05
[Co(Hcpse) ₂]·2H ₂ O	C(7)-C(4)-C(3)-C(5) - 54.45	C(17)-C(15)-C(16)-C(19) - 51.14
[Ni(Hcpse) ₂]·2H ₂ O	C(7)-C(4)-C(3)-C(5) - 55.19	C(17)-C(15)-C(16)-C(19) - 50.71
[Cu(Hceph) ₂]·H ₂ O	C(7)-C(4)-C(3)-C(5) - 62.36	C(17)-C(15)-C(16)-C(19) - 67.13

Se observa que el compuesto [Cu(Hcpse)₂]·H₂O es el único con una diferencia de 22.57° entre los ángulos de torsión C-metilo y fenilo entre las moléculas de ligantes con diferente configuración en el átomo de nitrógeno.

Este resultado es debido al efecto de Jahn-Teller que presenta el cobre, sin embargo, para el compuesto [Cu(Hceph)₂]·H₂O pentacoordinado, el valor del ángulo de torsión C(17)-C(15)-C(16)-C(19) es - 67.13, por lo que el grupo C-metilo y fenilo se alejan en la molécula con nitrógeno con configuración S, lo que se debe a impedimento estérico.

Al comparar el compuesto pentacoordinado [Cu(Hceph)₂]·H₂O con respecto al complejo octaédrico hipotético [Cu(Hceph)₂]·H₂O(oh), se tiene que el ángulo de torsión para este último es de C(17)-C(15)-C(16)-C(19) 47.13°, por lo tanto los grupos que estamos comparando se acercan 20° en el compuesto octaédrico hipotético, este hecho debe de implicar un fuerte impedimento estérico que favorece la formación del compuesto pentacoordinado [Cu(Hceph)₂]·H₂O obtenido experimentalmente. Lo anterior se puede visualizar al analizar algunas distancias en el compuesto [Cu(Hceph)₂]·H₂O(oh).

En la figura 4.33 se observa que los hidrógenos del metilo H(17B) y el H(20) del grupo fenilo se acercan hasta 1.65 Å, lo que implica efectos estéricos importantes en esta parte de la molécula.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.33. Interacciones H(17B)---(20), en el compuesto hipotético $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{oh})$.

Por lo que esta aproximación entre los H(17B)---H(20) en el compuesto hipotético $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{oh})$, debe ser una de las causas de que la energía del sistema aumente en 20 Kcal/mol, obteniéndose la estructura con la conformación espacial más estable, que es el compuesto pentacoordinado de cobre con H_2cpse .

De acuerdo con los resultados, las diferencias estructurales entre los compuestos $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se deben más a la suma de factores estéricos entre los grupos C-metilo, N-metilo y fenilo, en donde éstos grupos se acomodan en el espacio para minimizar las repulsiones entre si.

Del compuesto pentacoordinado $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, difícilmente podría deducirse el ambiente alrededor del cobre utilizando únicamente los datos espectroscópicos (espectro electrónico y RPE) y no podría proponerse una geometría. El hecho de que no se coordine un grupo alcohol al centro metálico y que el hidrógeno (16) se encuentre cercano al átomo de cobre, podría llevar a pensar en la existencia de un enlace agóstico, posibilidad que se descarta por los resultados de IR y por los cálculos llevados a cabo.

Todos estos resultados y el hecho de obtener un solo isómero en cada reacción permite concluir que, los ligantes quirales H_2cpse y H_2ceph conducen a reacciones estereoselectivas. Lo cual se debe a las interacciones de tipo estérico.

Al partir del ligante *treo* (H_2cpse) se obtuvieron los compuestos de coordinación octaédricos, en cambio del compuesto *eritro* el compuesto de cobre resultante es pentacoordinado.

Los resultados anteriores generaron la necesidad de otros estudios para conocer el comportamiento químico de los compuestos sintetizados y elucidar la influencia de la configuración de los ligantes en estos compuestos, lo cual se discute en el capítulo siguiente.

Bibliografía:

- 1.- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourth Edition a Wiley-Interscience Publication (1986).
- 2.- N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1a. Ed., Pergamon Press, U.K. (1984).
- 3.- A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2a. Ed. Elsevier Science Publishers, Holanda, (1984).
- 4.- D. Sutton, *Espectros electrónicos de los compuestos de coordinación*, 1ª Ed. Reverté, España (1975).
- 5.- R. Contreras, A. Murillo, P. Joseph-Nathan, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **47**, (1990), 215.
- 6.- R.R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* (1977), 3318.
- 7.- Sir Geoffrey Wilkinson, editor. *Comprehensive Coordination Chemistry, Late Transition Elements*, **5**, (1987), 652.
- 8.- E.V. Rybak-Akimova, A. Y. Nazarenko, L. Chen, P. W. Krieger, A. M. Herrera, V.V Tarasov, P.D. Robinson. *Inorganica Chimica Acta*, **324**, (2001), 1.
- 9.- F.M. Woodward, C.P. Landee, J. Giantsidis, M.M. Turnbull, C. Richardson, *Inorganica Chimica Acta*, **324**, (2001), 324.
- 10.- E. Gumienna-Kontecka, J. Jezierska, M. Lecouvery, Y. Leroux, H. Kozlowski, *J. Inorg. Biochem.* **89**, (2002), 13.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 11.- P. Lemoine, B. Viossat, G. Morgant, F. T. Greenaway, A. Tomas, N. Dung, J.R.J. Sorenson, *J. Inorg. Biochem.* **89**, (2002), 18.
- 12.- J. Sanchez-Piso, J.A. Garcia-Vázquez, J. Romero, M. L. Durán, A. Sousa-Pedrares, E. Labisbal, O. R. Nascimento, *Inorganica Chimica Acta*, **328**, (2002), 111.
- 13.- H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72**, (1972), 231.

CAPITULO V

Compuesto trinuclear de cobre (II) con H₂cpse

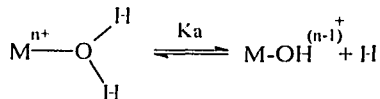
La desprotonación del compuesto [Cu(Hcpse)₂] \cdot H₂O dio lugar a un nuevo tipo de compuesto trinuclear de cobre, el cual presenta una estructura cristalina novedosa, en donde existen interacciones intermoleculares que permiten caminos de intercambio magnético entre átomos de cobre de moléculas adyacentes.

El hecho de que este compuesto se obtenga a partir del compuesto de coordinación [Cu(Hcpse)₂] \cdot H₂O y no del compuesto [Cu(Hceph)₂] \cdot H₂O, demuestra nuevamente la importancia de la estereoquímica de los ligantes derivados de efedrina o de *pseudoefedrina* en el comportamiento químico y magnético de sus complejos de metales de transición. Un resultado relevante en el nuevo compuesto son las distancias cobre-cobre que resultaron muy similares a las del sistema trinuclear de cobre del sitio activo de la enzima ascorbato oxidasa, lo que permitió proponer que se encontró un buen modelo de esta enzima.

5.1. Compuesto [Cu₃(Hcpse)₃(H₂O)₃] \cdot 9H₂O

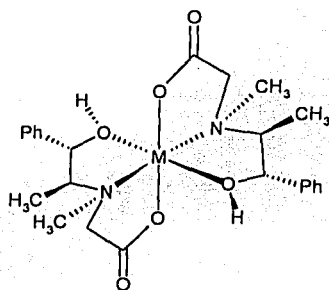
Se encuentra descrito el efecto en la acidez de los protones de grupos hidroxílicos o acuo cuando estos grupos se coordinan a iones metálicos¹, los ejemplos más conocidos son los de algunos compuestos de coordinación con agua (tabla 5.1)

Tabla 5.1. pKa de algunos acuo complejos¹.



Ion	pka	Ion	pKa
Al(III)	4.97	Fe(III)	2.19
Bi(III)	4.0	Pd(II)	2.3
Cd(II)	10.08	Mn(II)	10.59
Co(II)	9.65	Ni(II)	9.86
Cu(II)	7.96	Zn(IV)	8.96

Los compuestos de coordinación mononucleares que se han descrito en el capítulo anterior, conservan los protones de los grupos alcohol aún cuando estén coordinados (esquema 5.1). Las preguntas que siguen al analizar estos sistemas son las siguientes: ¿Qué sucede con esos protones? ¿Cuál es su reactividad en los compuestos de coordinación con el cambio de pH?



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

Esquema 5.1. Los compuestos de coordinación conservan los protones del grupo alcohol.

Para contestar estas preguntas se disolvieron 0.78 g (1.5 mmol) del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol y se adicionaron dos equivalentes de NaOH 0.1N (0.8 mL), la solución pasó de un color azul cielo a azul turquesa. Después de un día se formaron en el fondo del vaso de precipitados cristales romboidales azul turquesa con un rendimiento de 30 % y una fórmula mínima de $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El espectro de IR del compuesto se muestra en la figura 5.1.

Se observa un patrón de comportamiento muy similar al de los compuestos anteriores de cobre. Las vibraciones $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)_{\text{st}}$ aparecen en 1631 cm^{-1} y 1383 cm^{-1} respectivamente y la diferencia entre estas bandas es de $\Delta\nu = 248 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que el grupo carboxilato está coordinado en forma monodentada². Tampoco se observa la banda correspondiente a la vibración $\delta(\text{O-H})$ del alcohol pero la señal correspondiente a $\nu(\text{C-OH})_{\text{st}}$ se mueve de 1042 cm^{-1} a 1038 cm^{-1} .

CON
FALLA DE ORIGEN

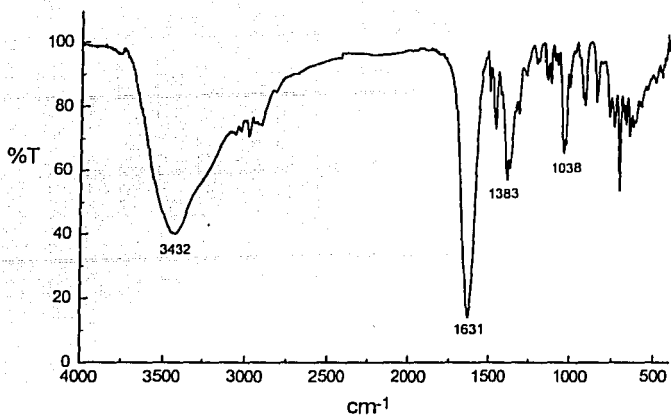
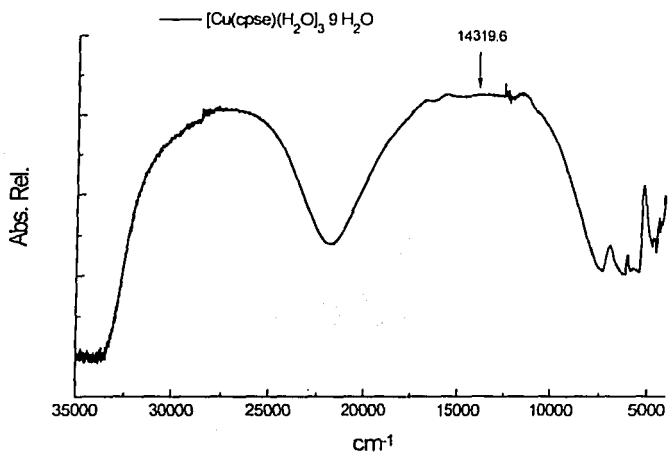


Figura 5.1. Espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico (figura 5.2) muestra una banda muy ancha (7000 cm^{-1}) centrada alrededor de 14319 cm^{-1} . Esta banda está muy distorsionada con respecto a la forma esperada para una geometría octaédrica o una tetraédrica³ y no aparece en la región característica para éstas. Por lo que este compuesto no presenta ninguna de estas dos geometrías, desafortunadamente el espectro no da información sobre la geometría del compuesto de coordinación obtenido.



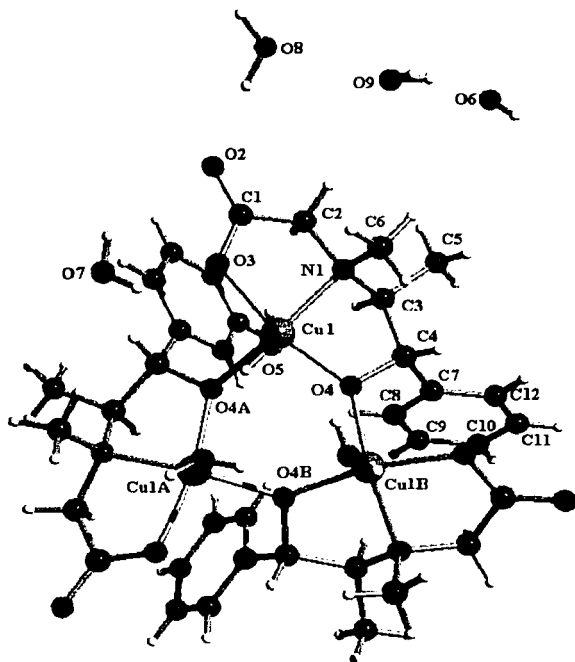
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.2. Espectro de reflectancia difusa de compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

5.2.1. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Los cristales de este compuesto fueron adecuados para llevar a cabo el estudio por difracción de rayos-X, el cual pertenece al sistema trigonal y al grupo espacial R32, en la figura 5.3 se muestra su estructura⁴.

Se observa que el grupo alcohol se desprotona formando puentes μ -oxo con el metal y un compuesto de coordinación pentacoordinado con un arreglo trinuclear triangular (figura 5.3).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.3. Diagrama del compuesto trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

La unidad asimétrica está compuesta por dos moléculas ópticamente activas las cuales poseen un eje de orden 3 (C_3). El centro del ciclo Cu_3O_3 del compuesto tiene una conformación de silla común para anillos de 6 miembros^{5,6}. La distancia $\text{Cu}\text{---}\text{Cu}$ es de 3.553(5) Å, similar a la distancia $\text{Cu}\text{---}\text{Cu}$ del sitio activo oxidado de la enzima ascorbato oxidasa⁷⁻¹⁰.

Los anillos aromáticos se encuentran orientados por debajo del plano Cu_3O_3 formando una cavidad, cada átomo de cobre se encuentra en un ambiente pentacoordinado de pirámide de base cuadrada (figura 5.4).

Todos los ligantes se encuentran desplegados en la base de la pirámide, el grupo carboxilato se coordina en forma monodentada lo que da una excelente correlación con los valores de $\Delta\nu$ del espectro de infrarrojo, la quinta posición está ocupada por una molécula de agua (figura 5.4).

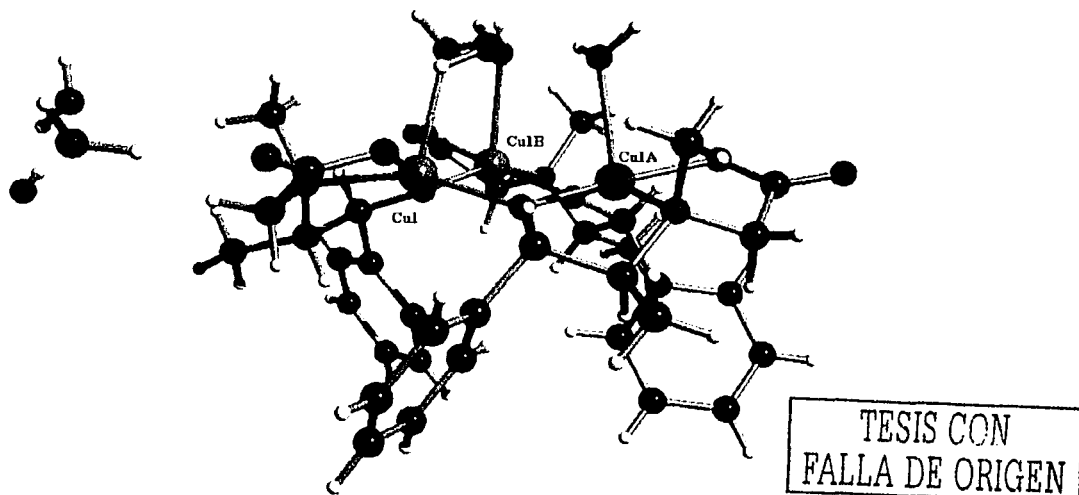


Figura 5.4. Estructura del compuesto trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Los tres átomos de nitrógeno coordinados son estereogénicos y su configuración es *S*, en esta estructura el valor de la rotación óptica es la contribución de todos los átomos quirales incluyendo los centros metálicos. El hecho de haber encontrado un único isómero muestra que la síntesis es estereoselectiva y que uno de los átomos de nitrógeno del compuesto mononuclear de partida ($[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$) sufre la inversión de la configuración.

La desviación del ión metálico del plano de la base de la pirámide es de 0.22 Å. En la posición apical se completa la esfera de coordinación con una

molécula de agua, la cual presenta una longitud de enlace Cu(1)-O(5) de 2.337(2) Å.

Como se espera para el plano basal, las distancias de enlace son cortas: 1.995(18) Å, 2.017(2) Å y 1.950(17) Å para Cu(1)-O(3), Cu(1)-N(1) y Cu(1)-O(4) respectivamente. Los ángulos de los anillos quelatos de cinco miembros que se forman son, O(3)-Cu(1)-N(1) 82.72(8)° y O(4)-Cu(1)-N(1) 84.70(8)°, los ángulos en el interior del anillo son de O(4)-Cu(1)-O(4)a 95.86(11)° y O(3)-Cu(1)-O(4)a 96.37(8)°, figura 5.5.

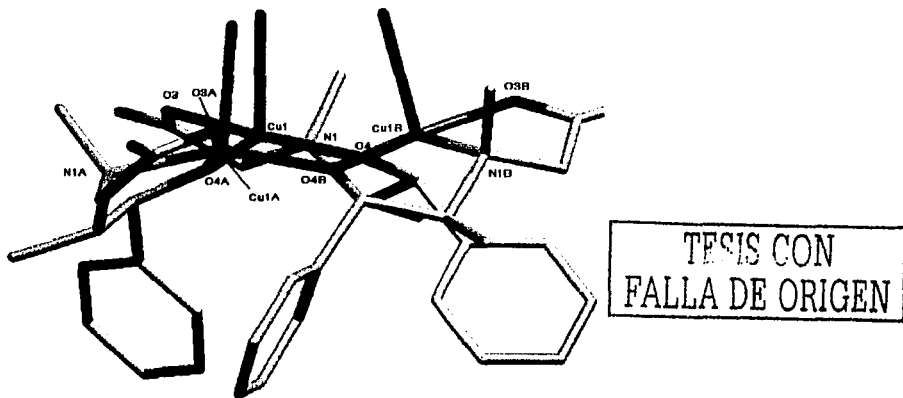


Figura 5.5. Estructura del compuesto trinuclear $[Cu_3(Hcpse)_3(H_2O)_3] \cdot 9H_2O$.

Las tres moléculas de agua coordinadas se encuentran orientadas en la red cristalina de tal forma que se ven en una capa hidrofílica interior, los anillos aromáticos se orientan hacia el exterior formando una capa hidrofóbica, por lo que en la red se observe una estructura como de emparedado (figura 5.6).

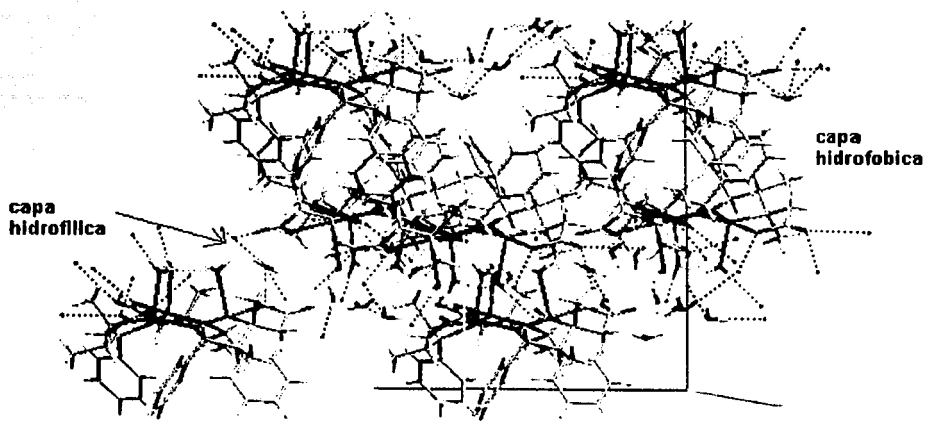


Figura 5.6. Red cristalina del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en donde se observan las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas.

Estas moléculas de agua forman un puente de hidrógeno muy fuerte con el oxígeno O(2) del carboxilo, la distancia O(5)-H(52)---O(2) es de 1.880 Å, figura 5.7. Cada molécula interacciona con tres moléculas más, mediante este sistema de puentes de hidrógeno, lo que hace un sistema muy estable y simétrico.

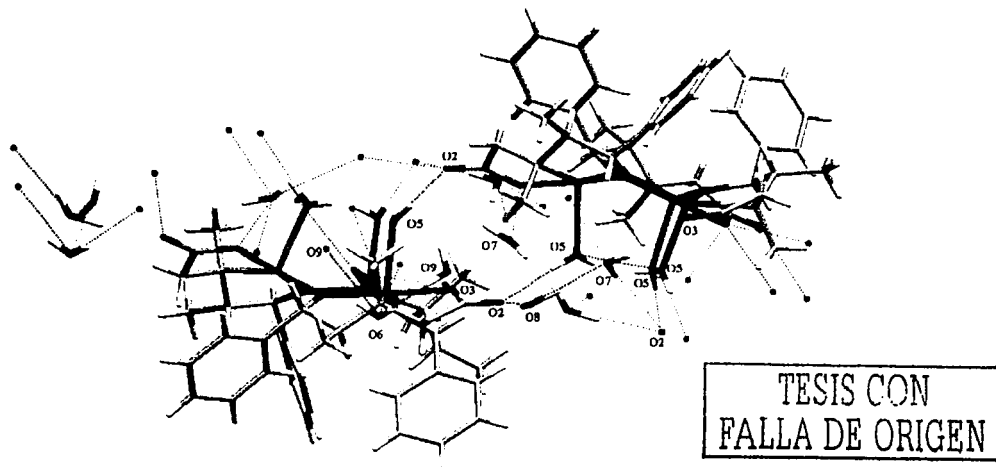


Figura 5.7. Empaquetamiento en la red cristalina del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

También se puede observar una gran cantidad de moléculas de agua que interaccionan en la capa hidrofílica, las distancias de enlace se encuentran en un intervalo que va de 1.88 a 2.13 Å. Algunas longitudes y ángulos de enlace se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.2. Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Cu1-O3	1.995(18)	Cu1-O4	1.950(17)
Cu1-O5	2.337(2)	Cu1-N1	2.017(2)
Cu1-O4a	1.953(18)	O2-C1	1.234(3)
O3-C1	1.287(3)	O4-C4	1.439(3)
O3-Cu1-O4	167.28(7)	Cu1-N1-C2	104.89(15)
O3-Cu1-O5	84.79(7)	O3-Cu1-N1	82.72(8)
O3-Cu1-O4a	96.37(8)	O4-Cu1-O5	97.25(8)
O4-Cu1-N1	84.70(8)	O4-Cu1-O4a	95.86(11)
O5-Cu1-N1	107.36(8)	O4a-Cu1-O5	96.79(8)
O4a-Cu1-N1	155.61(9)	Cu1-O4-Cu1b	131.12(10)

5.3.2. Estudio espectroscópico y magnético del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Con el fin de aumentar el rendimiento se llevó a cabo la reacción usando una relación equimolar del compuesto de coordinación y del acetato de cobre (ver parte experimental), el rendimiento alcanzó hasta el 91.6%.

La conversión en solución del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ al complejo trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se siguió por espectrofotometría en el intervalo de 250-1000 nm ($40000-10000 \text{ cm}^{-1}$).

La metodología usada se describe a continuación, a una solución (4 mL) de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.6×10^{-3} g, 1.83×10^{-2} mM) se adicionó una solución de H_2cpse (4.1×10^{-3} mM) en etanol (0.5 mL) y se tomó la primera lectura. Se adicionaron alícuotas de $10\mu\text{L}$ de una solución de NaOH 0.1 N, se midió el espectro después de cada adición hasta la adición de 2 equivalentes de NaOH .

El primer espectro corresponde al compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ que se forma *in situ*, este compuesto posee dos protones ácidos en la función alcohol, los cuales le dan una reactividad particular (figura 5.8). Al iniciar la desprotonación se observa como el espectro del compuesto $[\text{Cu}(\text{cpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, que tiene una λ_{max} en 723 nm [13830.0 cm^{-1} , $\epsilon = 195 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], se desplaza disminuyendo su intensidad hasta llegar a un valor mínimo en 13700.0 cm^{-1} , en este punto se ha agregado un equivalente de NaOH , es decir se ha sacado completamente uno de los protones del complejo mononuclear de cobre.

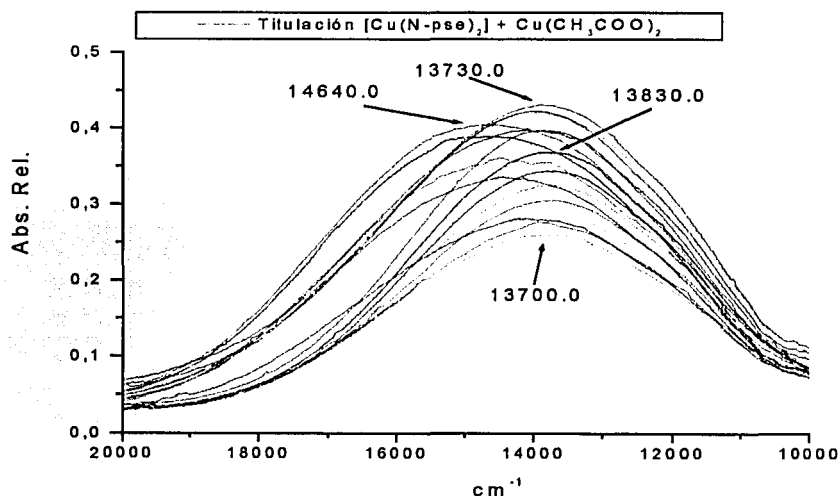
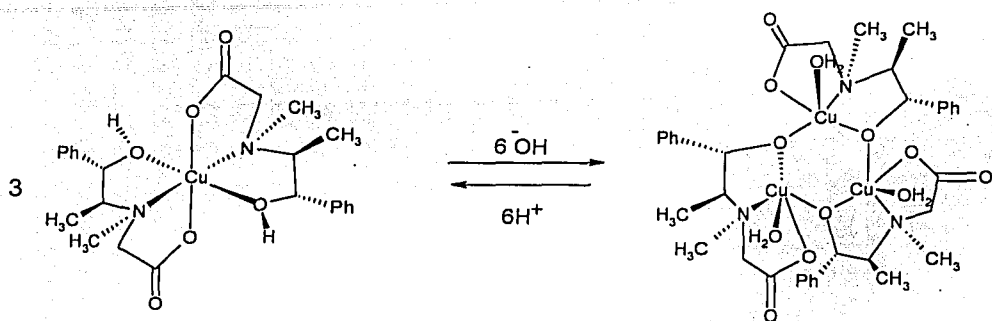


Figura 5.8. Formación del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Al seguir adicionando hasta 1.5 equivalentes, la banda de absorción se desplaza aumentando su intensidad hasta un valor de 14640 cm^{-1} .

Al continuar las adiciones de NaOH 0.1 N hasta completar los dos equivalentes se observa que la banda se desplaza hasta un valor de 13730 cm^{-1} , $\epsilon = 195\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, que corresponde al espectro del compuesto trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Todo el proceso es reversible ya que al adicionar dos equivalentes de HCl 0.1N se regenera el compuesto mononuclear, esquema 5.3.



Esquema 5.3. Esquema de la interconversión entre el compuesto $[\text{Cu}(\text{cpse})_2]\text{H}_2\text{O}$ y el $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

El momento magnético por átomo de cobre es de 1.11 MB, este valor es mucho menor que el esperado para un átomo de cobre con estado de oxidación de 2+, esto indica que existe algún tipo de acoplamiento magnético en el compuesto, por lo tanto se llevaron a cabo los estudios magnéticos del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ haciendo las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, así como de RPE.

Para la curva de χ_{MT} vs T en el intervalo de 300-4 K, que se observa en la figura 5.9, la línea punteada corresponde a los datos experimentales y la línea continua al ajuste de la misma.

El compuesto muestra un acoplamiento antiferromagnético en el sistema trinuclear de cobre, el valor de χ_{MT} disminuye desde $0.95\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ a 300 K hasta $0.30\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$. Es importante hacer notar que el valor esperado para un sistema trinuclear acoplado antiferromagnéticamente con espín de $\frac{1}{2}$ es de 0.40

$\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, lo que quiere decir que existen otros tipos de interacciones que hacen que el valor de $\chi_M T$ sea menor¹¹⁻¹².

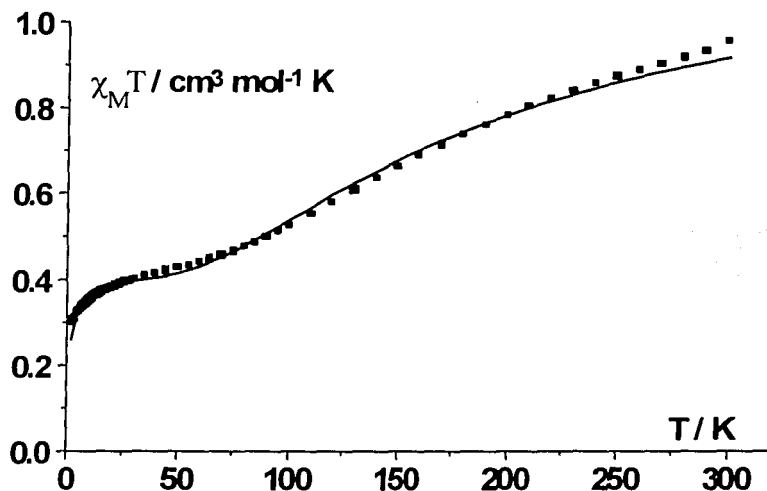


Figura 5.9. Curva de $\chi_M T$ vs T del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Basándose en lo anterior, los datos experimentales fueron analizados utilizando el modelo para una estructura de triángulo equilátero y la expresión derivada de la susceptibilidad magnética con el Hamiltoniano $H = -J[S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3]$ para un valor local de espín $S = 1/2$.

Además de ello fue necesario introducir un término de interacción intermolecular zJ' , χ_M por unidad trinuclear^{13b, 13j, 14}, lo cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\chi_M = Ng^2\mu_B^2(1 + 5\exp(3J/2kT))/4k(T - zJ')(1 + \exp(3J/2kT))$$

En la figura 5.9. se puede observar el ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico; los parámetros encontrados son $J = -114.2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10$; $zJ' = -1.1 \text{ K}$.

Este acoplamiento antiferromagnético es moderado y es lo esperado para interacciones promovidas entre puentes O-Cu-O con ángulos de 131.1° . El fenómeno de frustración de espín se observa cerca de 10 K, a esta temperatura los espines de dos átomos de cobre se orientan antiparalelamente y el sistema trinuclear tiene un espín total de $1/2$, dando un valor de susceptibilidad magnética constante.

Sin embargo a baja temperatura (cerca de 4 K), en la que los puentes de hidrógeno permiten una interacción intercúmulos, el camino de intercambio se podría llevar a cabo por los puentes de hidrógeno entre O(5)-H(52)---O(2) ya que la distancia entre estos puentes es de 1.880 Å (figura 5.10).

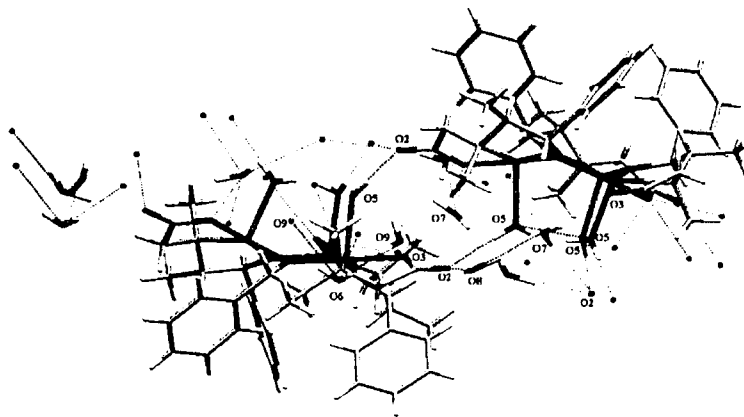


Figura 5.10. Camino de intercambio magnético que podría explicar el Puente intermolecular de hidrógeno en el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Hcpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de RPE se puede observar en la figura 5.11, un sistema trinuclear de cobre puede ser analizado en términos de tres estados: un cuarteto y dos dobletes cuya población es dependiente de la temperatura.

A temperaturas menores de 90 K el espectro muestra una señal cuasi isotrópica con una anchura de 353 G y un valor de $g = 2.11$, que se puede asignar a una transición de un estado doblete esperada para un electrón desapareado.

A temperatura ambiente el espectro es más complicado, muestra una señal intensa con una $g = 2.10$ y algunas resonancias con $g = 2.33, 2.45$ y 3.02 las

cuales, probablemente, se deben a la mezcla de estados de doblete y cuarteto que se presentan a esta temperatura.

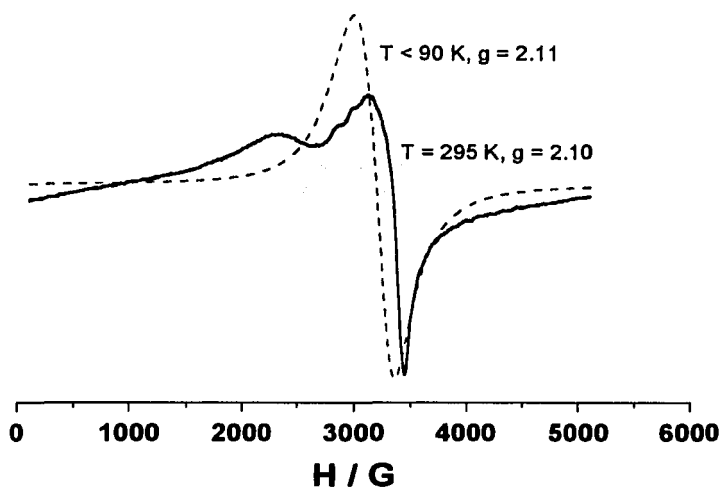


Figura 5.11. EPR a 295 K y a 4 K del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Los resultados obtenidos son muy interesantes, en primer lugar el hecho de que se obtenga únicamente este compuesto trinuclear a partir del ligante *treo* (H_2cpse) y no del *eritro*, implica que la estereoquímica del ligante es un factor significativo en el rearrreglo del compuesto mononuclear al cambiar la basicidad del medio de reacción.

Es muy probable que en la formación del compuesto trinuclear de cobre $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, la molécula con nitrógeno *R* del compuesto mononuclear de partida ($[\text{Cu}(\text{cpse})_2(\text{H}_2\text{O})]$), sea la que involucra cambios conformacionales. Esto se deduce debido a que en el compuesto trinuclear las moléculas de ligantes que se coordinan en forma tridentada, solamente poseen nitrógenos con configuración *S*.

Además de todo lo anterior, el ordenamiento de este compuesto en la red cristalina tiene interacciones de puente de hidrógeno intermoleculares capaces de llevar a cabo interacciones magnéticas de superintercambio, con lo cual se explica los resultados de las curvas experimentales de $\chi_M T$ vs T .

Este sistema trinuclear, podría ser útil como modelo estructural de la enzima áscorbato oxidasa, para lo cual se requiere llevar a cabo un estudio electroquímico del sistema trinuclear de cobre obtenido.

Bibliografía:

- 1.- W. Barnum, *Inorg. Chem.* **22**, (1983), 2297.
- 2.- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fourth edition a Wiley-Interscience Publication (1986).
- 3.- A. B. P Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Ed. Elsevier Science Publishers, (1984).
- 4.- *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, **IV**, (1974).
- 5.- J. C. Bernès, E. Agular, M. Rodríguez de San Miguel, G. Núñez, J. De Gyves, *Acta Cryst., sect C.*, **55**, (1999), 1627.
- 6.- R. Xiong, J. L. Zuo, X. You, *Inorg. Chem.* **36**, (1997), 2472.
- 7.- A. Messerschmidt, A Rossi, R. Ladenstei, R. Huber, M Bolognesi, G.Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.* **206**, (1989), 513.
- 8.- A. Messerschmidt, R. Ladenstei, R. Huber, M Bolognesi, L. Avigliano, R. Petruzzelli, A. Rossi, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.* **224**, (1992), 179.
- 9.- A. Messerschmidt, H. Luecke, R Huber, *J. Mol. Biol.* **230**, (1993), 997.
- 10.- A. Messerschmidt, in K. D. Karlin, Z. Tyeklar (eds.), *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman and Hall, New York, (1993), 471.
- 11.- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, Inc. New York (1993).
- 12.- J. Ribas-Gisper, *Química de Coordinación*, Edicions Universitat de Barcelona, (2000), Barcelona.
- 13.- a) K. D. Karlin, Q. Gan, A. Farooq, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 2551. b) P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, C. Butzlaff, E. Bill, A. X. Trautwein, U. Flörke, H. Haupt. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992), 321. c) H. Adams, N. A. Bailey, M. Dwyer, D. Fenton, P. Hellier, P. Hempstead, J. Latour., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993), 1207. d) S. Meenakumari, S. Tiwary and A. R. Chakvaraty, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 2085. e) P. Fleischhauer, S. Gehring, C. Saal, W. Haase, Z. Tomkowicz, C. Zanchini, D. Gatteschi, D. Davidov, A. L. Barra,

J. Magnet. Magnetic Materials, **159**, (1996), 166. f) A. Escuer, R. Vicente, E. Peñalba, X. Solans, M. Font-Badía, *Inorg. Chem.* **35**, (1996), 248. g) L. Spiccia, B. Graham, M. Hearn, G. Lazarev, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. Tiekink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997), 4089. h) J. Padilla, D. Gatteschi, P. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, **260**, (1997), 217. i) E. Monzani, L. Casella, G. Zoppellaro, M. Gullotti, R. Pagliarin, R. P. Bonomo, G. Tabbi, G. Nardin, L. Randaccio., *Inorg. Chim. Acta*, **282**, (1998), 180. j) S. Ferrer, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M. B. Cingi, M. Lanfranchi, A. M. Lanfredi, J. Ribas, *Inorg. Chim.* **39**, (2000), 1859.

14.- E. Colacio, J. M. Dominguez-Vera, A. Escuer, M. Klinga, R. Kivekäs, A. Romerosa. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995), 343.

CAPÍTULO VI

Compuestos de coordinación con el ligante dpse-S

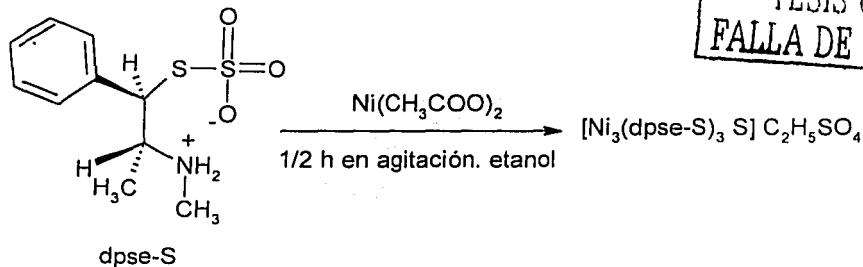
En este capítulo reporto un nuevo compuesto trinuclear de níquel obtenido de la reacción del ligante dpse-S con acetato de cobre.

Este compuesto presenta una cavidad por debajo del plano de los átomos de níquel en donde pueden interaccionar diferentes tipos de aniones, este sistema muestra una gran estabilidad y podría servir como modelo de hidrógenasas de níquel¹⁻¹⁰.

6.1. Síntesis del compuesto de coordinación trinuclear de níquel a partir de acetato de níquel en etanol

Se hizo reaccionar el ligante dpse-S con el acetato de níquel en una relación equimolar en etanol de acuerdo al esquema 6.1.

En esta reacción se disuelven por separado la sal metálica y el ligante, una vez incorporados se deja en agitación por media horas. Se filtra la solución y después de un par de días en las aguas madres se forman cristales muy finos de color café oscuro (20 %). La fórmula mínima de los cristales es $C_{32}H_{47}Ni_3O_4S_5$, lo que implica que se han perdido 2/3 partes de SO_3 . La intensa coloración de la solución no permitió obtener su rotación óptica.



Esquema 6.1. Diagrama de obtención del compuesto de níquel con el ligante dpse-S.

Al llevar a cabo el análisis por espectroscopía infrarroja se observa que la banda asignada al grupo tiosulfónico $\nu_{\text{sim}}(\text{RO-SO}_3)$, que en el ligante aparece en 1026 cm^{-1} , se desplaza a 1016 cm^{-1} y la señal asignada a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{RO-SO}_3)$ se desplaza de 1228 cm^{-1} a 1236 cm^{-1} (figura 6.1). La pequeña diferencia en las señales de estos grupos en el compuesto de coordinación y en el ligante, indica que este grupo no participa de la coordinación al centro metálico y se propone la formación de un sulfato de alquilo ^{11,12,13}.

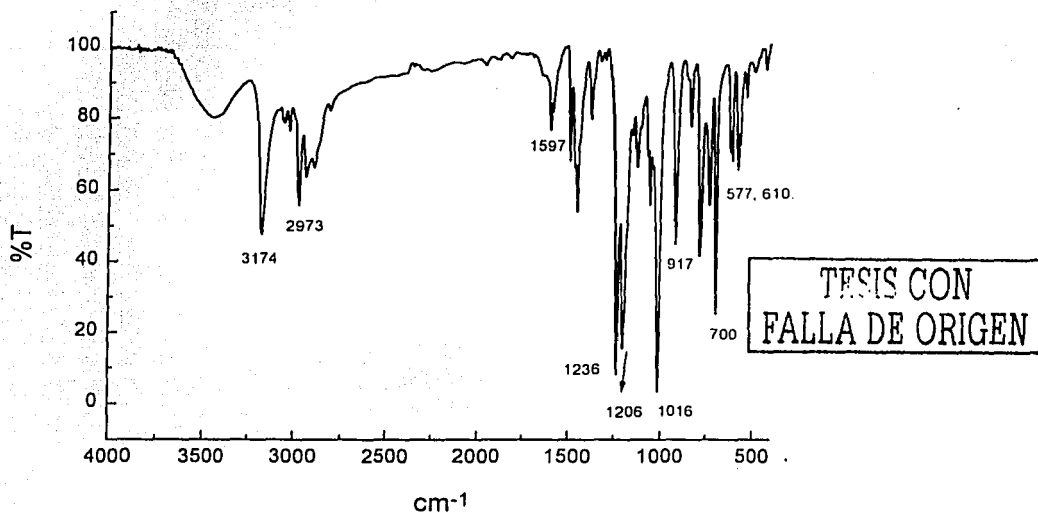


Figura 6.1. Espectro de IR del complejo del $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3]\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

Las señales asignadas al grupo $\text{R}_2\text{-NH}_2^+$ que en el ligante aparecen en 1228 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} se desplazan a 1206 cm^{-1} y 2973 cm^{-1} , por lo que este grupo puede encontrarse unido al níquel¹⁴.

Las bandas en 577 cm^{-1} se asignan al enlace M-S, por lo tanto se propone que se ha obtenido un compuesto de coordinación con enlaces M-S^{15,16,17,18}. Esto quiere decir que probablemente hubo un rompimiento del enlace S-S del grupo tiosulfónico del ligante.

El compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3]\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$ tiene un momento magnético negativo, por lo que se propone que la geometría alrededor del centro metálico es

cuadrada plana y por lo tanto es diamagnético y el estado de oxidación del átomo de níquel es de 2+. Por lo que se llevaron a cabo los experimentos de RNM de ^1H , ^{13}C y N^{15} en CDCl_3 como disolvente.

El espectro de RNM de ^1H (figura 6.2), presenta más señales de las esperadas, se observa el multiplete que corresponde al H2 en 2.46 ppm el cual se desplaza 1.36 ppm con respecto al ligante, la señal del protón 4 casi no se mueve y en general no se observan cambios muy grandes en los desplazamientos químicos. Lo relevante es que se ven señales nuevas, un cuadruplete (H5) en 4.35 ppm ($J = 2.3 \text{ Hz}$) y un triplete (H6) en 1.48 ppm ($J = 7.25 \text{ Hz}$), lo que confirma que se tiene un grupo sulfato de etilo^{19,20}, los datos se encuentran en la tabla 6.1.

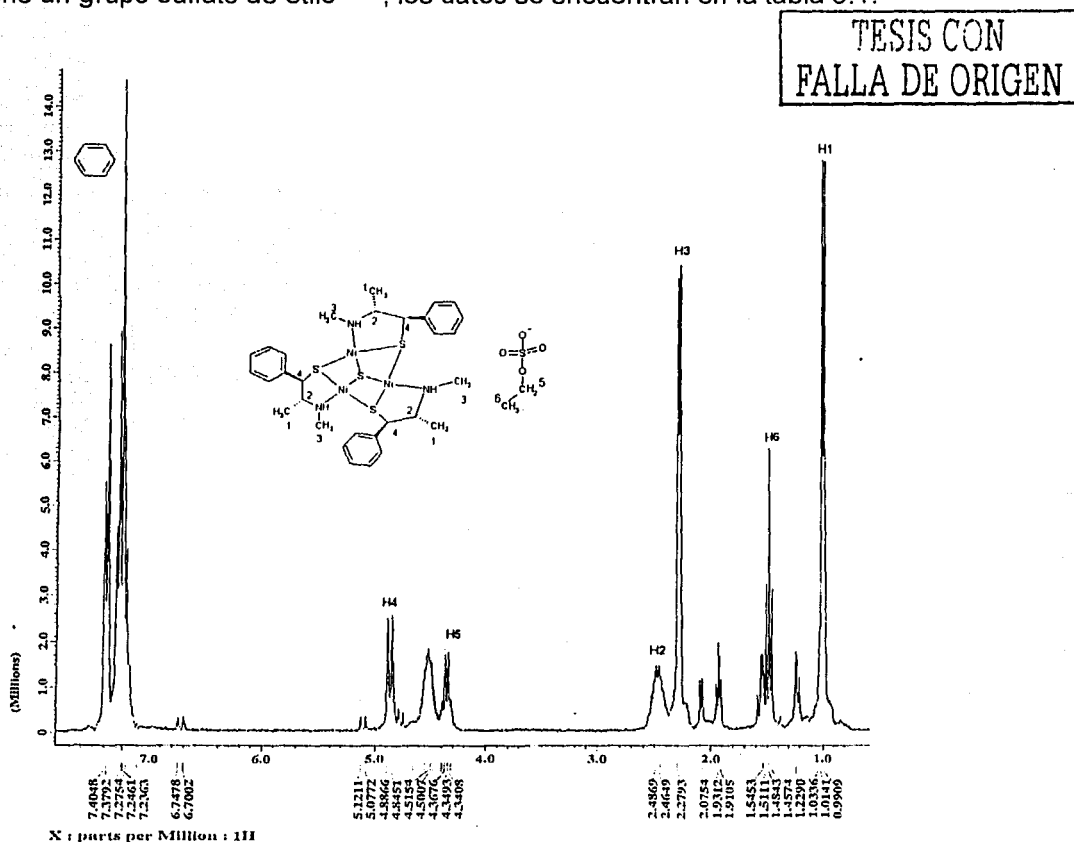


Figura 6.2. Espectro de RNM ^1H del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

Tabla 6.1. Datos de RMN de ^1H , del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5 \text{OSO}_3$
 δ en ppm.

Compuesto	H1(d)	H2(m)	H4(d)	N-CH3	C_6H_5
dpse-S	1.06 J = 6.5 Hz	3.81	4.42 J = 8.7 Hz	2.34	7.26-7.35
$[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]$	1.00	2.46	4.86	2.28	7.23-7.40
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$	J = 6.2 Hz		J = 11.1 Hz		

El espectro de ^{13}C determinado en CDCl_3 se presenta en la figura 6.3. Se observa que el N-metilo (C3) se desplaza a mayor frecuencia por 10 ppm, esto se debe a cambios en la densidad electrónica en el átomo de nitrógeno debido a la coordinación al centro metálico, así como a efectos conformacionales.

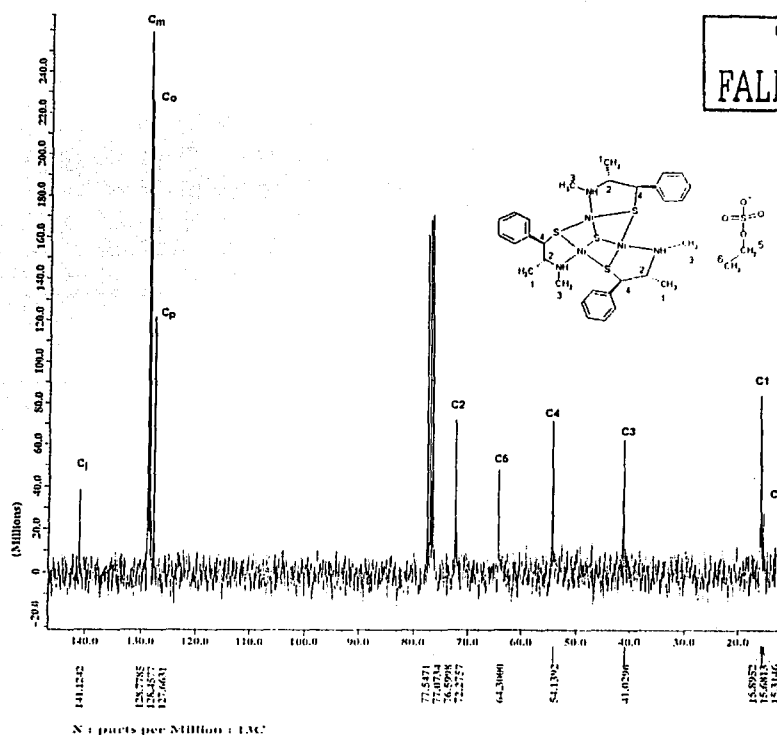


Figura 6.3. Espectro de NMR ^{13}C del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5 \text{OSO}_3$.

El carbono 2 se desplaza a frecuencias altas 13.2 ppm, lo que indica que la densidad del carbono disminuye por efecto de la donación electrónica del nitrógeno al átomo de níquel.

También se observan dos señales nuevas, una en 64.3 ppm que corresponde a un grupo OCH₂R (C5) y otra que se encima a la señal del C-1, esta señal aparece en 15.3 ppm y corresponde a un grupo metilo (C6). A partir de los datos de IR y de la RMN se infiere que existe la coordinación M-S.

Tabla 6.2. Datos de RMN de ¹³C del compuesto [Ni₃(dpse-S)₃S] C₂H₅OSO₃

Compuesto	C1	C2	C3	C4	Aromáticos
Dpse-S	13.9	59.0	31.1	54.7	C _f =138.8, C _o =128.6 C _m =129.2, C _p =128.2
[Ni ₃ (dpse-S) ₃ S] C ₂ H ₅ SO ₃	15.6	72.2	41.0	54.1	C _f =141.1, C _o =128.4 C _m =128.7, C _p =127.6

Para confirmar la asignación anterior se llevó a cabo el experimento HETCOR ¹H, ¹³C (figura 6.4).

Con ello se confirma que la asignación de las señales es correcta y que la señal múltiple en 4.5 ppm no correlaciona con ningún átomo de carbono, la señal en 1.2 ppm correlaciona con el C6 del metileno del sulfato de etilo, por lo que propongo que en solución el sulfato de etilo debe estar interaccionando de diversas maneras lo que produzca una diferencia en los desplazamientos químicos.

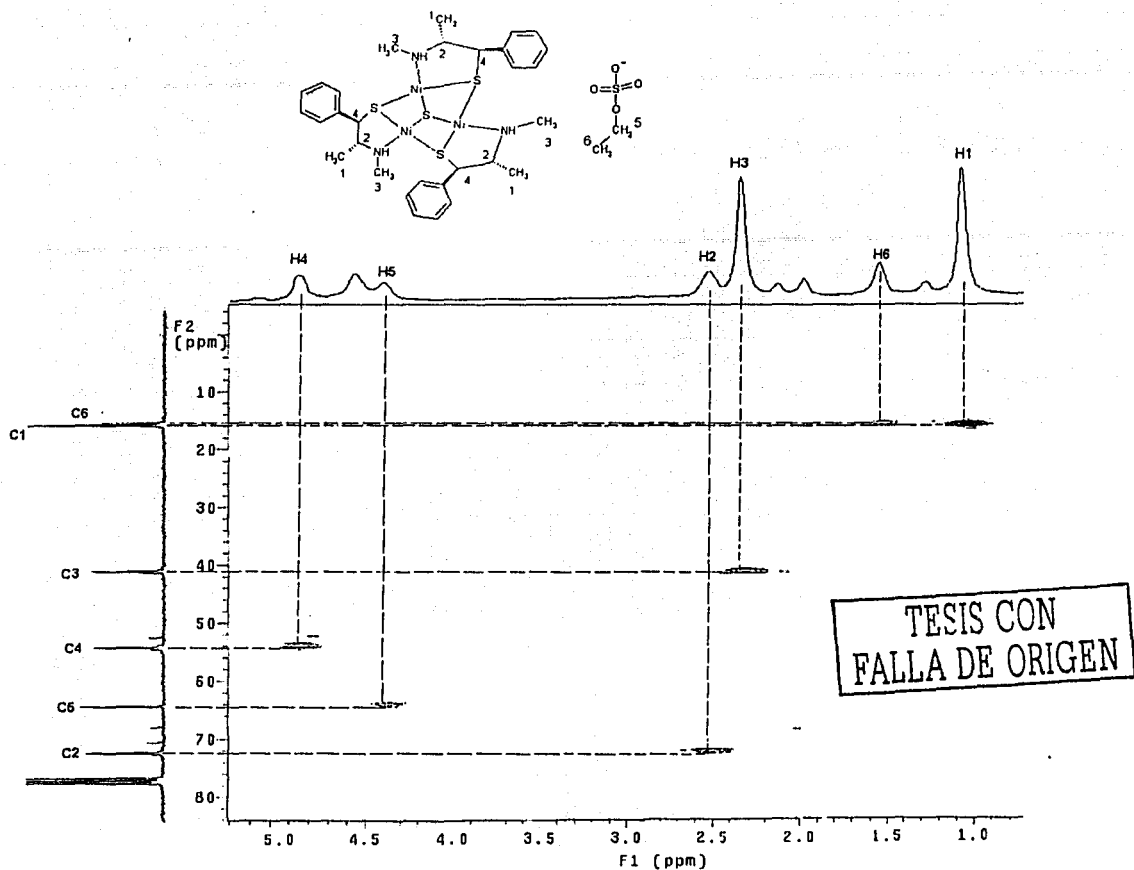
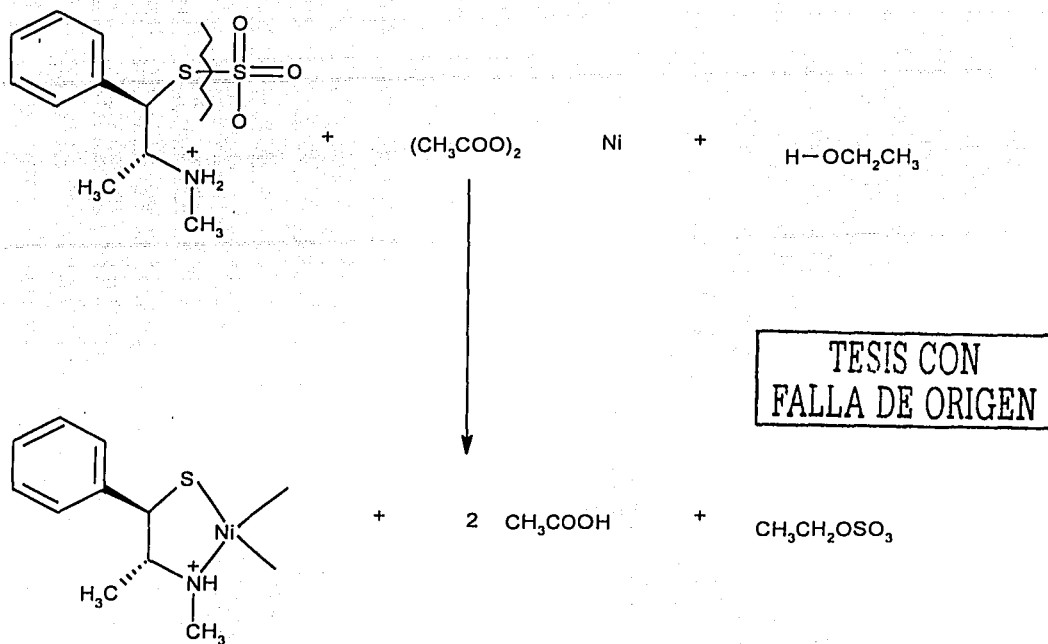


Figura 6.4. Experimento HETCOR ^1H , ^{13}C para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$

Se propone que al llevarse a cabo la reacción se rompe el enlace S-S del ligante desprendiéndose SO_3^{2-} , el cual reacciona con el etanol del medio de reacción para producir sulfato de etilo (esquema 6.2), y desprendiendo ácido acético, lo que solamente se confirmaría aislando algún intermediario de la reacción.



Esquema 6.2. Formación del compuesto de coordinación de níquel con el ligante dpse-S.

6.1.1 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5 \text{OSO}_3$

Se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos-X de los cristales obtenidos de este compuesto, sin embargo no difrataron adecuadamente (R_1 de todos los datos = 0.208).

El diagrama de ORTEP del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5 \text{OSO}_3$ se muestra a continuación (figura 6.5).

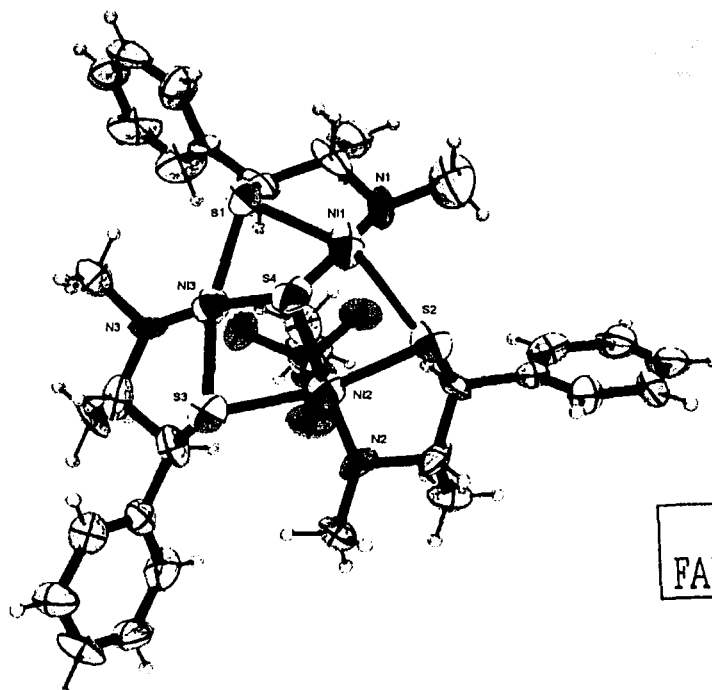


Figura 6.5. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

Los resultados son muy interesantes pues el compuesto es un cúmulo formado por un centro $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$ en donde los átomos de níquel se unen por puentes de azufre mediante un puente μ_3 -sulfuro, tres grupos μ_2 -tiolato y tres aminas secundarias, el compuesto es semejante al obtenido por Seidel y colaboradores⁸.

Los átomos de níquel tienen geometrías cercanas a un cuadrado plano, el azufre que se encuentra en el ápice de la molécula está en el vértice de un tetraedro completado con los átomos de níquel, esto se observa mejor en la figura 6.6. El átomo de azufre del puente μ_3 -sulfuro debe provenir del ligante, este fenómeno ya lo había reportado Henkel y colaboradores en 1998²¹, sin embargo el mecanismo por medio del cual se lleva a cabo no está elucidado aún.

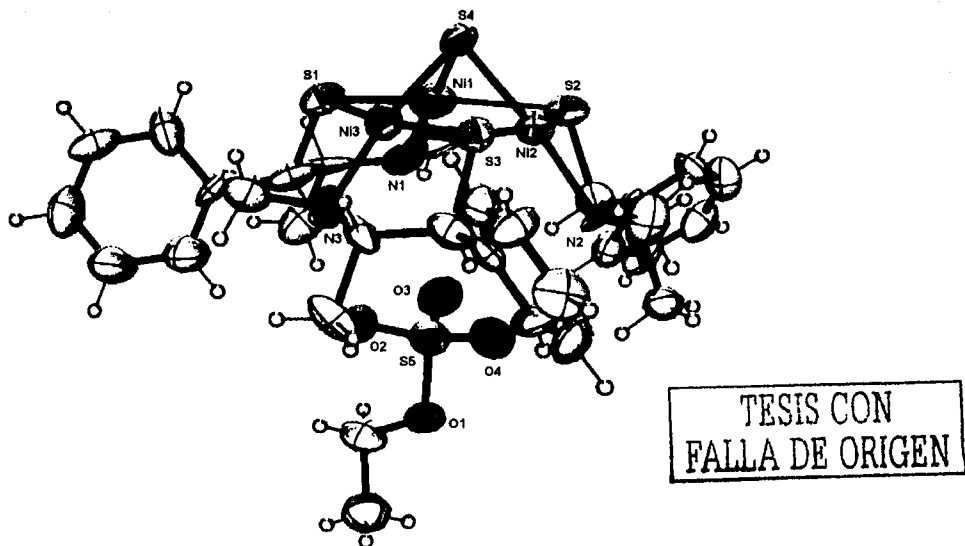


Figura 6.6. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

Se observa como producto de la reacción una molécula de sulfato de etilo, la cual se coloca en la cavidad que forman los anillos aromáticos, esto viene a confirmar lo encontrado en IR y NMR de ^1H y ^{13}C .

El estado de oxidación del níquel es 2, como se deduce de su diamagnetismo y su estructura de cuadrado plano, el sulfato de etilo tiene una carga negativa y por lo tanto la pregunta que sigue es acerca del estado de oxidación del nitrógeno y de los átomos de azufre coordinados al metal.

Para conocer la naturaleza del átomo de nitrógeno se decidió llevar a cabo el estudio de RMN ^{15}N , a pesar de que este isótopo se encuentra en muy poca abundancia (0.37%); esta técnica da información del número de sustituyentes en el átomo de nitrógeno y por lo tanto de su estado de oxidación^{22,23}, el espectro se puede observar en la figura 6.7.

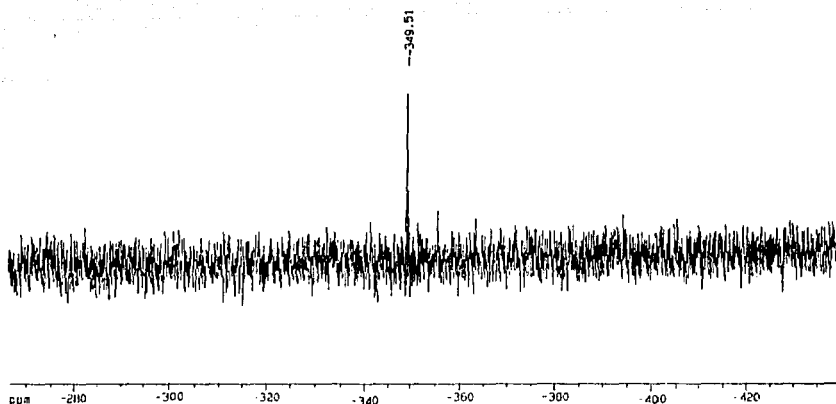


Figura 6.7. Espectro de NMR ^{15}N del complejo $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

El espectro muestra una sola señal centrada en -349.5 lo que indica un solo tipo de nitrógeno y que es cuaternario. Las cargas se pueden analizar de la manera siguiente, los átomos de nitrógenos contribuyen con una carga positiva y los átomos de níquel con dos por lo tanto hay nueve cargas positivas, el sulfato de etilo tiene una carga negativa y los cuatro átomos de azufre dos negativas por lo tanto el compuesto es neutro.

6.2 Síntesis del compuesto de coordinación trinuclear de níquel a partir de acetato de níquel en propanol.

Con el fin de elucidar la influencia del disolvente en la reacción se usó propanol. Se llevó a cabo el mismo método de síntesis que en la reacción anterior y se obtuvieron resultados similares, pero en mayor rendimiento de los cristales color café (43 %), tampoco se pudo determinar la rotación óptica.

El espectro de IR (figura 6.8) muestra un patrón de comportamiento similar al del compuesto discutido anteriormente.

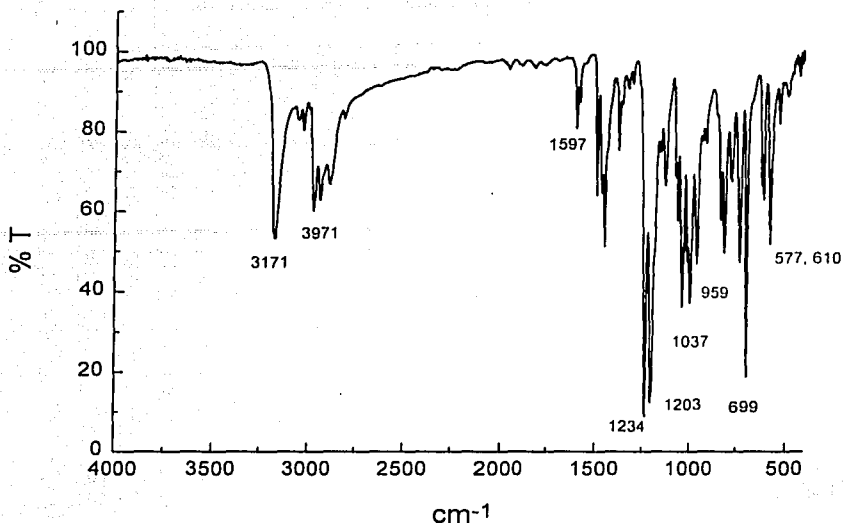


Figura 6.8. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3] \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

Se asignaron las vibraciones correspondientes al grupo $\nu_{\text{sim}}(\text{RO-SO}_3)$ en 1037 cm^{-1} y a $\nu_{\text{as}}(\text{RO-SO}_3)$ en 1234 cm^{-1} . En el compuesto anterior estas bandas aparecen en 1016 cm^{-1} y 1236 cm^{-1} por lo que se deduce que este grupo, al igual que en el compuesto anterior, no participa en la coordinación al níquel.

Las señales asignadas al grupo $\text{R}_2\text{-NH}_2^+$ que en el ligante aparecen en 1228 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} se desplazan a 1203 y 2971 cm^{-1} lo cual indica que estos grupos están unidos al níquel. También se observan las bandas correspondientes al enlace M-S en 577 cm^{-1} , por lo tanto se propone que se ha obtenido un sistema similar al preparado en etanol.

El espectro de RMN de ^1H , determinada en CDCl_3 , presenta bandas anchas, pero con los mismos desplazamientos que presenta el compuesto obtenido en etanol (figura 6.9).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

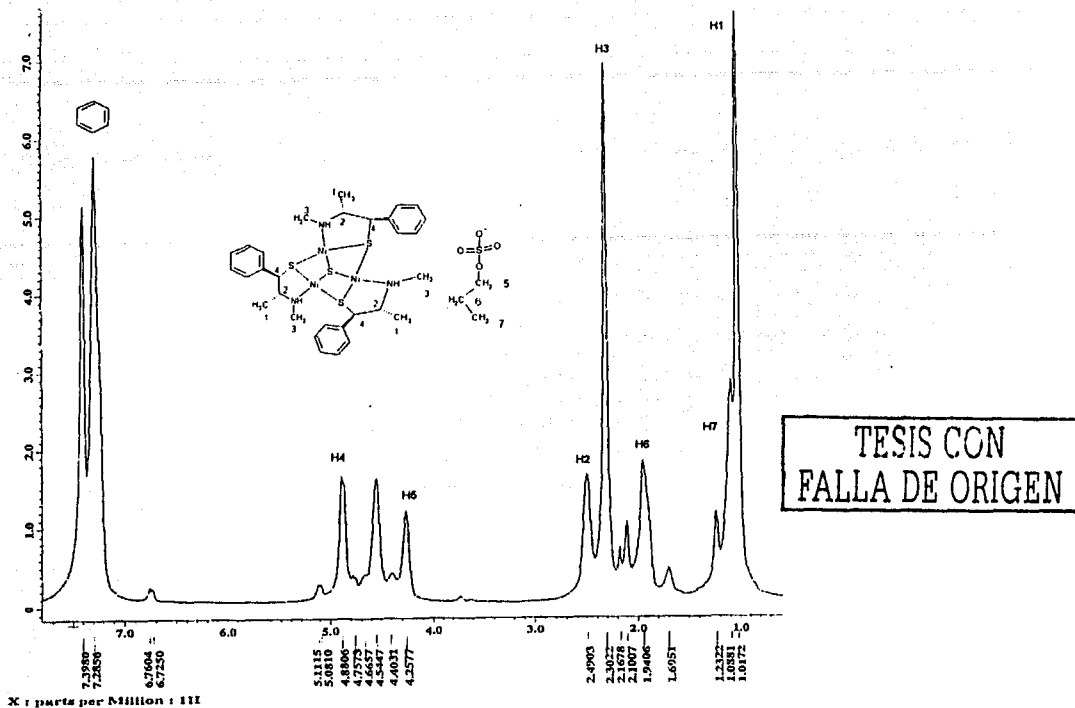


Figura 6.9. Espectro de NMR ^1H del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$.

Se asignan tres señales nuevas que corresponden a un grupo sulfato de propilo, la formación de este compuesto da certeza de la importancia del disolvente en la reacción el cual se ve involucrado para dar lugar al compuesto trinuclear.

Tabla 6.3. Datos de RMN de ^1H , del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$
 δ en ppm.

Compuesto	H1(d)	H2(m)	H4(d)	N-CH3	C ₆ H ₅
dpse-S	1.06 J = 6.5 Hz	3.81	4.42 J = 8.7 Hz	2.34	7.26-7.35
$[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$	1.01	2.49	4.88	2.23	7.28-7.39

En el espectro de RMN de ^{13}C se observan 7 señales cuya asignación se basa en los resultados espectroscópicos del compuesto anterior, considerando que el ambiente químico en los diferentes carbonos debe ser muy similar, se pueden asignar las señales del espectro de ^{13}C (figura 6.10).

Al observar la tabla 6.4, se encuentra que los desplazamientos químicos son muy similares para ambos compuestos de níquel, el carbono 2 se desplaza a frecuencias altas por 10 ppm con respecto al ligante, lo que indica que este carbono está desprotegido y que los efectos electrónicos por la coordinación del nitrógeno al centro metálico están retirando densidad electrónica de los carbonos unidos al metal.

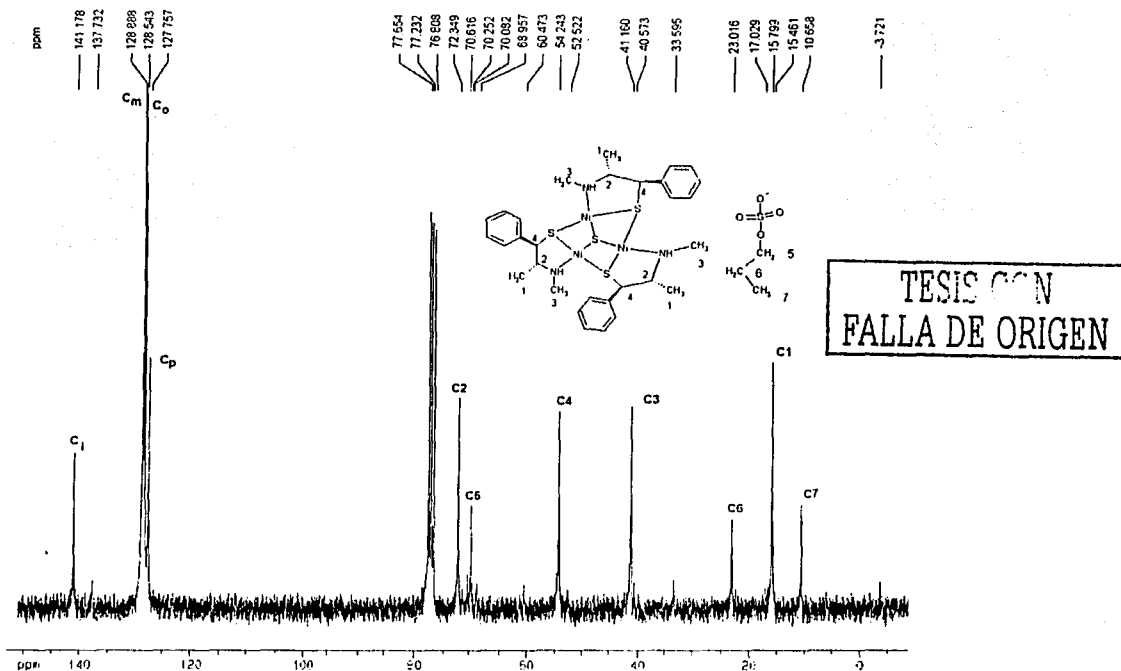


Figura 6.10. Espectro de NMR ^{13}C del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-Si})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

Tabla 6.4. Datos de RMN de ^{13}C del ligante y de los dos compuestos trinucleares de níquel, δ en ppm.

Compuesto	C1	C2	C3	C4	Aromáticos
dpse-S	13.9	59.0	31.1	54.7	$C_i=138.8$, $C_o=128.6$ $C_m=129.2$, $C_p=128.2$
$[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$	15.6	72.2	41.0	54.1	$C_i=141.1$, $C_o=128.4$ $C_m=128.7$, $C_p=127.6$
$[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]$ $\text{C}_2\text{H}_7\text{SO}_3$	15.7	72.3	41.1	54.2	$C_i=141.1$, $C_o=128.5$ $C_m=128.8$, $C_p=127.7$

Se pueden asignar las tres señales restantes, las cuales corresponden a tres carbonos de un sulfato de propilo que se forma en el seno de la reacción, el metilo (C7) que aparece en 10 ppm, el metileno (C6) que se observa en 23 ppm y el metileno del grupo R-CH₂-O que aparece en 70.6 ppm, todos ellos se observan en las regiones características²⁰.

El espectro de RMN de ^{15}N (figura 6.11), presenta una sola señal en -363.9 ppm que corresponde a un nitrógeno cuaternario. Por lo tanto el balance de cargas en el complejo da los mismos estados de oxidación para níquel, azufre y nitrógeno como se esperaba.

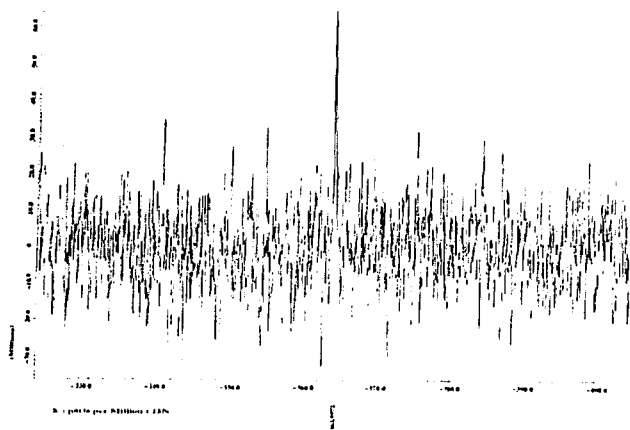


Figura 6.11. Espectro de NMR ^{15}N del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$.

6.2.1 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$

Se llevó a cabo el estudio por difracción de rayos-X de este compuesto, que se pudo resolver bien, los datos se presentan en el apéndice 1, el diagrama de ORTEP se observa en la figura 6.12.

Se tiene un cúmulo trinuclear de níquel, similar al obtenido en etanol, con puentes $\mu_2\text{-S}$, un puente $\mu_3\text{-S}$ y el nitrógeno coordinado al centro metálico, la geometría alrededor de cada átomo de níquel es cuadrada plana distorsionada, los valores de las distancias de enlace se muestra en la tabla 6.4.

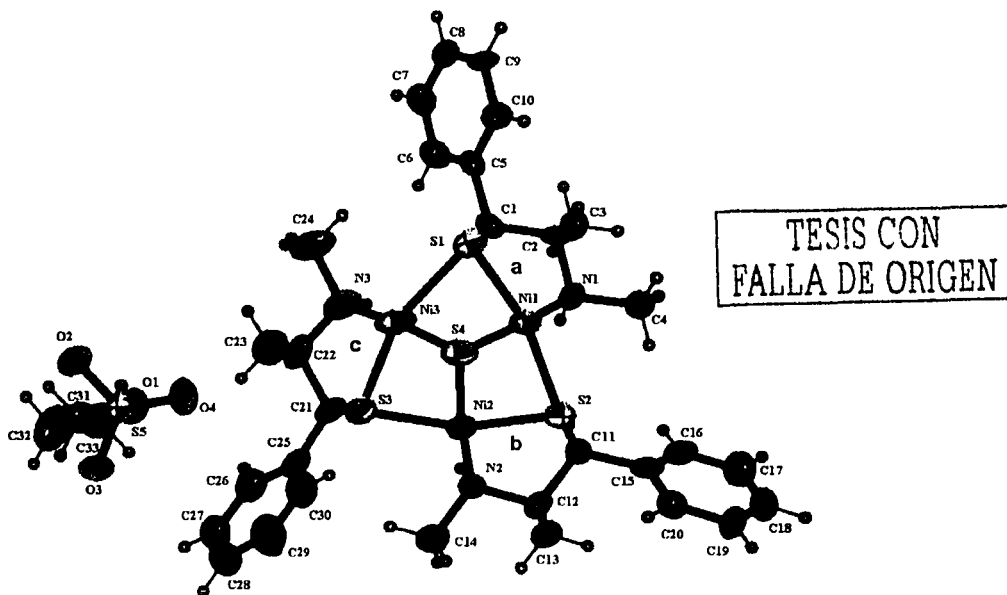
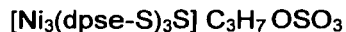


Figura 6.12. Diagrama de ORTEP del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$.

Las distancias más cortas son las correspondientes a los anillos quelatos que se forman debido a la coordinación del ligante con el átomo de níquel (anillos a, b, c), las distancias metal-azufre miden en promedio 2.15 Å y las correspondientes distancias Ni-N se encuentran alrededor de 1.9 Å.

Tabla 6.4 Algunas distancias de enlace en Å, del compuesto



Ni(1)-N(1)	1.976(6)	Ni(2)-N(2)	1.951(7)	Ni(3)-N(3)	1.977(8)
Ni(1)-S(1)	2.152(3)	Ni(2)-S(2)	2.149(3)	Ni(3)-S(3)	2.155(3)
Ni(1)-S(4)	2.177(3)	Ni(2)-S(4)	2.171(3)	Ni(3)-S(4)	2.176(3)
Ni(1)-S(2)	2.228(2)	Ni(2)-S(3)	2.223(3)	Ni(3)-S(1)	2.393(3)

Ni(1)....Ni(2)	2.752(2)	Ni(1).....Ni(3)	2.820(2)	Ni(2)....Ni(3)	2.786(2)
----------------	----------	-----------------	----------	----------------	----------

La distancia más larga corresponde al enlace Ni(3)-S(1) (2.39 Å), la diferencia es importante con respecto a los demás enlaces, por lo tanto se requiere un análisis de las interacciones intermoleculares en la red cristalina, ya que si se analizan los ángulos en el cúmulo $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$ la suma de todos ellos, para cada átomo de níquel (figura 6.13) son de alrededor de 360° (Ni1 358.95° , Ni2 359.15° y Ni3 359.03°), esto quiere decir que los átomos de níquel se encuentran en el plano que forman los átomos coordinados a ellos.

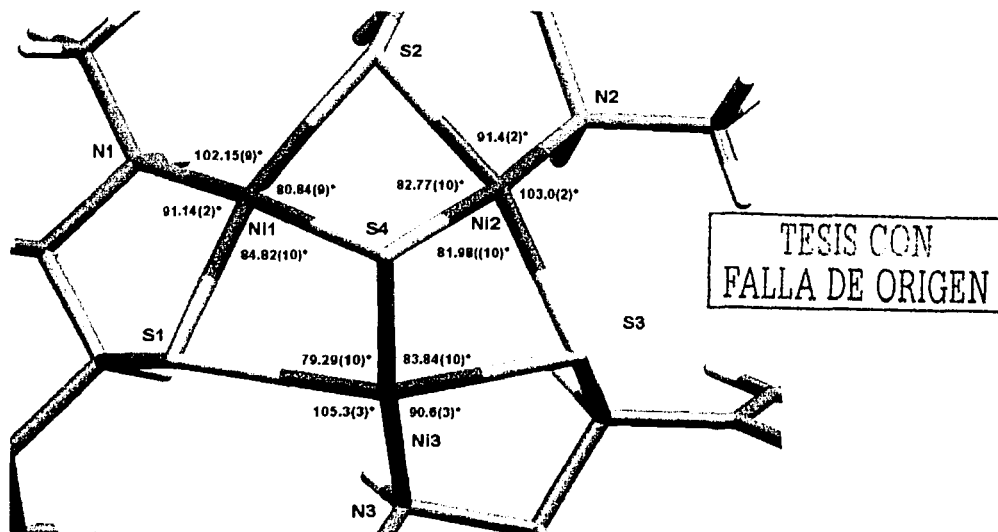


Figura 6.13. Ángulos alrededor de cada átomo de níquel del compuesto



Al analizar las interacciones en el compuesto de coordinación, en primer lugar se puede observar que los grupos fenilo y metilo unidos a carbono se encuentran orientados hacia la cavidad localizada debajo del plano que define el triángulo de níquel (figura 6.14), estos grupos interaccionan con la molécula de sulfato de propilo que se encuentra orientada en esa posición.

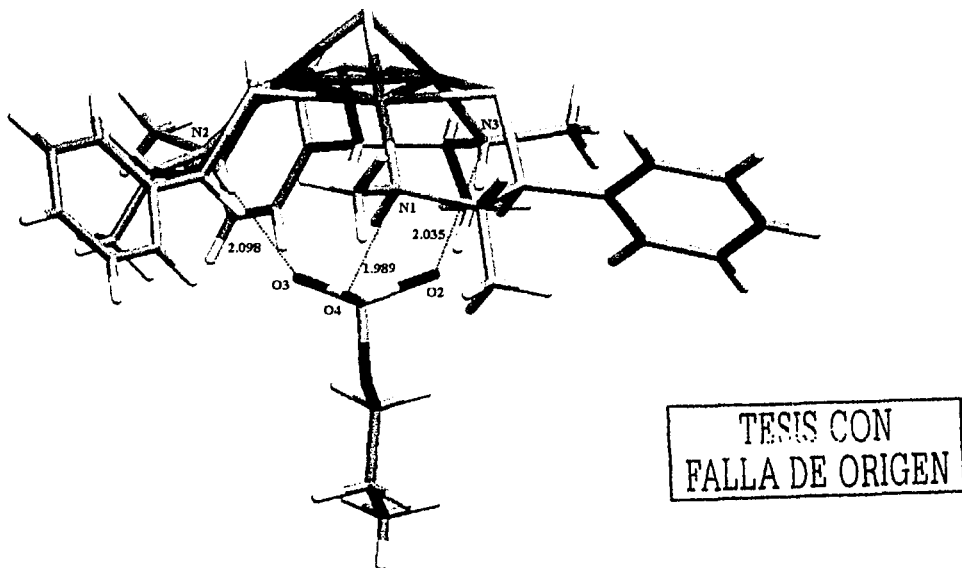


Figura 6.14. Interacciones intramoleculares presentes en el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

Los átomos de hidrógeno del N-H coordinado también se encuentran orientados hacia la misma cavidad y forman puentes con los oxígenos del sulfato de propilo formado en la reacción (figura 6.14), estos puentes hacen el sistema muy estable.

Además de estas interacciones en la red existen muchas más, en la figura 6.15 se observan algunas de ellas entre los grupos fenilos de una molécula hacia el grupo metilo del sulfato de propilo de una molécula adyacente.

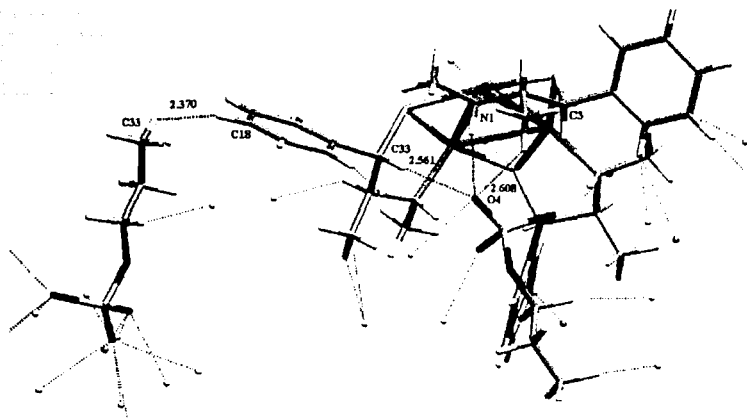
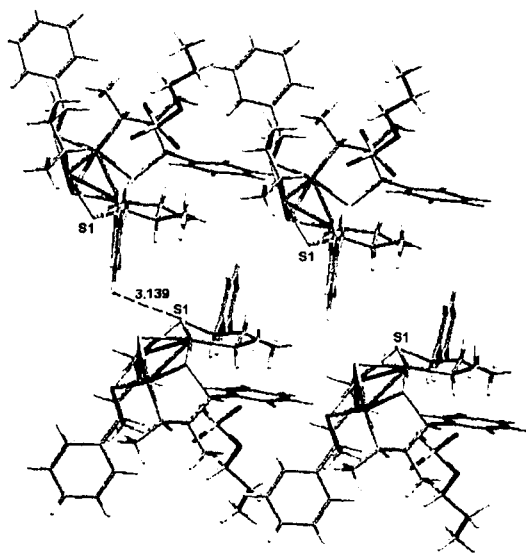


Figura 6.15. Interacciones en la red del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

En la figura 6.16 se puede observar que el azufre S1 se encuentra orientado hacia una cavidad donde no existen interacciones el grupo fenilo es el más cercano y esta a una distancia de 3.139 Å, esto podría ser la causa de que la distancia de enlace sea más larga y que este átomo de azufre se acomode en este sitio sin ningún impedimento,



TECNOLOGIA
FALLA DE ORIGEN

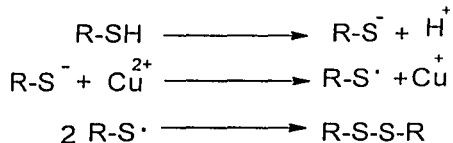
Figura 6.16. Interacciones en la red del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

Todos los ángulos y distancias que presenta este compuesto de coordinación, se encuentran en los intervalos de compuestos similares reportados en la literatura^{24,25,26}, sobre todo con el compuesto reportado por Berkessel A. y colaboradores¹⁰ un punto importante es que el nitrógeno se convirtió en un átomo estereogénico de configuración *R*, el cúmulo es una molécula quiral ópticamente activa, por lo que este es el primer ejemplo de cúmulos con estas características estereoquímicas y como proponen Berkessel y colaboradores, es probable que se pueda llevar a cabo interacciones enantioselectivas en la cavidad, intercambiando los sulfatos de alquilo con sustratos como percloratos, fosfatos etc. lo que abre un gran número de posibilidades en la química de estos sistemas.

Ambos compuestos presentan un átomo de azufre en el ápice del cúmulo, formando un tetraedro con los tres átomos de níquel coordinados a él. Para saber si la reacción podría promoverse adicionando una fuente externa de azufre, se llevaron a cabo reacciones adicionando tiosulfato de sodio (NaS₂O₄), sulfuro de sodio (Na₂S), y azufre; respectivamente al medio de reacción, en diferentes proporciones.

En ningún caso hubo cambios en las reacciones, por lo tanto la formación del cúmulo debe involucrar reacciones intramoleculares y entre ellas la oxidación del grupo SO₃²⁻ que debe ser la fuente de azufre (S²⁻) el cual da lugar al puente μ₃.

La reacción es un reto para poder conocer el mecanismo por medio del cual se forman estos cúmulos, existen muchas posibilidades, una de ellas es el mecanismo de los puentes disulfuro por medio de radicales libres.



También se sabe que los tiosulfatos se oxidan fácilmente con oxígeno, dando lugar a azufre elemental²⁷.

Por lo tanto la formación del compuesto trinuclear también involucra la presencia del oxígeno del medio ambiente.

Bibliografía:

- 1.- E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*, Ed. ACS symposium series 653, USA. 1996.
- 2.- S. Benini, W. Rypniewski, K. Wilson, S. Miletti, S. Ciurli, S. Mangani, *Structure*, **7**, (1999), 205.
- 3.- P. C. Willkins, R. G. Wilkins, *Inorganic Chemistry in Biology*, Oxford Chemistry Primers, (UK) 1997.
- 4.- A. Volbeda, M. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. Fontecilla-Camps, *Nature*, **373**, (1995), 580.
- 5.- A. Marr, D. Spencer, M. Schröder, *Coordination. Chem. Rev.* **219**, 2001, 1055.
- 6.- P. M. Vignais, B. Billoud and J. Meyer, *FEMS Microbiology Reviews*, **25**, (2001), 455.
- 7.- Y. Nicolet, C. Caravazza and J. C. Fontecilla-Camps, *J. Inorg. Biochem.* **91**, (2002), 1.
- 8.- J. A. W. Verhagen, D. D. Ellis, M. Lutz, A. L. Speak, E. Bouwman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002), 1275-1280.
- 9.- F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1996), 777.
- 10.- A. Berkessel, J. W. Bats, M. Hüber, W. Haase, T. Neumann, L. Seidel, *Chem. Ber.* **128**, (1995), 125.
- 11.- H. W. Dudley, M. A. I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 3a. ed. Mc.Graw Hill Book Company (UK) (1980).
- 12.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. 1a Edición, Alhambra, España (1980).
- 13.- L. N. Alper, W. E. Keiser, H. A. Szymanski, *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, A plenum/Rosett Editon.
- 14.- K. Nakamoto., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourth edition a Wiley-Interscience Publication (1986).

- 15.- A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, (1981), 934
- 16.- E Königer-Ahlborn, A. Müller, A. D. Cormier, J. D. Brown, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **14**, (1975), 2009.
- 17.- A. Müller, H.-H. Heinsen, G. Vandrish, *Inorg. Chem.* **13**, (1974), 1001.
- 18.- K . A. Jensen, B. M. Dahl, P.H. Nielsen, G. Borch. *Acta Chemica Scandinavica*, **26**, (1972), 2241-1154.
- 19.- C. J. Pourchert. The Library of NMR spectra, Edition II, Aldrich Chemical Company Inc. USA. (1983).
- 20.- H. Friebolin, *Basic One- and two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Ed. VCH, second edition, Germany (1993).
- 21.- G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988), 657.
- 22.- G. R. Bedford, P. J. Taylor, *Magn. Reson. Chem.* **33**, (1995), 383.
- 23.- D. Gudat, U. Fischbeck, F. Tabellion, M. Billen, F. Preuss, *Magn. Reson. Chem.*,**40**, (2002), 139.
- 24.- K. Matsumoto, I Nakanishi, H. Nakano, S. Ooi, *Polyhedron*, **15**, (1996), 501.
- 25.- K. Matsumoto, H. Nakano, S. Ooi, *Chem. Lett.* (1996), 823.
- 26.- M. Cha, J. Sletten, S. Critchlow, J.A, Kovaks, *Inorg. Chim. Acta*, **263**, (1997), 153.
- 27.- J. J. Lagowski, *Química Inorgánica Moderna*, Ed. Reverté, 1978, España.

CAPÍTULO VII

Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo se reportan la preparación de compuestos de coordinación y la estereoquímica de las reacciones de los ligantes H₂cpse, H₂ceph y dpse-S con los acetatos de los iones metálicos de cobre(II), cobalto(II) y níquel(II).

De los ligantes H₂cpse y H₂ceph, se obtuvieron seis compuestos puros [Cu(Hcpse)₂].H₂O, [Cu(Hceph)₂].H₂O, [Co(Hcpse)₂].2H₂O, [Co(Hceph)₂].2H₂O, [Ni(Hcpse)₂].2H₂O y [Ni(Hceph)₂].½H₂O.

Estos compuestos de coordinación presentaron geometrías octaédricas distorsionada con el ligante H₂cpse y en todo los casos el ligante se coordinó en forma tridentada, presentando isomería *fac-mer*.

De los 15 isómeros posibles para este tipo de compuestos solamente se encontró el isómero *fac* todo *trans*, por lo que la síntesis es enantioselectiva.

Los complejos del ligante H₂ceph mostraron un comportamiento novedoso, sobre todo el compuesto de cobre pentacoordinado, el cual presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, esta diferencia de geometría con respecto a los compuestos de H₂cpse permitió elucidar la influencia de los ligantes en las reacciones.

Por lo que se encontró que la formación de los compuestos de coordinación mononucleares involucra una serie de interacciones estéricas entre los grupos C-metilo, N-metilo y fenilo. Si el C-metilo está *trans* al grupo fenilo se estabilizan compuestos octaédricos, si estos grupos están en posición *cis* evitan la formación del enlace Cu-O(grupo alcohol), este factor estérico explica la formación del compuesto [Cu(Hceph)₂].H₂O, por lo que los ligantes condujeron la estereoespecificidad de las reacciones.

Los valores de rotación óptica para los compuestos octaédricos derivados del H₂cpse, se deben a la contribución de la rotación óptica de los carbonos quirales de los ligantes coordinados y a la quiralidad del centro metálico, ya que la quiralidad de los átomos de nitrógeno coordinados se cancela.

En todos los compuestos mononucleares los grupos alcohol coordinados al centro metálico conservan sus protones y poseen carácter ácido.

Esta propiedad de los nuevos compuestos, conduce a la formación del compuesto trinuclear triangular de cobre $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, el cual presentó una geometría de pirámide de base cuadrada.

Nuevamente la formación del complejo es conducida por efectos estéricos en donde los C-metilo y N-metilo se orientan colocándose lo más lejos posible y los grupos fenilo se ordenan en forma de hélice por debajo del plano de la pirámide, formando una cavidad, el compuesto se obtiene por la desprotonación del compuesto mononuclear de cobre con H_2cpse .

Este compuesto trinuclear de cobre presentó propiedades magnéticas interesantes, es un compuesto con acoplamiento antiferromagnético y a baja temperatura se proponen interacciones de superintercambio mediante moléculas de agua que forman puentes de hidrógeno intermoleculares.

El adecuado ajuste de los datos de la curva de χ_{MT} vs T explica y fundamenta ésta propuesta de superintercambio, por lo que se logró aplicar un modelo teórico que explica adecuadamente lo observado en la experimentación.

Es muy probable que en la formación del compuesto trinuclear de cobre $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, la molécula con nitrógeno *R*, sea la que involucra cambios conformacionales; lo cual se deduce debido a que en los compuestos de coordinación mononucleares la molécula de ligante que se coordina en forma tridentada, en todos los compuestos, posee un nitrógeno con configuración *S* al igual que todas las moléculas de ligante en el compuestob trinuclear.

En el caso del compuesto trinuclear de níquel $[\text{Ni}_2(\text{Acdepseti})_3\text{S}] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$ todos los nitrógenos tiene configuración *R*, esto es importante ya que los carbonos quirales C-metilo y C-fenilo poseen la misma configuración que para el ligante H_2cpse , que es el que conduce a la formación del compuesto trinuclear de cobre con nitrógenos con configuración *S*. Esto nos dice que el grupo carboxilo que se

introduce en la efedrina o en la pseudoefedrina, es capaz de cambiar la estereoselectividad del sistema.

Esto hizo posible la obtención del primer ejemplo de un cúmulo de níquel ópticamente activo, en donde se forma una cavidad que tiene la capacidad de formar interacciones de puente de hidrógeno con sustratos aniónicos.

El mecanismo de formación de este compuesto involucra múltiples factores:

- i) El ión metálico, ya que con cobre y cobalto no se lleva a cabo reacción alguna.
- ii) El disolvente, el cual se ve involucrado directamente en la reacción.
- iii) El grupo tiosulfato que es muy reactivo y debe ser la fuente de azufre en el puente μ_3 .

Sin embargo propongo que el factor más importante es la presencia de oxígeno en el medio de reacción que debe ser el que inicie la reacción. Esto se puede probar llevando a cabo reacciones en atmósfera de nitrógeno y en disolventes secos. Por lo que esta reacción aún presenta retos nuevos para aclarar como se lleva a cabo.

Recapitulando se concluye que los ligantes ópticamente puros condujeron a síntesis estereoespecíficas, donde el tipo de compuesto de coordinación obtenido dependió del ligante de partida, si era *treo*. se obtenían compuestos octaédricos, si se parte del ligante *eritro* se formaban compuestos pentacoordinados.

El compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ podría funcionar como modelo de metaloenzimas, para lo cual se recomienda hacer el estudio electroquímico.

El compuesto trinuclear $[\text{Ni}_2(\text{Acdepseti})_3\text{S}] \text{C}_3\text{H}_7 \text{OSO}_3$ podría funcionar o bien, modelar sistemas enzimáticos de hidrógenasas, esto se podría lograr haciendo reaccionar el trinuclear de níquel con diferentes sales de hierro para tratar de formar puentes sulfuro entre ambos metales.

Este trabajo presenta las siguientes perspectivas:

Se propone llevar a cabo la síntesis de sistemas trinucleares mixtos, haciendo reaccionar los compuestos de coordinación octaédricos $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ derivados del ligante

H₂cpse a pH entre 6-8, con las sales metálicas Cu(CH₃COO)₂, Co(CH₃COO)₂ y Ni(CH₃COO)₂ llevando a cabo todas las posibles combinaciones.

En donde el compuesto trinuclear reportado en esta tesis es el único obtenido hasta ahora, las demás reacciones esperan para ser llevadas a cabo. Estos compuestos pueden presentar propiedades magnéticas muy interesantes si se logran obtener sistemas trinucleares mixtos.

También propongo llevar a cabo la síntesis de nuevos ligantes a partir de epinefrina y fenilefrina para seguir estudiando la influencia de la quiralidad de los ligantes en la obtención de compuestos de coordinación con propiedades nuevas (espectroscópicas, magnéticas, estructurales etc.) llevando a cabo síntesis enantioselectivas.

CAPÍTULO VIII

Parte Experimental

8.1. Reactivos.

Todos los reactivos y disolventes utilizados en este trabajo son grado analítico y se emplearon sin ningún tipo de purificación (sólo que se especifique lo contrario).

8.2 Instrumentación.

Los espectros de infrarrojo en el intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ fueron obtenidos en un equipo Nicolet FT-IR 740 empleándose en todos los casos pastillas de KBr.

Los análisis elementales se llevaron a cabo en un microanalizador Fison EA1108, estos dos equipos se encuentran en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros electrónicos en solución y reflectancia difusa se midieron en un espectrofotómetro CARY 5E UV-Vis-NIR, en el intervalo de $250-2500\text{ nm}$ ($40000-4000\text{ cm}^{-1}$).

Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras en polvo se llevaron a cabo en una balanza Johnson-Matthey utilizando el método de Gouy. Estos equipos se utilizaron en el laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM.

Las mediciones de la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, se hicieron en un magnetómetro tipo péndulo, MANICS DSM8, equipado con un criostato de flujo continuo de helio Oxford CF 1200 S, en el intervalo de temperatura de $300-4\text{ K}$ en un campo magnético de 1.5 T . Los espectros de RPE se obtuvieron en un espectrómetro Bruker ES200. Estas

mediciones se llevaron a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona.

Para los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{15}N se empleó un espectrofotómetro Jeol GSX-270 del Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.

Para todos los compuestos se llevó cabo la difracción de rayos-X en la universidad de Munich en Alemania, utilizando un difractor Enraf Nonius IPD de hemiesfera empleándose la radiación $\text{Mo-K}\alpha$, con excepción del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{Acdepseti})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5 \text{OSO}_3$ el cual fue resuelto en un equipo Enraf Nonious CAD4 empleando la radiación $\text{Mo-K}\alpha$, en la Universidad de Sussex, Inglaterra. En el apéndice I se condensan los parámetros de colección para cada estructura.

8.3. Síntesis de los compuestos H_2cpse y H_2ceph^1 .

N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metil glicina (H_2cpse). Una mezcla de 1S,2S (+)pseudoefedrina (5g, 30.3 mmol), glioxal (40% en agua; 4.8 mL, 33.3 mmol) y etanol (5 mL) se puso en agitación a 70 °C por 16 horas, la mezcla se evaporó a vacío y el producto se recristalizó de etanol/acetona. Rendimiento 78-80%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 64.55/63.25; %H 7.67/7.92; %N 6.27/5.93 para una fórmula mínima $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (223.12 g/mol). La rotación óptica determinada a temperatura ambiente fue de $[\alpha]_D = +70.74^\circ$ ($c=14.7/10\text{mL}$, H_2O , $b = 1\text{dm}$).

N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(R)feniletil]-N-metil glicina H_2ceph . Se llevó a cabo el mismo procedimiento experimental que en la reacción anterior, pero en vez de utilizar 1S,2S (+)pseudoefedrina, se trabajó con la 1S,2R (+)efedrina. Rendimiento 70-78%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 64.55/63.36; %H 7.67/7.63; %N 6.27/6.09 para una fórmula mínima $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (223.12 g/mol). La rotación óptica determinada a temperatura ambiente fue de $[\alpha]_D = -15.28^\circ$ ($c=15.7/10\text{mL}$, H_2O , $b = 1\text{dm}$).

8.4. Síntesis del ácido (1*R*, 2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano, (dpse-S).

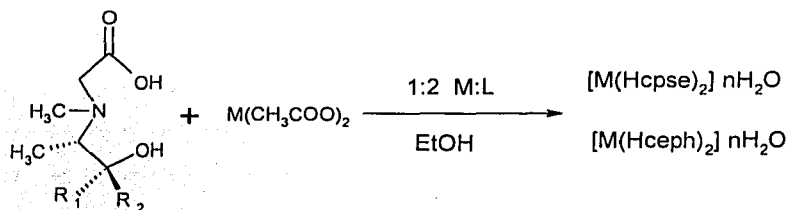
Hidrocloruro de Clorodeoxipseudofedrina (Cldepse). Se pesan 6.05g (36.6 mmol) de 1*S*2*R* (+)efedrina hemihidrato y se colocan en un matraz fondo redondo con salida lateral, se coloca en baño de hielo y se conecta a la línea de vacío. Se inyectó nitrógeno, se adicionaron 7.9 mL de SOCl₂ (13.06g, 109 mmoles). Se dejó en agitación 24 horas; se retiró el matraz y se le adicionó acetona fría hasta precipitar el producto, el cual se filtró y lavó con acetona. Rendimiento 80-95%, pf. 184-186 °C. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 54.56/55.09; %H 6.36/6.38; %N 6.87/7.05 para una fórmula mínima C₁₀H₁₅NCl₂ (219.05 g/mol), [α]_D²⁰ = -84.24° (c=16.5/10mL, DMSO, b = 1dm).

Ácido (1*R*, 2*R*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano, (dpse-S). Se pesaron 4.49 g (19.9 mmoles) de Cldepse en un matraz de dos bocas y se adicionaron 3.78 g (23.9 mmoles) de tiosulfato de sodio, se puso en un sistema para reflujo bajo corriente de nitrógeno, se inyectaron aproximadamente 40 mL de etanol seco y se puso a reflujo por 3 horas, se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente y luego en baño de hielo, se filtró el precipitado y se lavó con una pequeña cantidad de etanol frío y con una sola lavada con agua helada. Rendimiento 75-87%, pf. 180-182 °C. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 45.96/44.69; %H 5.78/6.01; %N 5.36/5.25; %S 24.53/23.95 para una fórmula mínima C₁₀H₁₅O₃NS₂ (261.04 g/mol), [α]_D²⁰ = -146.3° (c=15.0/10mL, DMSO, b = 1dm).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

8.5. Síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares con los ligantes H₂cpse y H₂ceph².

El método general de síntesis se ilustra en el siguiente esquema:



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

H₂cpse R₁= H, R₂= C₆H₅

H₂ceph R₁= C₆H₅, R₂= H

Esquema 6.1. Método general de síntesis.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Procedimiento General:

[Cu(Hcpse)₂]

Se pesaron 0.477g (2.13 mmol) de H₂cpse (H₂ceph) y se disolvieron en 20 mL de metanol caliente, por separado se disolvieron 0.213g (1.06 mmol) de Cu(CH₃COO)₂ en metanol caliente, se adicionó la disolución de sal metálica a la del ligante y se dejó agitando por 15 minutos, se formó un precipitado cristalino azul que se filtró y lavó con metanol frío. Rendimiento 86-90%, Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 56.74/56.31; %H 6.35/6.26; %N 5.51/5.33 para una fórmula mínima C₂₄H₃₂CuN₂O₆ (507.15 g/mol), [α]_D= -67.72° (c=15.8/10mL, metanol, b = 1dm) con μ = 2.06 MB.

[Cu(Hceph)₂].H₂O

Este compuesto se recrystalizó de una solución saturada de metanol, rendimiento 89-95%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 55.71/55.76; %H 6.43/6.46

; %N 5.42/5.41 para una fórmula mínima $C_{24}H_{32}CuN_2O_6 \cdot H_2O$ (525.16 g/mol), $[\alpha]_D = -204.40^\circ$ (c = 15.9/10mL, metanol, b = 1dm), $\mu = 2.07$ MB.

[Co(Hcpse)₂] \cdot 2H₂O

Este compuesto también cristalizó de metanol Rendimiento 73-84%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 53.43/53.01; %H 6.73/6.55; %N 5.19/5.05 para una fórmula mínima $C_{24}H_{32}CoN_2O_6 \cdot 2H_2O$ (539.18 g/mol), $[\alpha]_D = +7.51^\circ$ (c=17.3/10mL, metanol, b = 1dm), $\mu = 4.97$ MB.

[Co(Hceph)₂] \cdot 2H₂O

Rendimiento 65-79%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 53.43/53.48; %H 6.73/6.71; %N 5.19/5.24 para una fórmula mínima $C_{24}H_{32}CoN_2O_6 \cdot 2H_2O$ (539.18 g/mol), $[\alpha]_D = -76.6^\circ$ (c = 16.3/10mL, metanol, b = 1dm), $\mu = 4.87$ MB.

[Ni(Hcpse)₂] \cdot 2H₂O

Este compuesto se recrystalizó de metanol, rendimiento 66-81%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 53.46/53.34; %H 6.73/6.39; %N 5.19/5.47 para una fórmula mínima $C_{24}H_{32}NiN_2O_6 \cdot 2H_2O$ (538.18 g/mol), $[\alpha]_D = +17.7^\circ$ (c = 15.8/10mL, metanol, b = 1dm), $\mu = 3.04$ MB.

[Ni(Hceph)₂] \cdot ½H₂O

Rendimiento 65-83%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 54.33/54.64; %H 6.65/6.57; %N 5.27/5.22 para una fórmula mínima $C_{24}H_{32}NiN_2O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (530.51 g/mol), $[\alpha]_D = +49.6^\circ$ (c = 16.1/10mL, metanol, b = 1dm), $\mu = 3.20$ MB.

Cristalización del compuesto [Cu(Hcpse)₂] \cdot H₂O.

En un tubo de ensayo se disolvieron 0.0334g (0.15 mmol) en 5 mL de etanol y se adicionó lentamente (resbalando por las paredes del tubo) una solución de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0.0149 g. 0.075 mmole) en 5 mL de agua. Esto se hace con mucho cuidado hasta formar una interfase, después de dos días se formaron cristales azul cielo. Rendimiento 67%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 54.78/54.22; %H 6.51/6.39; %N 5.32/5.40 para una

fórmula mínima $C_{24}H_{32}CuN_2O_6 \cdot H_2O$ (525.16 g/mol), $[\alpha]_D = -67.72^\circ$ (c = 15.8/10mL, metanol, b = 1dm), $\mu = 2.16$ MB.

8.6 Síntesis del compuesto $[Cu_3(Hcpse)_3(H_2O)_3] \cdot 9H_2O$ ³.

Método 1.

Se disolvieron (0.78 g , 1.5 mmol) del compuesto $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$ en etanol y se adicionaron dos equivalentes de NaOH 0.1N (0.8 mL), la solución pasó de un color azul cielo a un azul turquesa. Después de un día se formaron en el fondo del vaso de precipitados cristales con forma de rombos azul turquesa. Rendimiento de 30%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 40.7/40.4; %H 6.4/6.5; %N 3.9/3.9 para una fórmula mínima $C_{36}H_{54}Cu_3N_3O_{21}$ (1053.11 g/mol), $[\alpha]_D = -82.64^\circ$ (c = 7.26/10mL, etanol, b = 1dm), $\mu = 3.76$ MB

Método 2.

El compuesto $[Cu(Hcpse)_2] \cdot H_2O$ (0.78 g, 1.5 mmol) se disolvió en 40 mL de etanol y se adicionaron 0.29 g de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (1.5 mmol), cuando todo estuvo disuelto se agregaron 2 equivalentes de NaOH (0.1 N, 0.80 mL), se obtiene una solución azul rey, de la cual se aislaron cristales azul turquesa. Rendimiento de 91.6%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 40.7/40.4; %H 6.4/6.4; %N 3.9/4.0 para una fórmula mínima $C_{36}H_{54}Cu_3N_3O_{21}$ (1053.11 g/mol), $[\alpha]_D = -82.64^\circ$ (c = 7.26/10mL, etanol, b = 1dm), $\mu = 3.76$ MB.

8.7 Síntesis de compuestos trinucleares de níquel a partir de dpse-S.

$[Ni_2(dpse-S)_3S] \cdot C_2H_5OSO_3$. Se pesaron 0.2644 g (1.068 mmoles) de dpse-S y se disolvieron en 30 mL de etanol, se adicionaron 20 mL de solución etanólica de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2658 g, 1.068 mmol). Se pusieron en agitación durante 30 minutos, se filtró y de las aguas madres se aislaron cristales muy delgados color café oscuro. Rendimiento de 15-20%. Análisis elemental (Téorico/experimental):

%C 43.97/43.80; %H 5.42/5.44; %N 4.81/4.81, %S 18.34/18.59 para una fórmula mínima $C_{32}H_{47}Ni_3N_3O_4S_5$ (874.11 g/mol), $\chi_g = -0.15 E-5$.

$[Ni_2(dpse-S)_3S] \cdot C_3H_7OSO_3$, se pesaron 0.5407 g de dpse-S (2.18 mmol) y se disolvieron en 30 mL de propanol, se adicionaron 20 mL de solución propanólica de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.5436 g, 2.18 mmol). Se puso en agitación durante 30 minutos, se filtró y de las aguas madres se aislaron cristales muy delgados color café oscuro. Rendimiento de 30-43%. Análisis elemental (Téorico/experimental): %C 44.63/44.51; %H 5.56/5.48; %N 4.73/4.68, %S 18.05/18.19 para una fórmula mínima $C_{33}H_{49}Ni_3N_3O_4S_5$ (888.14 g/mol), $\chi_g = -0.19 E-5$.

- 1.- N. Farfán, L. Cuellar, J. M Aceves, R. Contreras, *Synthesis*, (1987), 927.
- 2.- H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, S. Bernès, N. Farfán-García, H. Höpfl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997), 3415.
- 3.- H. López-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernès, H. Nöth, G. Jeffery Leigh, N. Barba-Behrens. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002), 2648.

Apéndice I.

A1. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{24} \text{H}_{32} \text{Cu} \text{N}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso fórmula	526.07
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$\text{P}2_12_12_1$
Dimensiones de la celda	$a = 6.271(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 13.598(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90 \text{ deg.}$ $c = 28.721(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volumen	$2448.9(12) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1.427 g/cm^3
Temperatura	$295(2) \text{ K}$
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.94 mm^{-1}
F(000)	1108
Dimensiones del cristal/mm	$0.7 \times 0.1 \times 0.1$
Intervalo de θ para la colección de datos.	$2.06 \text{ to } 25.00^\circ$
Intervalo de los índices	$-7 \leq h \leq 7, -16 \leq k \leq 16, -34 \leq l \leq 34$
Reflecciones colectadas	3369
Reflecciones independientes	3111 [R(int) = 0.0429]
Reflecciones observadas [$F > 4\sigma(F)$]	2301
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F^2
Datos/ restricciones / parámetros	3369 / 0 / 314
Goodness-of-fit sobre F^2	1.031
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0491, wR_2 = 0.0966$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0746, wR_2 = 0.1072$

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| \quad wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabla A1.1. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0.6018(1)	0.2141(1)	0.1319(1)	0.0030(1)
O(1)	0.7566(14)	0.0228(6)	0.2497(3)	0.0146(3)
O(2)	0.11085(8)	0.1530(3)	0.2068(1)	0.0043(1)
O(3)	0.8664(7)	0.1499(3)	0.1498(1)	0.0036(1)
O(4)	0.7473(8)	0.3435(3)	0.0864(2)	0.0039(1)
O(5)	0.1257(8)	0.3015(4)	0.0540(1)	0.0049(1)
O(6)	0.3224(6)	0.2731(3)	0.1171(1)	0.0033(1)
O(7)	0.4579(8)	0.0691(4)	0.1737(2)	0.0035(1)
N(1)	0.6804(8)	0.3167(3)	0.1801(2)	0.0029(1)
N(2)	0.5278(8)	0.1233(4)	0.0773(2)	0.0031(1)
C(1)	0.9608(10)	0.1906(4)	0.1836(2)	0.0032(2)
C(2)	0.9031(11)	0.2967(5)	0.1937(2)	0.0039(2)
C(3)	0.6514(11)	0.4187(4)	0.1606(2)	0.0033(2)
C(4)	0.7744(11)	0.4306(5)	0.1148(2)	0.0038(2)
C(5)	0.7131(12)	0.5008(5)	0.1947(2)	0.0050(2)
C(6)	0.5333(10)	0.3000(5)	0.2203(2)	0.0042(2)
C(7)	0.7052(14)	0.5204(5)	0.0884(2)	0.0040(2)
C(8)	0.8325(15)	0.6016(5)	0.0848(2)	0.0056(2)
C(9)	0.7650(20)	0.6862(6)	0.0608(3)	0.0076(3)
C(10)	0.5740(20)	0.6871(6)	0.0401(3)	0.0078(3)
C(11)	0.4407(17)	0.6075(6)	0.0422(3)	0.0072(3)
C(12)	0.5074(14)	0.5236(5)	0.0665(2)	0.0050(2)
C(13)	0.2714(10)	0.2597(5)	0.0742(2)	0.0033(2)
C(14)	0.4108(12)	0.1921(4)	0.0463(2)	0.0037(2)
C(15)	0.3790(13)	0.0412(4)	0.0918(2)	0.0037(2)
C(16)	0.4581(11)	-0.0047(4)	0.1383(2)	0.0036(2)
C(17)	0.3424(15)	-0.359(5)	0.0543(2)	0.0063(3)
C(18)	0.7236(11)	0.0864(5)	0.0542(2)	0.0043(2)
C(19)	0.3229(12)	-0.0928(5)	0.1519(2)	0.0040(2)
C(20)	0.1157(15)	-0.1815(5)	0.1675(2)	0.0050(2)
C(21)	-0.0005(15)	-0.1632(6)	0.1804(3)	0.0063(3)
C(22)	0.0860(20)	-0.2563(6)	0.1769(3)	0.0070(3)
C(23)	0.2861(17)	-0.2675(6)	0.1604(3)	0.0065(3)
C(24)	0.4055(15)	-0.1864(5)	0.1486(2)	0.0049(2)

TESIS CON
FALLA DE GEN

Tabla A1.2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto [Cu(Hcpse)₂]-H₂O.

Cu(1)-O(3)	1.944(4)	Cu(1)-O(6)	1.973(4)
Cu(1)-N(1)	2.027(5)	Cu(1)-N(2)	2.048(5)
Cu(1)-O(4)	2.374(5)	Cu(1)-O(7)	2.480(5)
O(3)-C(1)	1.265(7)	O(6)-C(13)	1.286(7)
O(2)-C(1)	1.251(7)	O(5)-C(13)	1.222(7)
N(1)-C(2)	1.475(8)	N(2)-C(14)	1.485(7)
N(1)-C(3)	1.508(7)	N(2)-C(15)	1.513(8)
O(4)-C(4)	1.448(7)	O(7)-C(16)	1.428(7)
C(1)-C(2)	1.515(9)	C(13)-C(14)	1.500(8)
C(15)-C(16)	1.556(8)	C(4)-C(3)	1.532(8)
Interacciones de puente de hidrógeno.			
O(4)-----O(5)	2.612	O(2)-----O(7)	2.646
O(3)-Cu(1)-O(6)	175.75(17)		
N(1)-Cu(1)-N(2)	173.10(19)		
O(4)-Cu(1)-O(7)	175.02(17)		
O(2)-C(1)-O(3)	125.3(5)	O(5)-C(13)-O(6)	124.9(6)
O(3)-Cu(1)-O(7)	80.01(17)	O(6)-Cu(1)-O(4)	85.48(17)
O(3)-Cu(1)-N(1)	85.46(18)	O(6)-Cu(1)-N(2)	83.09(18)
N(1)-Cu(1)-O(7)	107.65(17)	N(2)-Cu(1)-O(4)	96.55(17)
O(3)-Cu(1)-O(4)	98.69(18)	O(6)-Cu(1)-O(7)	95.91(18)
N(1)-Cu(1)-O(4)	76.73(17)	N(2)-Cu(1)-O(7)	79.14(17)
O(6)-Cu(1)-N(1)	94.73(18)	O(3)-Cu(1)-N(2)	97.20(18)
Ángulos de torsión:			
O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	29.78	O(6)-C(13)-C(14)-N(2)	22.28
O(4)-C(4)-C(3)-N(1)	42.75	O(7)-C(16)-C(15)-N(2)	59.38
C(6)-N(1)-C(3)-C(5)	64.33	C(18)-N(2)-C(15)-C(17)	-46.44
C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	-68.05	C(17)-C(15)-C(16)-C(19)	-45.48

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A1.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(17)	102(8)	46(4)	40(4)	-3(3)	-10(5)	-3(5)
O(1)	128(7)	157(7)	154(7)	25(7)	4(6)	-25(7)
Cu(1)	26(1)	34(1)	29(1)	-3(1)	-4(1)	2(1)
O(6)	28(2)	46(3)	27(2)	-1(2)	-4(2)	0(2)
O(2)	32(2)	51(3)	46(2)	6(2)	-10(3)	11(3)
O(3)	28(2)	37(2)	42(2)	-5(2)	-7(2)	1(2)
O(5)	34(3)	78(4)	34(2)	3(2)	-3(2)	16(3)
N(1)	27(3)	28(3)	33(3)	-2(2)	-4(2)	2(2)
O(7)	27(3)	43(3)	36(2)	-2(2)	-1(2)	-5(2)
O(4)	39(3)	37(3)	41(3)	-5(2)	5(3)	-1(3)
C(1)	29(4)	33(4)	36(3)	3(3)	2(3)	-2(3)
N(2)	30(3)	33(3)	29(3)	-2(2)	0(3)	-1(3)
C(2)	30(3)	47(4)	41(3)	-4(3)	-15(4)	5(5)
C(15)	35(4)	40(4)	36(3)	-7(3)	-5(4)	-2(4)
C(24)	61(5)	41(4)	46(4)	-4(3)	-10(4)	4(5)
C(16)	53(5)	35(3)	21(3)	-5(3)	-4(3)	-3(3)
C(13)	22(3)	39(4)	37(3)	3(3)	8(3)	-3(3)
C(4)	29(4)	41(4)	42(4)	1(3)	-2(3)	0(4)
C(18)	42(4)	48(4)	41(4)	-3(3)	10(4)	8(4)
C(10)	143(11)	41(5)	49(5)	-1(4)	-5(7)	15(7)
C(3)	29(4)	31(3)	39(3)	-5(3)	-3(3)	-3(3)
C(20)	60(5)	41(4)	48(4)	1(3)	-3(5)	1(5)
C(7)	53(5)	34(4)	33(4)	0(3)	4(4)	-2(4)
C(14)	42(4)	47(4)	22(3)	-1(3)	-9(3)	6(4)
C(19)	47(5)	40(4)	31(3)	4(3)	-7(3)	4(4)
C(22)	111(9)	45(5)	52(5)	8(4)	-24(6)	-30(7)
C(6)	44(4)	50(4)	31(3)	1(3)	6(3)	0(4)
C(12)	67(6)	39(4)	44(4)	2(4)	5(4)	0(4)
C(21)	70(6)	69(6)	50(5)	5(5)	-5(5)	-32(6)
C(23)	93(7)	40(5)	63(5)	-10(4)	-14(6)	6(6)
C(9)	133(10)	37(5)	57(5)	7(4)	17(6)	-14(6)
C(8)	72(6)	45(4)	49(4)	-3(4)	3(4)	-13(5)
C(11)	98(8)	70(6)	49(4)	7(4)	-10(5)	30(7)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A2. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CuN}_2\text{O}_6$	
Peso fórmula	523.05	
Sistema cristalino	Tetragonal	
Grupo espacial	I-4	
Dimensiones de la celda	$a = 27.501(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90 \text{ deg.}$
	$b = 27.501(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90 \text{ deg.}$
	$c = 6.720(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volumen	$5083.04(13) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.367 g/cm^3	
Temperatura	200(2) K	
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.904 mm^{-1}	
F(000)	2192	
Dimensiones del cristal/mm	$0.9 \times 0.03 \times 0.03$	
Intervalo de 2θ para la colección de datos.	$2.10 \text{ to } 54.94^\circ$	
Intervalo de los índices	$-35 \leq h \leq 35, -35 \leq k \leq 35, -8 \leq l \leq 8$	
Reflecciones colectadas	62119	
Reflecciones independientes	5832 [R(int) = 0.1019]	
Reflecciones observadas [F > 4 σ (F)]	4098	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F^2	
Datos/ restricciones / parámetros	5832/1/327	
Goodness-of-fit sobre F^2	1.066	
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0585, wR_2 = 0.1404$	
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0993, wR_2 = 0.1737$	

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| \quad wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A2.1. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0.61417(1)	0.26621(1)	0.34004(10)	0.00407(2)
O(1)	0.4534(5)	0.3450(5)	0.9360(02)	0.00225(5)
O(2)	0.70032(12)	0.2721.2(13)	-0.1285(5)	0.00551(9)
O(3)	0.64633(13)	0.2908.4(12)	0.1048(6)	0.00511(8)
O(4)	0.56453(11)	0.2198.8(11)	0.1260(5)	0.00422(7)
O(5)	0.53658(12)	0.27509(12)	0.8325(6)	0.00558(8)
O(6)	0.58681(12)	0.24871(12)	0.5943(5)	0.00475(8)
O(7)	0.65711(18)	0.35565(15)	0.7142(6)	0.00745(12)
N(1)	0.65681(13)	0.20519(14)	0.3010(5)	0.00427(9)
N(2)	0.58400(15)	0.33311(14)	0.3890(6)	0.00474(10)
C(1)	0.67917(17)	0.26309(18)	0.0272(7)	0.00442(11)
C(2)	0.6933(2)	0.2188(3)	0.1477(9)	0.00476(13)
C(3)	0.62515(18)	0.16379(17)	0.2277(7)	0.00421(10)
C(4)	0.59505(18)	0.18218(17)	0.0502(6)	0.00412(10)
C(5)	0.5924(2)	0.14344(18)	0.3910(7)	0.00517(12)
C(6)	0.6828(2)	0.1916(2)	0.4873(8)	0.00529(13)
C(7)	0.56594(18)	0.14122(17)	-0.0489(7)	0.00430(11)
C(8)	0.5896(2)	0.09911(18)	-0.1107(8)	0.00528(12)
C(9)	0.5640(2)	0.0630(2)	-0.2064(9)	0.00654(16)
C(10)	0.5150(3)	0.0689(3)	-0.2470(10)	0.00758(19)
C(11)	0.4924(2)	0.1113(2)	-0.1935(12)	0.00729(18)
C(12)	0.51760(19)	0.1465(2)	-0.0920(9)	0.00591(14)
C(13)	0.56037(18)	0.28118(17)	0.6778(7)	0.00444(11)
C(14)	0.5566(2)	0.3302(2)	0.5798(10)	0.00672(17)
C(15)	0.6233(2)	0.37128(19)	0.3888(7)	0.00473(12)
C(16)	0.6677(2)	0.3553(2)	0.5088(8)	0.00530(12)
C(17)	0.6052(2)	0.4218(2)	0.4525(9)	0.00639(15)
C(18)	0.5494(2)	0.3422(2)	0.2231(10)	0.00628(15)
C(19)	0.7112(2)	0.3884(2)	0.4563(8)	0.00558(14)
C(20)	0.7286(3)	0.3910(3)	0.2649(11)	0.0078(2)
C(21)	0.7653(3)	0.4229(3)	0.2105(14)	0.0093(2)
C(22)	0.7861(2)	0.4521(2)	0.3505(17)	0.00827(19)
C(23)	0.7698(3)	0.4483(3)	0.5467(16)	0.0098(3)
C(24)	0.7334(3)	0.4173(2)	0.6002(12)	0.00807(19)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A2.2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto [Cu(Hceph)₂·H₂O].

Cu(1)-O(3)	1.934(4)	Cu(1)-O(6)	1.928(3)
Cu(1)-N(1)	2.064(4)	Cu(1)-N(2)	2.045(4)
Cu(1)-O(4)	2.357(3)		
O(3)-C(1)	1.293(6)	O(6)-C(13)	1.281(6)
O(2)-C(1)	1.223(6)	O(5)-C(13)	1.240(6)
N(1)-C(2)	1.486(7)	N(2)-C(14)	1.489(7)
N(1)-C(3)	1.516(6)	N(2)-C(15)	1.506(7)
O(4)-C(4)	1.428(6)	O(7)-C(16)	1.411(7)
C(1)-C(2)	1.514(8)	C(13)-C(14)	1.503(7)
C(15)-C(16)	1.528(8)	C(4)-C(3)	1.538(6)
Interacciones de puente de hidrógeno y de contacto			
O(4)-----O(5)	2.605	O(2)-----O(7)	2.794
Cu(1)-----H(16)	2.571	C(16)-H(16)	0.896
O(3)-Cu(1)-O(6)	172.02(15)		
N(1)-Cu(1)-N(2)	169.27(15)		
O(4)-Cu(1)-H(16)	160.20		
O(2)-C(1)-O(3)	123.9(5)	O(5)-C(13)-O(6)	124.9(6)
O(6)-Cu(1)-O(4)	100.36(14)	O(3)-Cu(1)-N(1)	85.47(14)
O(6)-Cu(1)-N(2)	85.62(15)	N(2)-Cu(1)-O(4)	110.46(14)
O(3)-Cu(1)-O(4)	87.44(14)	N(1)-Cu(1)-O(4)	79.16(12)
O(6)-Cu(1)-N(1)	97.55(14)	O(3)-Cu(1)-N(2)	90.11(15)
Ángulos de torsión:			
O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	19.01	O(6)-C(13)-C(14)-N(2)	2.02
O(4)-C(4)-C(3)-N(1)	-63.19		
C(6)-N(1)-C(3)-C(5)	50.53	C(18)-N(2)-C(15)-C(17)	70.64
C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	-84.99	C(17)-C(15)-C(16)-C(19)	-67.13

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A2.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$), del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hceph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(7)	108(3)	73(3)	43(2)	-2(2)	-1(2)	19(2)
C(22)	64(3)	56(3)	128(6)	-13(5)	-15(5)	-2(3)
C(9)	91(4)	49(3)	56(4)	-1(2)	-12(3)	6(3)
C(18)	51(3)	60(3)	77(4)	2(3)	-9(3)	3(3)
C(10)	95(5)	71(4)	62(3)	12(3)	-26(3)	-35(4)
C(23)	97(6)	59(4)	137(8)	-16(5)	-62(6)	-10(4)
C(20)	80(4)	77(4)	78(4)	-28(4)	17(3)	-29(4)
C(21)	94(5)	70(4)	114(6)	-21(4)	26(5)	-27(4)
C(24)	96(5)	77(4)	69(4)	-13(4)	-22(4)	1(4)
Cu(1)	44.7(3)	39.9(3)	37.4(3)	2.0(3)	4.4(3)	0.9(2)
O(5)	69(2)	63.0(19)	35.2(16)	12(2)	4(2)	13.2(15)
O(2)	49.9(17)	70(2)	45(2)	3.4(18)	8.3(17)	0.2(15)
O(3)	55.1(19)	50.5(18)	47.6(18)	3.3(16)	10.8(16)	3.3(15)
O(4)	43.9(17)	43.1(17)	39.6(16)	3.0(14)	-0.7(14)	5.5(13)
C(16)	65(3)	48(3)	45(3)	-3(2)	2(2)	10(3)
O(6)	58.2(19)	45.6(18)	38.7(16)	6.2(15)	3.4(16)	9.3(16)
N(1)	43.6(19)	48(2)	37(2)	0.7(16)	-7.7(16)	-1.3(15)
C(2)	44(3)	56(3)	43(3)	-2(3)	2(2)	3(3)
C(1)	40(2)	52(3)	41(3)	-4(2)	1(2)	-8(2)
C(3)	45(3)	42(2)	39(2)	2(2)	-8(2)	5(2)
C(7)	52(3)	44(3)	33(2)	6.7(19)	0.2(19)	-4(2)
C(13)	50(3)	45(3)	38(3)	4(2)	-5(2)	2(2)
C(6)	56(3)	64(3)	39(2)	1(2)	-15(2)	11(3)
C(5)	73(3)	46(3)	37(3)	6.1(19)	-2(2)	-6(2)
C(17)	78(4)	47(3)	67(4)	4(3)	-1(3)	11(3)
N(2)	53(2)	39.2(19)	50(2)	4.1(17)	9.3(18)	1.3(16)
C(15)	59(3)	45(2)	38(3)	4.4(19)	4(2)	5(2)
C(12)	50(3)	60(3)	68(3)	-5(3)	-5(3)	-4(2)
C(4)	48(3)	45(2)	31(2)	4.1(19)	-1.6(19)	3(2)
C(8)	67(3)	46(3)	46(3)	2(2)	-8(2)	-1(2)
C(11)	60(3)	73(4)	85(5)	-7(4)	-15(3)	-15(3)
C(14)	79(4)	55(3)	67(4)	16(3)	40(3)	16(3)
C(19)	61(3)	44(3)	62(4)	-10(2)	-14(3)	4(2)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A3. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{24} \text{H}_{32} \text{Co} \text{N}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso fórmula	535.45
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$P3$
Dimensiones de la celda	$a = 17.440(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 17.440(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90 \text{ deg.}$ $c = 7.085(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 120 \text{ deg.}$
Volumen	$1866(1) \text{ \AA}^3$
Z	3
Densidad (calculada)	1.429 g/cm^3
Temperatura	$193(2) \text{ K}$
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.740 mm^{-1}
F(000)	843
Dimensiones del cristal/mm	$0.7 \times 0.1 \times 0.1$
Intervalo de 2 θ para la colección de datos.	$2.70 \text{ to } 57.28^\circ$
Intervalo de los índices	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -4 \leq l \leq 9$
Reflecciones colectadas	10999
Reflecciones independientes	3981 [R(int) = 0.0555]
Reflecciones observadas [$F > 4\sigma(F)$]	3191
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F^2
Datos/ restricciones / parámetros	3981 / 2 / 310
Goodness-of-fit sobre F^2	1.161
Índices finales de R [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.1144$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0710, wR_2 = 0.1198$

$$R_1 = \sum || F_o | - | F_c || / \sum |F_o| \quad wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A3.1. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$), del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	X	y	z	U(eq)
Co(1)	0.8404.8(5)	0.17419(5)	0.0881(7)	0.00253(1)
O(1)	0.10215	0.1021	-0.2562	0.0101(2)
O(2)	0.9688(3)	0.2442(3)	-0.4147(10)	0.00359(10)
O(3)	0.9274(3)	0.1903(3)	-0.1281(10)	0.00342(11)
O(4)	0.9395(3)	0.2788(3)	0.2427(10)	0.00273(10)
O(5)	0.6965(3)	0.0928(3)	0.5757(10)	0.00392(11)
O(6)	0.7502(3)	0.1556(3)	0.2953(10)	0.00312(10)
O(7)	0.7366(3)	0.0695(3)	-0.0719(11)	0.00348(11)
O(8)	0.6473	0.2319	0.4862	0.01038(19)
N(1)	0.8470(3)	0.2864(3)	-0.0605(10)	0.00249(12)
N(2)	0.8323(3)	0.0597(3)	0.2328(11)	0.00281(13)
C(1)	0.9253(4)	0.2342(4)	-0.2673(13)	0.00294(15)
C(2)	0.8657(4)	0.2754(4)	-0.2588(12)	0.00320(15)
C(3)	0.9247(3)	0.3689(3)	0.0144(11)	0.00259(14)
C(4)	0.9344(4)	0.3584(3)	0.0241(11)	0.00280(14)
C(5)	0.9254(4)	0.4543(3)	-0.0322(12)	0.00369(17)
C(6)	0.7626(4)	0.2862(4)	-0.0451(12)	0.00369(16)
C(7)	0.10166(3)	0.4389(3)	0.2997(11)	0.00254(13)
C(8)	0.11002(4)	0.4575(4)	0.2398(12)	0.00292(14)
C(9)	0.11744(4)	0.5342(4)	0.3007(12)	0.00328(15)
C(10)	0.11670(4)	0.5927(4)	0.4183(12)	0.00366(16)
C(11)	0.10845(4)	0.5751(3)	0.4806(12)	0.00335(15)
C(12)	0.10105(4)	0.4983(4)	0.4196(11)	0.00296(14)
C(13)	0.7424(4)	0.1045(4)	0.4323(12)	0.00284(15)
C(14)	0.7951(4)	0.0575(4)	0.4198(12)	0.00306(15)
C(15)	0.7746(3)	-0.0198(3)	0.1184(11)	0.00293(14)
C(16)	0.6986(3)	-0.0117(3)	0.0368(11)	0.00250(12)
C(17)	0.7405(4)	-0.1084(4)	0.2259(13)	0.00400(18)
C(18)	0.9211(4)	0.0699(4)	0.2549(12)	0.00369(16)
C(19)	0.6354(3)	-0.0927(3)	-0.0772(11)	0.00252(13)
C(20)	0.6649(4)	-0.1280(4)	-0.2178(11)	0.00345(15)
C(21)	0.6075(5)	-0.2082(4)	-0.2972(12)	0.00443(18)
C(22)	0.5191(4)	-0.2538(4)	-0.2432(12)	0.00393(17)
C(23)	0.4879(4)	-0.2194(4)	-0.1094(13)	0.00426(18)
C(24)	0.5464(4)	-0.1382(4)	-0.0250(12)	0.00304(14)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A3.2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto [Co(Hcpse)₂].2H₂O.

Co(1)-O(3)	2.072(4)	Co(1)-O(6)	2.057(4)
Co(1)-N(1)	2.174(5)	Co(1)-N(2)	2.185(5)
Co(1)-O(4)	2.088(4)	Co(1)-O(7)	2.143(4)
O(3)-C(1)	1.260(7)	O(6)-C(13)	1.279(7)
O(2)-C(1)	1.250(7)	O(5)-C(13)	1.245(7)
N(1)-C(2)	1.476(8)	N(2)-C(14)	1.467(8)
N(1)-C(3)	1.496(7)	N(2)-C(15)	1.482(7)
O(4)-C(4)	1.441(6)	O(7)-C(16)	1.449(6)
C(1)-C(2)	1.530(8)	C(13)-C(14)	1.510(8)
C(15)-C(16)	1.517(7)	C(4)-C(3)	1.517(8)

Interacciones de puente de hidrógeno y de contacto.

O(4)-----O(2)	2.613	O(5)-----O(7)	2.678
O(3)-----O(1)	2.900	H(22A)-----C9	2.940

O(3)-Co(1)-O(6)	177.80(2)
N(1)-Co(1)-N(2)	178.90(2)
O(4)-Co(1)-O(7)	177.95(19)

O(2)-C(1)-O(3)	122.6(6)	O(5)-C(13)-O(6)	124.7(6)
O(3)-Co(1)-O(7)	88.55(18)	O(6)-Co(1)-O(4)	89.80(17)
O(3)-Co(1)-N(1)	79.29(18)	O(6)-Co(1)-N(2)	80.00(18)
N(1)-Co(1)-O(7)	98.74(18)	N(2)-Co(1)-O(4)	101.52(17)

O(3)-Co(1)-O(4)	92.29(18)	O(6)-Co(1)-O(7)	89.34(18)
N(1)-Co(1)-O(4)	79.59(17)	N(2)-Co(1)-O(7)	80.16(17)
O(6)-Co(1)-N(1)	100.30(18)	O(3)-Co(1)-N(2)	100.37(18)

Ángulos de torsión:

O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	22.48	O(6)-C(13)-C(14)-N(2)	-13.82
O(4)-C(4)-C(3)-N(1)	54.92	O(7)-C(16)-C(15)-N(2)	56.95
C(6)-N(1)-C(3)-C(5)	-40.34	C(18)-N(2)-C(15)-C(17)	75.25
C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	-54.45	C(17)-C(15)-C(16)-C(19)	-51.14

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A3.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Co}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	26.6(4)	21.3(4)	24.6(4)	-0.5(3)	-1.2(3)	9.4(3)
O(3)	40(2)	35(2)	30(3)	2(2)	1(2)	20.3(19)
O(2)	46(2)	43(2)	17(3)	4(2)	7(2)	22(2)
O(4)	36(2)	25(2)	19(3)	-2(2)	-8(2)	13.9(17)
O(6)	36(2)	33(2)	24(3)	6(2)	4(2)	17.4(18)
O(5)	33(2)	43(2)	31(3)	-3(2)	-3(2)	11.0(19)
O(7)	44(3)	19(2)	32(3)	0(2)	-14(2)	9.2(19)
N(1)	29(2)	31(3)	15(3)	2(2)	-2(2)	15(2)
N(2)	26(2)	25(2)	30(4)	-5(2)	-5(2)	10(2)
C(1)	33(3)	26(3)	27(5)	-11(3)	-9(3)	13(2)
C(2)	36(3)	30(3)	28(4)	-3(3)	-2(3)	16(2)
C(6)	34(3)	40(3)	39(5)	-9(3)	-4(3)	20(3)
C(3)	23(3)	23(3)	28(4)	-5(3)	-3(3)	8(2)
C(4)	31(3)	28(3)	25(4)	-4(3)	-6(3)	15(2)
C(5)	38(3)	25(3)	47(5)	-5(3)	-8(3)	15(2)
C(7)	28(3)	25(3)	23(4)	2(3)	-2(3)	13(2)
C(8)	33(3)	33(3)	22(4)	-7(3)	0(3)	18(3)
C(9)	29(3)	34(3)	32(4)	0(3)	-6(3)	14(2)
C(10)	41(3)	26(3)	30(5)	3(3)	-9(3)	7(3)
C(11)	51(4)	27(3)	22(4)	-6(3)	-5(3)	19(3)
C(12)	35(3)	32(3)	26(4)	10(3)	5(3)	20(3)
C(13)	23(3)	27(3)	18(4)	-5(3)	-5(3)	0(2)
C(14)	42(3)	30(3)	18(4)	0(3)	-9(3)	17(3)
C(18)	31(3)	40(3)	42(5)	-1(3)	-7(3)	20(3)
C(15)	31(3)	26(3)	33(4)	-1(3)	1(3)	16(2)
C(16)	24(3)	21(2)	26(4)	-1(2)	-1(2)	8(2)
C(17)	47(3)	23(3)	49(5)	4(3)	-18(3)	16(3)
C(19)	32(3)	26(3)	18(4)	2(2)	0(3)	15(2)
C(20)	34(3)	39(3)	31(4)	0(3)	0(3)	19(3)
C(21)	72(5)	39(4)	31(5)	-6(3)	0(4)	35(4)
C(22)	55(4)	28(3)	25(5)	-6(3)	-16(3)	13(3)
C(23)	33(3)	29(3)	45(5)	11(3)	-11(3)	0(3)
C(24)	33(3)	32(3)	27(4)	2(3)	-5(3)	17(2)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A4. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{24} \text{H}_{32} \text{Ni N}_2 \text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Peso fórmula	539.26
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	P3
Dimensiones de la celda	$a = 17.611(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 17.611(12) \text{ \AA}$ $\beta = 90 \text{ deg.}$ $c = 7.158(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 120 \text{ deg.}$
Volumen	$1923(2) \text{ \AA}^3$
Z	3
Densidad (calculada)	1.397 g/cm^3
Temperatura	$193(2) \text{ K}$
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.806 mm^{-1}
F(000)	858
Dimensiones del cristal/mm	$0.7 \times 0.1 \times 0.1$
Intervalo de 2θ para la colección de datos.	7.06° to 54.22°
Intervalo de los índices	$-22 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 22, -9 \leq l \leq 8$
Reflecciones colectadas	23449
Reflecciones independientes	5490 [R(int) = 0.0741]
Reflecciones observadas [$F > 4\sigma(F)$]	4207
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F^2
Datos/ restricciones / parámetros	5490 / 1 / 341
Goodness-of-fit sobre F^2	0.977
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0463, wR_2 = 0.0903$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0783, wR_2 = 0.1019$

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| \quad wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A4.1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	X	y	z	U(eq)
Ni(1)	0.16026(4)	0.33378(4)	0.57702(9)	0.00274(1)
O(1)	-0.0274(4)	0.0791(3)	0.9588(12)	0.0137(3)
O(2)	0.0308(2)	0.2713(2)	0.10747(4)	0.00418(7)
O(3)	0.07294(19)	0.26052(19)	0.7834(4)	0.00346(7)
O(4)	0.5922(19)	0.33403(19)	0.4178(4)	0.00296(6)
O(5)	0.30418(19)	0.3978(2)	0.0938(4)	0.00419(7)
O(6)	0.24956(19)	0.40736(18)	0.3729(4)	0.00339(7)
O(7)	0.2640(2)	0.3365(2)	0.7350(5)	0.00427(9)
O(8)	0.3559(4)	0.5880(3)	0.1835(16)	0.0171(4)
N(1)	0.1542(2)	0.4364(2)	0.7186(5)	0.00297(8)
N(2)	0.1664(2)	0.2292(2)	0.4384(5)	0.00296(8)
C(1)	0.0739(3)	0.3052(3)	0.9284(6)	0.00361(10)
C(2)	0.1349(3)	0.4056(3)	0.9164(6)	0.00357(10)
C(3)	0.0756(2)	0.4409(2)	0.6442(5)	0.00290(8)
C(4)	0.0651(2)	0.4194(2)	0.4354(5)	0.00266(8)
C(5)	0.0770(3)	0.5279(3)	0.6894(7)	0.0039.0(10)
C(6)	0.2377(3)	0.5208(3)	0.7049(7)	0.00418(11)
C(7)	-0.0173(2)	0.4179(2)	0.3598(5)	0.00266(8)
C(8)	-0.1001(2)	0.3537(2)	0.4222(5)	0.00305(9)
C(9)	-0.1748(3)	0.3568(3)	0.3690(6)	0.00381(10)
C(10)	-0.1670(3)	0.4230(3)	0.2498(6)	0.00395(11)
C(11)	0.0843(3)	0.4868(3)	0.1865(6)	0.00388(10)
C(12)	-0.0100(3)	0.4843(3)	0.2406(5)	0.00328(9)
C(13)	0.2569(3)	0.3638(3)	0.2412(6)	0.00330(10)
C(14)	0.2035(3)	0.2631(3)	0.2482(6)	0.00374(10)
C(15)	0.2252(3)	0.2075(3)	0.5544(6)	0.00333(9)
C(16)	0.3022(2)	0.2929(2)	0.6320(5)	0.00261(8)
C(17)	0.2573(3)	0.1524(3)	0.4503(7)	0.00449(11)
C(18)	0.0774(3)	0.1500(3)	0.4204(7)	0.00440(11)
C(19)	0.3653(2)	0.2749(2)	0.7433(5)	0.00283(8)
C(20)	0.4533(2)	0.3174(3)	0.6915(6)	0.00313(9)
C(21)	0.5118(3)	0.2953(3)	0.7761(7)	0.00430(11)
C(22)	0.4821(3)	0.2299(3)	0.9104(6)	0.00481(12)
C(23)	0.3949(3)	0.1887(3)	0.9674(6)	0.00472(12)
C(24)	0.3362(3)	0.2106(3)	0.8841(6)	0.00386(10)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A4.2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ni(1)-O(3)	2.056(3)	Ni(1)-O(6)	2.061(3)
Ni(1)-N(1)	2.121(4)	Ni(1)-N(2)	2.142(4)
Ni(1)-O(4)	2.115(3)	Ni(1)-O(7)	2.129(3)
O(3)-C(1)	1.298(5)	O(6)-C(13)	1.263(5)
O(2)-C(1)	1.255(5)	O(5)-C(13)	1.291(5)
N(1)-C(2)	1.493(6)	N(2)-C(14)	1.499(5)
N(1)-C(3)	1.521(5)	N(2)-C(15)	1.518(5)
O(4)-C(4)	1.460(4)	O(7)-C(16)	1.451(4)
C(1)-C(2)	1.545(6)	C(13)-C(14)	1.537(6)
C(15)-C(16)	1.539(5)	C(4)-C(3)	1.530(5)
Puentes de hidrógeno e interacciones de contacto			
O(4)-----O(2)	2.636	O(5)-----O(7)	2.738
O(3)-----O(1)	3.083	H(22A)-----C(10)	2.725
O(3)-Ni(1)-O(6)	179.01(14)		
N(1)-Ni(1)-N(2)	179.06(16)		
O(4)-Ni(1)-O(7)	178.67(15)		
O(2)-C(1)-O(3)	123.9(4)	O(5)-C(13)-O(6)	124.5(4)
O(3)-Ni(1)-O(7)	89.83(13)	O(6)-Ni(1)-O(4)	89.72(12)
O(3)-Ni(1)-N(1)	81.42(13)	O(6)-Ni(1)-N(2)	82.03(12)
N(1)-Ni(1)-O(7)	97.79(13)	N(2)-Ni(1)-O(4)	99.00 (12)
O(3)-Ni(1)-O(4)	91.27(12)	O(6)-Ni(1)-O(7)	89.18(14)
N(1)-Ni(1)-O(4)	81.64(13)	N(2)-Ni(1)-O(7)	81.58(13)
O(6)-Ni(1)-N(1)	98.67(13)	O(3)-Ni(1)-N(2)	97.87(13)
Ángulos de torsión:			
O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	22.48	O(6)-C(13)-C(14)-N(2)	-15.02
O(4)-C(4)-C(3)-N(1)	82.44	O(7)-C(16)-C(15)-N(2)	56.07
C(6)-N(1)-C(3)-C(5)	-38.19	C(18)-N(2)-C(15)-C(17)	74.85
C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	-55.19	C(17)-C(15)-C(16)-C(19)	-50.71

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A4.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}(\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	95(4)	60(3)	244(8)	13(4)	-32(5)	28(3)
O(8)	71(4)	44(3)	390(13)	21(5)	-32(5)	22(3)
C(6)	37(2)	41(2)	49(3)	-6(2)	1(2)	21(2)
Ni(1)	31.5(3)	31.0(3)	25.1(2)	-1.8(1)	-1.7(1)	19.8(2)
O(4)	35.1(15)	34.0(15)	26.9(16)	-2.7(12)	-4.9(12)	22.6(13)
N(1)	25.6(17)	30.4(18)	34(2)	-3.7(15)	-4.3(14)	14.7(15)
O(2)	52.0(18)	51.9(18)	22.1(17)	0.2(14)	2.2(14)	26.4(16)
O(3)	44.0(17)	35.5(16)	27.1(16)	1.7(13)	2.1(13)	21.9(13)
O(5)	38.5(16)	55.7(19)	33.3(18)	0.1(15)	-4.0(14)	24.8(15)
O(6)	39.0(16)	36.3(16)	31.0(16)	-3.4(13)	-0.9(13)	22.2(14)
O(7)	57(2)	61(2)	33.9(19)	-20.6(16)	-16.6(16)	46.7(18)
N(2)	26.6(17)	29.9(18)	32(2)	-2.0(14)	-5.0(14)	14.0(15)
C(21)	38(2)	56(3)	47(3)	-14(2)	-8(2)	33(2)
C(20)	31(2)	36(2)	31(2)	-5.6(16)	-2.8(16)	19.5(18)
C(1)	40(2)	48(2)	28(3)	-2(2)	-5.4(19)	29(2)
C(9)	28(2)	49(3)	32(2)	-9(2)	-4.9(17)	15.2(19)
C(24)	43(2)	47(3)	31(2)	4.9(19)	0.8(18)	26(2)
C(14)	44(2)	46(3)	30(2)	-11.4(19)	-7.1(19)	28(2)
C(13)	31(2)	45(2)	29(2)	2.8(19)	-0.6(18)	23.1(19)
C(2)	40(2)	44(2)	31(2)	-4.1(19)	-7.0(18)	27(2)
C(10)	38(2)	60(3)	31(2)	-10(2)	-7.9(18)	32(2)
C(5)	43(2)	39(2)	44(3)	-15.6(19)	-18(2)	27(2)
C(16)	29.5(19)	31.8(19)	22.4(18)	-3.1(15)	0.4(15)	19.4(16)
C(3)	33(2)	32(2)	30(2)	-4.3(16)	-7.0(16)	22.0(17)
C(8)	33(2)	29(2)	27(2)	0.7(16)	-4.0(17)	13.1(17)
C(7)	30(2)	31(2)	21.9(19)	-0.8(16)	-2.3(15)	18.3(17)
C(19)	34(2)	33(2)	23(2)	-1.4(15)	-3.2(16)	20.5(18)
C(11)	54(3)	49(2)	28(2)	0.3(19)	-1.5(19)	36(2)
C(18)	34(2)	36(2)	60(3)	-3(2)	-9(2)	16(2)
C(22)	60(3)	68(3)	41(3)	-12(2)	-17(2)	50(3)
C(17)	42(2)	41(2)	62(3)	-11(2)	-13(2)	29(2)
C(4)	31(2)	27.7(19)	25.0(19)	-0.3(15)	-2.1(15)	17.7(16)
C(12)	34(2)	39(2)	25(2)	1.8(16)	1.1(16)	18.5(18)
C(15)	34(2)	36(2)	36(2)	0.1(17)	-3.1(17)	22.0(18)
C(23)	74(4)	51(3)	30(2)	2(2)	-6(2)	42(3)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A5. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5(\text{H}_2\text{O})$.

Fórmula empírica	$[(\text{C}_{12} \text{H}_{15} \text{Cu N O}_3)_3 \text{Cu}_3 (\text{H}_2\text{O})_3] (\text{H}_2\text{O})_{8.5}$
Peso fórmula	1061.55
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R32
Dimensiones de la celda	$a = 15.156(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 15.156(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90 \text{ deg.}$ $c = 37.363(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 120 \text{ deg.}$
Volumen	$7432.51(14) \text{ \AA}^3$
Z	6
Densidad (calculada)	1.423 g/cm ³
Temperatura	183(2) K
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	1.350 mm ⁻¹
F(000)	3336
Dimensiones del cristal/mm	0.722x 0.20 x 0.18
Intervalo de 2θ para la colección de datos.	3.28° to 58.26°
Intervalo de los índices	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 49
Reflecciones colectadas	14234
Reflecciones independientes	3010 [R(int) = 0.0307]
Reflecciones observadas [F > 4σ(F)]	2745
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F ²
Datos/ restricciones / parámetros	3010/ 0 /190
Goodness-of-fit sobre F ²	1.023
Índices finales de R [$ \text{I} > 2\sigma(\text{I})$]	R ₁ = 0.0274, wR ₂ = 0.0629
Índices de R (todos los datos)	R ₁ = 0.0340, wR ₂ = 0.0661

$$R_1 = \sum || F_o | - | F_c || / \sum |F_o| \quad wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A5.1. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5(\text{H}_2\text{O})$.

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Cu(1)	0.8000(1)	0.4707(1)	0.1043(1)	0.0021(1)
N(1)	0.9485(2)	0.5184(2)	0.0957(1)	0.0022(1)
O(2)	0.9971(2)	0.7688(2)	0.1147(1)	0.0039(1)
O(3)	0.8543(1)	0.6166(1)	0.1172(1)	0.0027(1)
O(4)	0.7787(1)	0.3367(1)	0.0913(1)	0.0025(1)
O(5)	0.7701(1)	0.4408(1)	0.1656(1)	0.0031(1)
O(6)	1.3333	0.6667	0.0844(2)	0.0088(2)
O(7)	0.7477(2)	0.6667	0.1667	0.0042(1)
O(8)	1.2176(2)	0.9072(2)	0.1180(1)	0.0063(1)
O(9)	1.2535(3)	0.7490(3)	0.1327(1)	0.0124(2)
C(1)	0.9470(2)	0.6771(2)	0.1075(1)	0.0028(1)
C(2)	0.9943(2)	0.6273(2)	0.0852(1)	0.0028(1)
C(3)	0.9446(2)	0.4502(2)	0.0657(1)	0.0023(1)
C(4)	0.8689(2)	0.3407(2)	0.0772(1)	0.0022(1)
C(5)	1.0484(2)	0.4653(2)	0.0545(1)	0.0033(1)
C(6)	0.9993(2)	0.5101(2)	0.1288(1)	0.0033(1)
C(7)	0.8433(2)	0.2683(2)	0.0454(1)	0.0026(1)
C(8)	0.7776(2)	0.2631(2)	0.0186(1)	0.0033(1)
C(9)	0.7590(2)	0.2011(2)	-0.0114(1)	0.0042(1)
C(10)	0.8055(3)	0.1428(3)	-0.0142(1)	0.0048(1)
C(11)	0.8688(3)	0.1450(3)	0.0128(1)	0.0047(1)
C(12)	0.8891(2)	0.2082(2)	0.0424(1)	0.0034(1)

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A5.2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5(\text{H}_2\text{O})$.

Cu(1)-O(4)	1.9504(17)	Cu(1)-O(4)A	1.9527(18)
Cu(1)-O(3)	1.9952(18)	Cu(1)-N(1)	2.017(2)
Cu(1)-O(5)	2.337(2)	N(1)-C(2)	1.489(3)
N(1)-C(3)	1.505(3)	C(1)-O(2)	1.234(3)
C(1)-O(3)	1.287(3)	C(1)-C(2)	1.524(4)
C(3)-C(4)	1.533(3)	C(4)-O(4)	1.439(3)
C(4)-C(7)	1.528(4)	O(4)-Cu(1)B	1.9527(18)

Enlaces de Hidrógeno H ... A $< r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$ y D-H ... A $> 110^\circ$.

D	H	A	Simetría para A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O5	H51	O5	-y+1, x-y, z	0.763	2.063	2.769	154.11
O5	H52	O2	x-y+2/3, -y+4/3, -z+1/3	0.857	1.879	2.734	175.33
O6	H61	O9	-y+2, x-y, z	0.736	2.133	2.791	149.20
O8	H81	O7	-y+2, x-y+1, z	0.974	2.031	2.949	156.47
O8	H82	O2		0.965	1.968	2.927	172.50
O9	H91	O6		0.944	1.880	2.791	161.34

D: Átomo donador.

A: Átomo aceptor.

O(4)-Cu(1)-O(4)A	95.86(11)	O(4)-Cu(1)-O(3)	167.28(7)
O(4)A-Cu(1)-O(3)	96.37(8)	O(4)-Cu(1)-N(1)	84.70(8)
O(4)A-Cu(1)-N(1)	155.61(9)	O(3)-Cu(1)-N(1)	82.72(8)
O(4)-Cu(1)-O(5)	97.25(8)	O(4)A-Cu(1)-O(5)	96.79(8)
O(3)-Cu(1)-O(5)	84.79(7)	N(1)-Cu(1)-O(5)	107.36(8)
C(2)-N(1)-Cu(1)	104.89(15)	C(3)-N(1)-Cu(1)	102.59(15)
O(2)-C(1)-O(3)	125.4(3)	O(2)-C(1)-C(2)	119.9(2)
O(3)-C(1)-C(2)	114.7(2)	N(1)-C(2)-C(1)	109.3(2)
C(1)-O(3)-Cu(1)	114.83(16)	N(1)-C(3)-C(5)	114.6(2)
N(1)-C(3)-C(4)	106.6(2)	O(4)-C(4)-C(7)	111.1(2)
O(4)-C(4)-C(3)	109.2(2)	C(7)-C(4)-C(3)	110.1(2)
C(4)-O(4)-Cu(1)	112.86(14)	C(4)-O(4)-Cu(1)B	114.21(14)
Cu(1)-O(4)-Cu(1)B	131.12(10)		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La transformación de simetría usada para generar los átomos equivalentes fue:

#1 $-y+1, x-y, z$ #2 $-x+y+1, -x+1, z$

Ángulos de torsión:

O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	-30.47
O(4)-C(4)-C(3)-N(1)	45.99
C(6)-N(1)-C(3)-C(5)	-56.11
C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	-64.77

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A5.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5(\text{H}_2\text{O})$, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Átomos	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	18(1)	20(1)	27(1)	0(1)	2(1)	10(1)
N(1)	22(1)	20(1)	24(1)	1(1)	1(1)	10(1)
C(1)	31(1)	23(1)	27(2)	0(1)	-1(1)	12(1)
C(2)	26(1)	21(1)	32(2)	0(1)	6(1)	9(1)
O(2)	36(1)	23(1)	51(2)	-7(1)	8(1)	10(1)
O(3)	25(1)	26(1)	32(1)	-3(1)	3(1)	14(1)
C(3)	22(1)	22(1)	26(2)	-1(1)	2(1)	11(1)
C(4)	20(1)	23(1)	24(2)	-2(1)	1(1)	11(1)
O(4)	20(1)	21(1)	35(1)	-1(1)	6(1)	11(1)
C(5)	23(1)	30(1)	41(2)	-1(1)	8(1)	11(1)
O(5)	28(1)	27(1)	31(1)	-1(1)	0(1)	8(1)
C(6)	30(1)	35(2)	34(2)	-4(1)	-4(1)	17(1)
C(7)	21(1)	22(1)	29(2)	-1(1)	4(1)	7(1)
C(8)	28(1)	28(1)	39(2)	-2(1)	-1(1)	11(1)
C(9)	34(2)	45(2)	31(2)	-5(2)	-7(2)	7(1)
C(10)	37(2)	43(2)	47(2)	-22(2)	1(2)	7(2)
C(11)	37(2)	39(2)	65(3)	-20(2)	2(2)	19(2)
C(12)	33(2)	35(2)	36(2)	-10(2)	-5(1)	20(1)
O(6)	104(3)	104(3)	55(4)	0	0	52(1)
O(7)	36(1)	51(2)	42(2)	-9(2)	-5(1)	25(1)
O(8)	41(1)	65(2)	66(2)	-13(2)	17(1)	12(1)
O(9)	80(3)	66(2)	228(5)	-7(3)	56(3)	38(2)

El exponente del desplazamiento anisotrópico toma la forma :

$$-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A6. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$

Fórmula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Ni}_3\text{S}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$
Peso fórmula	888.18
Sistema cristalino	Ortorrombico
Grupo espacial	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
Dimensiones de la celda	$a = 9.252(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 17.906(13) \text{ \AA}$ $\beta = 90 \text{ deg.}$ $c = 23.781(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volumen	$3940.1(5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1.50 g/cm^3
Temperatura	173(2) K
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	1.72 mm^{-1}
F(000)	1856
Dimensiones del cristal/mm	0.3 x 0.05 x 0.02
Intervalo de θ para la colección de datos.	3.82° to 21.97°
Intervalo de los índices	$-9 \leq h \leq 9, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 25$
Reflecciones colectadas	12978
Reflecciones independientes	4768 [R(int) = 0.087]
Reflecciones observadas [$F > 4\sigma(F)$]	3728
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F^2
Datos/ restricciones / parámetros	4768/ 0 / 433
Goodness-of-fit sobre F^2	1.052
Índices finales de R [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.053, wR_2 = 0.098$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.078, wR_2 = 0.107$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A6.1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	0.5758(1)	0.0157(1)	0.0588(1)	0.0041(1)
Ni(2)	0.7268(1)	-0.0807(1)	0.1271(1)	0.0042(1)
Ni(3)	0.8148(1)	0.0679(1)	0.1210(1)	0.0053(1)
S(1)	0.6573(2)	0.1281(1)	0.0553(1)	0.0049(1)
S(2)	0.5513(3)	-0.1070(1)	0.0713(1)	0.0042(1)
S(3)	0.9082(2)	-0.0218(1)	0.1693(1)	0.0046(1)
S(4)	0.8024(3)	-0.0166(1)	0.0554(1)	0.0050(1)
S(5)	1.4266(3)	0.0540(1)	0.2390(1)	0.0042(1)
O(1)	1.3179(6)	0.0794(3)	0.2877(3)	0.0051(2)
O(2)	1.5211(6)	0.1176(3)	0.2286(3)	0.0049(2)
O(3)	1.5054(6)	-0.0106(3)	0.2605(3)	0.0049(2)
O(4)	1.3290(6)	0.0362(4)	0.1937(3)	0.0055(2)
N(1)	0.3780(6)	0.0524(4)	0.0735(3)	0.0041(2)
N(2)	0.6332(7)	-0.1335(4)	0.1889(3)	0.0040(2)
N(3)	0.8191(9)	0.1339(4)	0.1875(4)	0.0054(2)
C(1)	0.5027(8)	0.1711(5)	0.0916(4)	0.0040(2)
C(2)	0.3663(9)	0.1363(4)	0.0688(4)	0.0044(3)
C(3)	0.2327(8)	0.1661(5)	0.0991(4)	0.0051(3)
C(4)	0.2660(10)	0.0131(5)	0.0393(4)	0.0060(3)
C(5)	0.5033(8)	0.2559(5)	0.0825(4)	0.0034(2)
C(6)	0.5058(9)	0.3021(5)	0.1289(5)	0.0049(2)
C(7)	0.4958(9)	0.3794(5)	0.1237(5)	0.0057(3)
C(8)	0.4863(9)	0.4093(5)	0.0706(5)	0.0050(3)
C(9)	0.4846(9)	0.3639(5)	0.0236(5)	0.0048(3)
C(10)	0.4932(10)	0.2877(5)	0.0299(4)	0.0051(3)
C(11)	0.4190(8)	-0.1340(4)	0.1260(4)	0.0036(2)
C(12)	0.5008(9)	-0.1788(5)	0.1702(4)	0.0041(2)
C(13)	0.4047(10)	-0.2003(5)	0.2197(4)	0.0053(3)
C(14)	0.7331(10)	-0.1815(5)	0.2223(4)	0.0055(3)
C(15)	0.2961(10)	-0.1801(4)	0.1003(4)	0.0038(2)
C(16)	0.1557(10)	-0.1618(5)	0.1091(4)	0.0045(3)
C(17)	0.0457(11)	-0.2059(6)	0.0868(5)	0.0062(3)
C(18)	0.0791(10)	-0.2691(5)	0.0585(4)	0.0051(2)
C(19)	0.2201(10)	-0.2903(5)	0.0486(4)	0.0052(3)
C(20)	0.3299(10)	-0.2453(5)	0.0704(4)	0.0045(2)
C(21)	0.8617(9)	0.0168(5)	0.2392(4)	0.0044(3)
C(22)	0.9048(10)	0.1004(5)	0.2356(5)	0.0055(3)
C(23)	0.8749(11)	0.1408(5)	0.2916(5)	0.0075(4)
C(24)	0.8729(11)	0.2122(5)	0.1729(5)	0.0078(4)
C(25)	0.9290(10)	-0.0271(5)	0.2862(4)	0.0049(3)
C(26)	1.0731(10)	-0.0494(5)	0.2846(5)	0.0056(3)

TEXIS CON
 FALLA DE ORIGEN

C(27)	1.1324(11)	-0.0858(6)	0.3309(6)	0.0067(3)
C(28)	1.0515(12)	-0.1032(6)	0.3775(6)	0.0073(3)
C(29)	0.9087(12)	-0.0796(6)	0.3786(5)	0.0076(3)
C(30)	0.8513(11)	-0.0430(6)	0.3334(5)	0.0067(3)
C(31)	1.3806(10)	0.0976(5)	0.3404(4)	0.0053(3)
C(32)	1.2601(10)	0.1115(6)	0.3832(5)	0.0067(3)
C(33)	1.3111(13)	0.1354(7)	0.4374(5)	0.0085(4)

TRCIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A6.2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

Ni(1)-N(1)	1.976(6)	Ni(1)-S(1)	2.152(3)
Ni(1)-S(4)	2.177(3)	Ni(1)S(2)	2.228(2)
Ni(2)-N(2)	1.951(7)	Ni(2)-S(2)	2.149(3)
Ni(2)-S(4)	2.171(3)	Ni(2)-S(3)	2.223(3)
Ni(3)-N(3)	1.977(8)	Ni(3)-S(3)	2.155(3)
Ni(3)-S(4)	2.176(3)	Ni(3)-S(1)	2.393(3)
N(1)-C(2)	1.510(10)	N(1)-C(4)	1.493(10)
N(2)-C(12)	1.534(9)	N(2)-C(14)	1.492(10)
N(3)-C(22)	1.514(12)	N(3)-C(24)	1.528(11)
S(1)-C(1)	1.839(8)	S(2)-C(11)	1.851(8)
S(3)-C(21)	1.850(10)	S(5)-O(1)	1.599(6)
S(5)-O(2)	1.457(6)	S(5)-O(3)	1.461(6)
S(5)-O(4)	1.442(6)	O(1)-C(31)	1.418(10)
Ni(1)-----Ni(2)	2.752(2)	Ni(1)-----Ni(3)	2.820
Ni(2)-----Ni(3)	2.786(2)	N(1)-----O(4)	1.989
N(2)-----O(3)	2.098	N(3)-----O(2)	2.035
C(11)-H(11)-----O(4)	2.561	C(3)-(H3c)-----O(4)	2.608
N(1)-Ni(1)-S(1)	91.2(2)	S(1)-Ni(1)-S(4)	84.82(10)
N(1)-Ni(1)-S(2)	102.1(2)	S(4)-Ni(1)-S(2)	80.84(9)
N(2)-Ni(2)-S(2)	91.4(2)	S(2)-Ni(2)-S(4)	87.77(10)
N(2)-Ni(2)-S(3)	103.0(2)	S(4)-Ni(2)-S(3)	81.98(10)
N(3)-Ni(3)-S(3)	90.6(3)	S(3)-Ni(3)-S(4)	83.45(10)
N(3)-Ni(3)-S(1)	105.3(3)	S(4)-Ni(3)-S(1)	79.29(10)
Ni(1)-S(1)-Ni(3)	76.51(9)	Ni(2)-S(2)-Ni(1)	77.88(9)
Ni(3)-S(3)-Ni(2)	79.02(9)		

Ángulos de torsión:

C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	70.96	C(14)-N(2)-C(12)-C(13)	-68.11
C(24)-N(3)-C(22)-C(23)	68.86		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A6.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{dpse-S})_3\text{S}]\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	44(1)	36(1)	41(1)	3(1)	6(1)	4(1)
Ni(2)	42(1)	34(1)	48(1)	3(1)	6(1)	3(1)
Ni(3)	57(1)	35(1)	68(1)	7(1)	26(1)	10(1)
S(1)	48(1)	40(1)	58(2)	1(1)	16(1)	2(1)
S(2)	53(1)	37(1)	36(2)	-1(1)	7(1)	5(1)
S(3)	38(1)	36(1)	64(2)	-3(1)	10(1)	6(1)
S(4)	46(1)	42(1)	63(2)	6(1)	16(2)	9(1)
S(5)	41(1)	44(1)	41(2)	-1(1)	5(1)	2(1)
O(1)	47(4)	63(4)	45(4)	-16(3)	13(3)	4(4)
O(2)	46(4)	43(4)	56(4)	0(3)	13(3)	-5(3)
O(3)	59(4)	35(3)	52(4)	1(3)	4(3)	5(3)
O(4)	50(4)	70(5)	44(4)	-10(4)	-5(3)	-1(4)
N(1)	34(4)	36(4)	53(6)	-4(4)	2(4)	-3(3)
N(2)	41(4)	33(4)	45(5)	1(4)	0(4)	3(4)
N(3)	53(5)	38(5)	72(6)	-11(4)	27(5)	0(4)
C(1)	32(5)	45(6)	43(6)	8(5)	1(5)	8(4)
C(2)	47(6)	30(5)	55(7)	15(5)	5(5)	4(4)
C(3)	38(5)	48(6)	67(8)	-3(5)	5(5)	-1(5)
C(4)	52(6)	47(6)	82(9)	11(6)	-15(6)	-6(5)
C(5)	33(5)	43(6)	26(6)	2(5)	2(4)	5(4)
C(6)	49(5)	51(6)	48(7)	1(6)	0(6)	10(5)
C(7)	56(6)	44(6)	71(8)	-16(7)	-19(6)	17(5)
C(8)	41(5)	26(5)	84(9)	-9(6)	-14(6)	7(5)
C(9)	48(6)	29(6)	66(8)	19(6)	-1(5)	-5(5)
C(10)	66(7)	48(7)	40(7)	8(5)	-2(5)	-14(5)
C(11)	42(5)	34(4)	32(5)	-10(5)	1(5)	7(4)
C(12)	47(5)	38(5)	37(6)	-5(5)	2(5)	-11(5)
C(13)	71(7)	55(6)	33(6)	17(5)	0(5)	-26(6)
C(14)	67(7)	45(6)	55(7)	0(5)	1(6)	-3(6)
C(15)	49(6)	29(5)	35(6)	6(4)	12(5)	7(5)
C(16)	55(6)	34(5)	46(7)	-1(5)	14(5)	5(5)
C(17)	40(6)	71(8)	74(8)	-4(7)	6(6)	3(6)
C(18)	45(6)	59(7)	49(6)	-4(6)	-2(6)	-5(6)
C(19)	63(7)	47(6)	44(7)	-14(5)	-9(6)	-10(6)
C(20)	43(6)	46(6)	47(7)	-1(5)	0(5)	7(5)
C(21)	30(5)	29(5)	73(7)	-2(5)	17(5)	-2(4)
C(22)	28(5)	41(6)	97(9)	-20(6)	13(6)	1(5)
C(23)	78(8)	46(6)	101(10)	-31(7)	-15(7)	12(6)
C(24)	71(8)	39(6)	125(12)	4(7)	36(7)	12(6)
C(25)	46(6)	34(6)	67(8)	-7(5)	10(6)	-6(6)

TRES CON
 FALLA DE ORIGEN

C(26)	34(5)	49(6)	85(9)	-11(6)	4(6)	2(5)
C(27)	41(6)	62(7)	98(10)	-8(8)	-7(7)	5(6)
C(28)	63(8)	70(7)	85(10)	6(8)	-19(8)	2(6)
C(29)	70(8)	101(9)	58(8)	-13(8)	-2(7)	-1(7)
C(30)	54(7)	78(8)	70(9)	-4(7)	5(7)	0(6)
C(31)	56(6)	46(6)	57(7)	-13(5)	0(5)	5(5)
C(32)	68(7)	62(6)	73(9)	-11(6)	24(7)	2(6)
C(33)	99(9)	101(9)	56(8)	-28(7)	25(8)	-29(8)

TRIPS CON
FALLA DE ORIGEN