



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS
HETEROBIMETÁLICOS BASADOS EN METALOESCORPIONATOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FRANCISCO RAÚL RODRÍGUEZ RAYA

DRA. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA

INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS
HETEROBIMETÁLICOS BASADOS EN METALOESCORPIONATOS.**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. FRANCISCO RAÚL RODRÍGUEZ RAYA



Ciudad de México, Agosto de 2020.

DECLARATORIA

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Inorgánica II del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM bajo la dirección de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento para llevar a cabo la realización de este trabajo y por la beca recibida (CVU 887914).

A la doctora Mónica Moya por todo el apoyo, la dirección, cercanía y dedicación para realizar este proyecto.

Al doctor Voitech Jancik por su apoyo académico, así como a la resolución de estructuras cristalinas

Al doctor Diego Martinez por su valiosa participación en la medición y refinamiento de estructuras cristalinas presentadas en este trabajo.

A los técnicos académicos de Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado en las técnicas de caracterización realizadas en este proyecto, a M. en C. Ma. de las Nieves Zavala, M. en C. Lizbeth Triana Cruz, M. en C. Melina Tapia Tapia, M. en C. Alejandra Núñez Pineda, María Citlali Martínez Soto.

A los miembros del jurado: Dra. Noráh Barba Behrens, Dr. Jesús Gracia Mora, Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez, Dra. Martha Escárcega Bobadilla, Dr. Manuel Amézquita Valencia, por sus comentarios, sugerencias y correcciones que ayudaron a completar este trabajo.

Contenido

I.	Abreviaturas	i
II.	Lista de Figuras.....	iii
III.	Lista de esquemas	iii
IV.	Lista de tablas	vi
	Resumen.....	vi
1.	Introducción	3
2.	Antecedentes	6
	2.1. Ligantes poli(pirazoil)borato (tipo escorpionato).....	6
	2.2. Ejemplos de ligantes escorpionato con metales de transición	8
	2.3. Metaloescorpionatos heterometálicos	12
3.	Hipótesis.....	18
4.	Objetivos.....	19
	4.1. Generales.....	19
	4.2. Específicos	19
5.	Discusión de resultados.....	20
	5.1. Ligantes.....	20
	5.1.1. Síntesis de los ligantes.....	20
	5.1.2. Caracterización espectroscópica del ligante $HL^{iPrTzSe}$ (1).....	21
	5.1.3. Estructura cristalina de 1	23
	5.1.4. Síntesis de la sal de potasio 2	24
	5.2. Reacciones de autoensamblaje de los metaloescorpionatos $M(L^{iPrTzSe})_3K \cdot 3THF$ [$M = Ni$ (3), Co (4), Fe (5), Mn (6)] y su caracterización estructural.....	26
	5.2.1. Caracterización espectroscópica de 3–6	27
	5.2.2. Voltamperometría cíclica de los compuestos 3 y 4	82

5.2.3. Estructuras cristalinas de los compuestos 3–6	35
5.3. <i>Reacciones de sustitución de 3–6 y de los metaloescorpionatos análogos de azufre $M(L^{iPrTzS})_3K \cdot 3THF$</i>	43
5.3.1. Caracterización espectroscópica del compuesto heterobimetálico 8	45
6.3.2. Estructura cristalina de 8	48
5.4. <i>Compuestos derivados de cobre (9) y paladio (10)</i>	50
5.5. <i>Metaloescorpionatos de hierro y sus reacciones de sustitución</i>	53
5.5.1. Caracterización de los compuestos 11 y 12	55
5.5.2. Caracterización por rayos X de monocristal de 11 y 12	56
6. Conclusiones	61
7. Sección Experimental	62
7.1. <i>Materiales y métodos</i>	62
7.2. <i>Síntesis de los ligantes</i>	63
7.2.1. Síntesis de clordiisopropilselenofosfina.....	63
7.2.2. Síntesis de 1,2-bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno.	63
7.2.3. Síntesis de $[HL^{iPrTzSe}]$ (1)	64
7.3. <i>Síntesis de los compuestos tipo escorpionato 3–6</i>	64
7.3.1. Síntesis de $[Ni(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_3]$ (3).....	64
7.3.2. Síntesis de $[Co(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_3]$ (4)	65
7.3.3. Síntesis de $[Fe(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_3]$ (5).....	65
7.3.4. Síntesis de $[Mn(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_3]$ (6)	66
7.4. <i>Reacciones de los metaloescorpionatos derivados de L^{iPrTzE}</i>	66
7.4.1. Síntesis de $[Co(L^{iPrTzSe})_3]$ (7)	66
7.4.2. Síntesis de $[Ni(L^{iPrTzSe})_3Cu(PPh_3)]$ (8).....	66
7.4.3. Síntesis de $[Cu(L^{iPrTzS})_2]$ (9).....	67
7.4.4. Síntesis de $[Pd(L^{iPrTzSe})_2]$ (10).....	67
7.5. <i>Síntesis de metaloescorpionatos de hierro a partir de los ligantes L^{PhTzSe} y L^{PhTzS}</i>	67
7.5.1. Síntesis de $[Fe(L^{PhTzSe})_3K(THF)_3]$	67

7.5.2. Síntesis de $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$	68
7.6. <i>Síntesis de compuestos multimetálicos basados en metaloescorpionatos de hierro</i>	68
7.6.1. Síntesis de $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_2\text{Co}(\text{Br})_2]$ (11)	68
7.6.2. Síntesis de $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_2\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (12)	68
8. Apéndices	70
8.1. <i>Apéndice A (Detalles cristalográficos de la resolución y de refinamiento de los compuestos)</i>	70
8.2 <i>Apéndice B (Espectros de RMN)</i>	78
9. Bibliografía	85

I. Abreviaturas

[M] ⁺	Ión molecular en EM
Δf	Diferencia en el desplazamiento químico entre dos señales de RMN expresada en Hertz
°	Valor de un ángulo expresado en grados
°C	Grados Celsius
¹ H	Núcleo de hidrógeno en RMN
³¹ P	Núcleo de fósforo en RMN
A	Amperios
Å	Angstrom (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
Cp	Grupo ciclopentadienilo
CSD	Base de datos estructural de Cambrige
CuK _α	Radiación alfa del cobre ($\lambda = 1.54178$ Å)
CV	Voltamperometría cíclica
d	Doblete en RMN
DMF	Dimetilformamida
<i>E</i>	Potencial
EM	Espetrometría de masas
Et	Grupo etilo
<i>g</i>	Radio giromagnético
h	horas
IE	Impacto electrónico
<i>i</i> Pr	Grupo isopropilo
IR (ATR)	Espectroscopia de infrarrojo por reflexión total atenuada
<i>L</i>	Momento cuántico orbital
M	Átomo metálico
m	Señal múltiple en RMN
MB	Magnetones de Bohr

m/z	Relación masa carga
Me	Grupo metilo
MoK α	Radiación alfa del molibdeno ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
n	Número de electrones
n BuLi	n-butillitio
Ph	Grupo fenilo
ppm	partes por millón
R	Grupo alquilo o arilo
r_{cov}	Radio covalente
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Número de espín
s	Señal sencilla en RMN
T	Temperatura
t	Triplete en RMN
τ	Parametro de distorsión tetraédrico
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
μ	Momento magnético
V	Voltios
X	Halógeno (Cl, Br, I)
χ	Susceptibilidad magnética
Σ	Parámetro de distorsión octaédrico
δ	Desplazamiento químico en RMN
χ	Electronegatividad de Pauling
ν	Número de onda en espectroscopia de IR (cm^{-1})

II. Lista de figuras.

Figura 2.1 Esquema de coordinación del poli(pirazoil)borato.....	6
Figura 2.2 El "escorpión", imagen usada para visualizar los enlaces en el poli(pirazoil)borato.....	7
Figura 2.3 Complejo de manganeso tipo escorpionato.	8
Figura 2.4 [FeCl ₂ (Tpm)] (Tpm) = κ ³ -HC(C ₃ H ₃ N ₂) ₃	9
Figura 2.5 [Fe(L'3)K] (L' = 5-2-(hidroxifenil)-1H-tetrazolato.	9
Figura 2.6 [Co(Tp ₃) ₂].....	10
Figura 2.7 [Tp ^{t-Bu, Tn}] ₃ CoL] (Tp = trispirazolborato)	11
Figura 2.8 [(Tp ^{Ph, Me})Ni(κ ² -NO ₃)]	12
Figura 2.9 [(Tp ^{Ph, Me})Ni(S ₂ CNEt ₂)].....	12
Figura 2.10 Estructura general del [HL ^{PhTzE}].....	14
Figura 2.11 Estructuras generales de los compuestos mono y bimetalicos conteniendo ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazoles (L ^{PhTzE}).....	14
Figura 2.12 Ejemplo de metaloligante análogo con dos centros metálicos de zinc.....	15
Figura 2.13 Ejemplos de metaloligantes tripodales de metales de transición (metaloescorpionatos) coordinados a un átomo de potasio.....	16
Figura 5.1 Estructura de los ligantes HL ^{iPrTzS} , HL ^{PhTzSe} y HL ^{PhTzS}	21
Figura 5.2 Espectro de IR (ATR) de 1 en la región de 400 a 4000 cm ⁻¹	21
Figura 5.3 Espectro de RMN de ¹ H de 1 en CDCl ₃ a 25°C.....	22
Figura 5.4 Espectro de RMN de ³¹ P de 1 en CDCl ₃	22
Figura 5.5 Espectro de masas (IE) de 1	23
Figura 5.6 Estructura cristalina del compuesto 1	24
Figura 5.7 Espectro de RMN ¹ H de 2 en CDCl ₃ a 25°C.....	25
Figura 5.8 Espectro de IR (ATR) de 2 en un rango de 4000 a 400 cm ⁻¹	26
Figura 5.9 Espectro de IR (ATR) de los compuestos 3–6 en escala logarítmica de 400 a 4000 cm ⁻¹	29
Figura 5.10 Espectro de UV-vis de los compuestos 3–6 medidos en CH ₂ Cl ₂ en la región de 9000 a 25000 cm ⁻¹	31
Figura 5.11 Voltamperograma cíclico del ligante 1	82
Figura 5.12 Voltamperograma cíclico de 3	83
Figura 5.13 Voltamperograma cíclico de 4	83

Figura 5.14 Estructura cristalina del compuesto 3	37
Figura 5.15 Estructura cristalina del compuesto 4	38
Figura 5.16 Estructura cristalina del compuesto 5	39
Figura 5.17 Estructura cristalina del compuesto 6	41
Figura 5.18 Modelo de conectividad del compuesto $\text{Co}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})_3$ (7).....	44
Figura 5.19 Espectro IR (ATR) de 8 en una escala logarítmica de 400 a 4000 cm^{-1}	45
Figura 5.20 Espectro de absorción UV-vis de 8 medido en CH_2Cl_2 en la región de 22000 a 10000 cm^{-1}	46
Figura 5.21 Voltamperograma cíclico de 8	84
Figura 5.22 Estructura cristalina de 8	48
Figura 5.23 Modelo molecular del compuesto 9	51
Figura 5.24 Modelo molecular del compuesto 10	52
Figura 5.25 Escorpionatos de hierro a partir de los ligantes L^{PhTzSe} y L^{PhTzSe} ...	53
Figura 5.26 Espectro de UV-vis de los compuestos 11 y 12 medidos en CH_2Cl_2 en un rango de 25000 a 10000 cm^{-1}	55
Figura 5.27 Estructura cristalina de 11	57
Figura 5.28 Estructura cristalina de 12	58
Figura 8.1 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) de iPrPSeCl en CDCl_3	78
Figura 8.2 Espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) de iPrPSeCl en CDCl_3	78
Figura 8.3 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) de bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno en CDCl_3	79
Figura 8.4 Espectro de RMN de ^{31}P (500 MHz) de bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno en CDCl_3	79
Figura 8.5 Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz de 3 en CDCl_3	80
Figura 8.6 Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz de 4 en CDCl_3	80
Figura 8.7 Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz de 5 en CDCl_3	81
Figura 8.8 Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz de 6 en CDCl_3	81

III. Lista de esquemas

Esquema 2.1 Formas tautoméricas del 1,2,3-triazol	13
Esquema 5.1 Preparación de 1	20
Esquema 5.2 Formación de la sal de potasio ($\text{KL}^{\text{iPrTzSe}}$) (2)	25
Esquema 5.3 Preparación de los compuestos 3–6 a partir de 2	27
Esquema 5.4 Reacción de autoensamblaje de los metaloescorpionatos 3–6 .	43
Esquema 5.5 Preparación de 8	45
Esquema 5.6 Preparación de compuestos de cobre (9) y paladio (10) a partir de metaloescorpionatos.	50
Esquema 5.7 Preparación de los sistemas bimetálicos 11 y 12 a partir del metaloescorpionato $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_2]$	54

IV. Lista de tablas

Tabla 5.1	Señales selectas de IR (ATR) de 3–6 y el ligante 1	28
Tabla 5.2	Resultados teóricos para los valores de S y n dados.....	34
Tabla 5.3	Valores experimentales para los compuestos 3–6	34
Tabla 5.4	Comparación de distancias promedio de 3 y los metaloescorpionatos de Ni con ligantes L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS}	36
Tabla 5.5	Comparación de distancias promedio de 4 y los metaloescorpionatos de Co con ligantes L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS}	38
Tabla 5.6	Comparación de distancias promedio de 5 y los metaloescorpionatos de hierro con ligantes L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS}	40
Tabla 5.7	Comparación de distancias promedio de 6 y el metaloescorpionato de manganeso con el ligante L^{PhTzS}	40
Tabla 5.8	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos de 3–6	42
Tabla 5.9	Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para 8	49
Tabla 5.10	Determinación del momento magnético efectivo de los compuestos 11 y 12	56
Tabla 5.11	Distancias y ángulos selectos de los compuestos 11 y 12	60
Tabla 8.1	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 1	70
Tabla 8.2	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 3	71
Tabla 8.3	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 4	72
Tabla 8.4	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 5	73
Tabla 8.5	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 6	74
Tabla 8.6	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 8	75
Tabla 8.7	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 11	76
Tabla 8.8	Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 12	77

Resumen

Se sintetizó el ligante 4,5-bis(diisopropilselenofosfinoil)-1,2,3,-triazol ($\text{HL}^{\text{iPrTzSe}}$) (**1**) y se preparó la sal de potasio $[\text{K}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})]$ (**2**) haciendo reaccionar **1** con diferentes bases: hidróxido de potasio, hexametildisilazano de potasio e y potasio metálico en THF a temperatura ambiente. Los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas comunes (IR(ATR), EM-ESI, RMN de ^1H y ^{31}P) y en el caso de **1** también por estudios de difracción de rayos X de monocristal. La estructura cristalina de **1** revela la existencia del tautómero 1-*H*-1,2,3-triazol, el cual se encuentra en un arreglo dimérico ensamblado a través de dos puentes de hidrógeno $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ intermoleculares, considerados de fuerza moderada.

La sal de potasio **2**, preparada *in situ* a partir de **1** y $[\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$, se hizo reaccionar con las sales NiCl_2 , CoCl_2 , $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ y MnCl_2 en la relación molar (3:1) produciendo los metaloescorpionatos heterobimetálicos $[\text{M}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})_3(\text{THF})_3]$ [$\text{M} = \text{Ni}$ (**3**), Co (**4**), Fe (**5**), Mn (**6**)], respectivamente. Los compuestos **3–6** se caracterizaron a través de espectroscopia de IR y UV-vis y se determinó su susceptibilidad magnética en disolución utilizando el método de Evans. Los valores de μ_{eff} determinados para **3** (3.46 MB), **4** (4.89 MB), **5** (5.29 MB) y **6** (6.00 MB), corresponden a un número de espín con $S = 1$, $S = 3/2$, $S = 2$ y $S = 5/2$, respectivamente.

Las estructuras cristalinas de **3–6** exhiben sistemas heterobimetálicos de tipo metaloescorpionato donde los metales de transición y el centro metálico de K exhiben geometrías octaédricas con isomería *facial*. Asimismo, las distancias de enlace $\text{M}-\text{Se}$ en **3–6** son consistentes con centros metálicos de alto espín mientras que las distancias de separación $\text{M}\cdots\text{K}$ se encuentran entre 4.212–4.254 Å, alrededor de 0.3 Å mayores que aquellas en los compuestos análogos con el ligante 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (L^{PhTzSe}). Lo anterior es consecuencia de ángulos de enlace $\text{N}-\text{K}-\text{N}$ más agudos y consecuentemente, las distancias de enlace $\text{K}-\text{N}$ son más largas que las encontrados en los sistemas derivados del ligante 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol.

Adicionalmente, se estudió la reactividad de **3–6** con las sales tales como $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$, $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, entre otras. En todos los casos, se observó un

cambio en el color de los productos, sugiriendo que las materias primas se transforman. Sin embargo, con una sola excepción, no fue posible obtener productos cristalinos que permitieran su caracterización estructural inequívoca. En este sentido, la reacción de **4** con $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ produjo como único producto identificable, el trisquelato $\text{Co}(\text{L}^{\text{PhTzSe}})_3$ (**7**).

Por otra parte, como una extensión del estudio de la reactividad de **3–6** en reacciones de metátesis para la formación de sistemas heterobimetálicos con metales de transición, se estudió la reactividad de los compuestos análogos derivados del ligante HL^{PhTzS} , específicamente $[\text{M}(\text{L}^{\text{iPrTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$). En este sentido, la reacción de $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{iPrTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ con $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ en una relación molar 1:1, produjo el metaloescorpionato $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{iPrTzS}})_3\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ (**8**) mientras que de la reacción de $[\text{Co}(\text{L}^{\text{iPrTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ con la misma sal de cobre sólo se pudieron aislar monocristales del bisquelato $[\text{Cu}((\text{L}^{\text{iPrTzS}})_2)]$ (**9**). De manera similar, la reacción de $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{iPrTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ permitió la obtención de $[\text{Pd}((\text{L}^{\text{iPrTzS}})_2)]$ (**10**) el cual se pudo identificar a través de estudios de difracción de rayos X.

Finalmente, se sintetizaron los compuestos $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{CoBr}_2]$ (**11**) y $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (**12**) [$\text{L}^{\text{PhTzS}} = 4,5\text{-bis}(\text{difeniltiofosfinoil})\text{-1,2,3-triazol}$] a partir del metaloescorpionato $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_2]$ y MX_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{OTf}$), los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, espectroscopía de UV-vis así como el cálculo de susceptibilidad magnética. Se encontró que las distancias $\text{Fe}\cdots\text{M}$ se encuentran entre 3.975 y 4.012 Å.

3. Introducción

El estudio de compuestos heterobimetálicos ha recibido considerable atención debido a que este tipo de compuestos ofrece la posibilidad de llevar a cabo transformaciones catalíticas únicas y selectivas debido al efecto cooperativo entre dos centros metálicos distintos. Esto ha sido particularmente relevante en los compuestos heterobimetálicos derivados de metales de transición ya que éstos han demostrado ser útiles en transformaciones químicas que no ocurren en compuestos monometálicos¹⁻³.

La construcción de compuestos heterobimetálicos basados en dos diferentes metales de transición del primer periodo es un importante reto sintético, por lo cual diversas metodologías se han propuesto para lograrlo.^{4,5}

En este sentido, recientemente nuestro grupo de investigación informó sobre la preparación de metaloescorpionatos heterobimetálicos $[M(L^{PhTzE})_3K(THF)_2]$ (L^{PhTzE}) = 4,5- $\{P(E)Ph_2\}_2tz$ (tz = 1,2,3-triazol); (M = Fe, Co, Ni; E = S, Se) ensamblados a partir de ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfonoil)-1,2,3-triazoles con cloruros de metales divalentes MCl_2 en presencia de una base (KOH o K°).⁶ Asimismo, los metaloescorpionatos $[M\{L^{PhTzS}\}_3K(THF)_2]$ (M = Co, Ni) fueron utilizados en reacciones de metátesis con $Cu(PPh_3)_2NO_3$ para formar sistemas $[M(L^{PhTzE})_3Cu(PPh_3)]^6$. Sin embargo, las reacciones con otros precursores metálicos produjeron sistemas homobimetálicos como productos de la redistribución de ligantes formando principalmente compuestos $[M(L^{PhTzS})_3M(L^{PhTzS})]$ (M = Co, Ni). Otro problema de este tipo de metaloescorpionatos es su baja solubilidad en disolventes polares, principalmente para los derivados de selenio 4,5-bis(difenilselenofosfonoil)-1,2,3-triazol, lo que dificultó la obtención de productos con alta pureza y buenos rendimientos.

Considerando lo anterior, en este trabajo se planteó la modificación estructural del ligante 4,5-bis(fosfinoil)-1,2,3-triazol con el objetivo de incrementar la solubilidad de los metaloescorpionatos y modificar las propiedades coordinativas del ligante con el propósito de estudiar su efecto en la reactividad.

Para lograr lo anterior, se propuso la síntesis del ligante 4,5-bis(diisopropilfosfonoil)-1,2,3-triazol (L^{TzSeH}) (**1**) y estudiar su reactividad con metales de transición, específicamente sales divalentes de Mn, Fe, Co y Ni, en el autoensamblaje de metaloescorpionatos heterobimetálicos con potasio $[M\{L^{iPrTzSe}\}_3K(THF)_n]$. Se seleccionaron estos metales de transición para poder comparar las propiedades estructurales y de reactividad con los análogos derivados de ligante 4,5-bis(difenilcalcogenofosfonoil)-1,2,3-triazol y poder discernir las diferencias que existen entre ambos.

Así mismo, con el objetivo de comparar y establecer la reactividad de los metaloescorpionatos derivados de **1** $[M(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_n]$ con aquellos que presentan un átomo donador de calcógeno diferente en su estructura para la formación de sistemas heterobimetálicos $[M(L^{PhTzE})_3M']$ ($M \neq M'$) se incorporó en este trabajo el estudio de la reactividad de los metaloescorpionatos $[M(L^{PhTzS})_3K(THF)_3]$ ($M = Ni, Co, Fe$).

Adicionalmente, con el fin de establecer el patrón de la reactividad de los metaloescorpionatos derivados de los ligantes L^{iPrTzE} ($E = Se, S$) y aquellos derivados de los ligantes L^{PhTzE} ; $[M(L^{PhTzE})_3K(THF)_2]$ ($M = Co, Ni; E = Se, S; M = Mn, E = S$)⁶, se incluyó en este trabajo el estudio de la reactividad de los metaloescorpionatos $[Fe(L^{PhTzE})_3K(THF)_2]$ ($E = S, Se$), el cual fue recientemente preparado por nuestro grupo de investigación⁷, en reacciones de metátesis con sales de metales de transición.

2. Antecedentes

2.1. Ligantes poli(pirazolil)borato (tipo escorpionato).

Desde su aparición en 1960 y hasta tiempos recientes, los ligantes denominados de tipo “escorpionato” han sido de gran relevancia en la química de coordinación. Esto se debe a la gran versatilidad que presentan para la síntesis de compuestos de coordinación,⁸⁻¹¹ así como la capacidad que tienen para estabilizar centros metálicos.¹²

Los primeros ligantes de este tipo fueron sintetizados son los poli(pirazolil)boratos,¹³ los cuales presentan un átomo de boro unido a al menos dos pirazoles que a su vez se coordinan a un centro metálico y un tercer pirazol unido al boro que gira hacia adelante como la cola de un escorpión y “pica” al metal, de ahí el nombre de escorpionatos. Un ejemplo de este tipo de coordinación se muestra en la **Figura 2.1**.

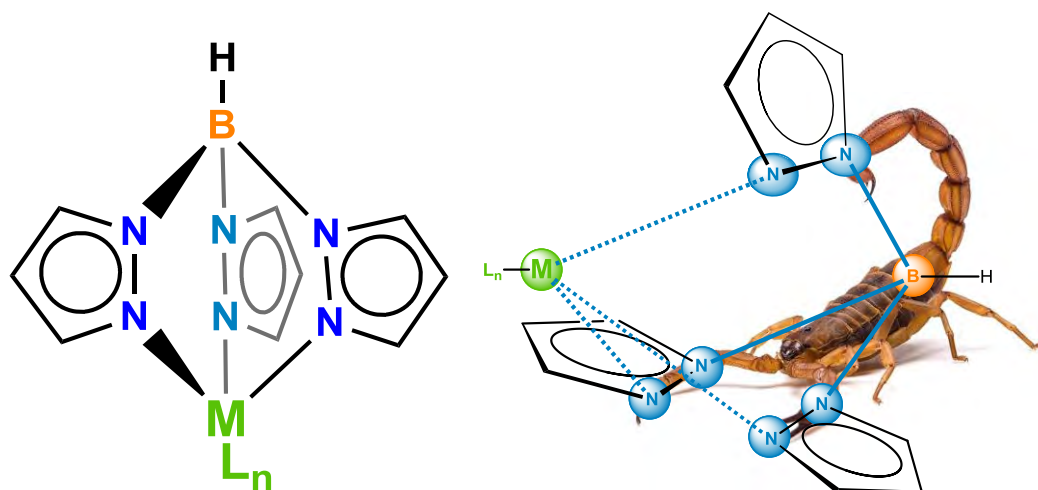


Figura 2.1 Esquema de coordinación del poli(pirazolil)borato.

El término escorpionato se ha usado para describir el intercambio entre los modos de coordinación tridentado κ^3-N,N',N'' (**Figura 2.1**) o bidentado κ^2-N,N' como se muestra en la **Figura 2.2a** o $\kappa^2-N,B-H$ (**Figura 2.2b**).¹⁴ La formación de los distintos modos de coordinación dependerá de los sustituyentes adecuados en el anillo del pirazol.

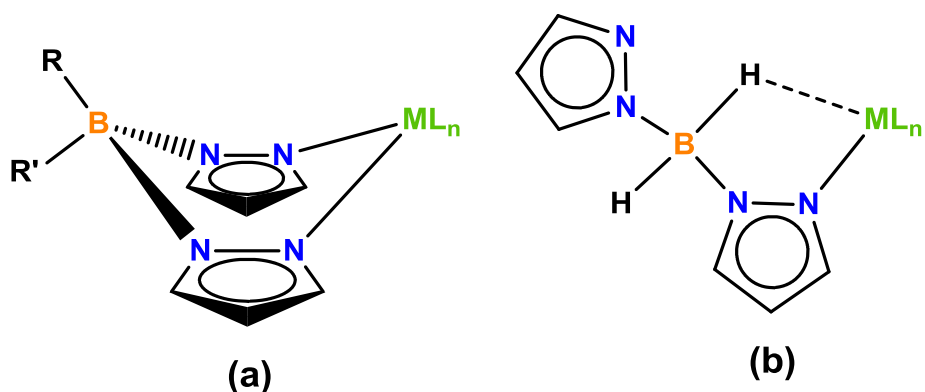


Figura 2.2 Modo de coordinación bidentado

Los ligantes poli(pirazol)borato, además, combinan propiedades de coordinación del ciclopentadienilo y la β -dicetona¹¹ y tienen la facilidad de modificar los grupos sustituyentes R para ajustar las propiedades estéricas y electrónicas de los compuestos que forman. Aunado a lo anterior, se consideran en la mayoría de ocasiones como ligantes espectadores ya que no interfieren en las reacciones que se llevan a cabo en el centro metálico¹⁵.

Se ha informado acerca de la formación de complejos con metales de transición y son de gran utilidad ya que permite controlar el número de coordinación de los centros metálicos, permitiendo obtener moléculas que pueden ser empleadas para modelar sitios activos de metaloenzimas, en química analítica, síntesis orgánica, catálisis o ciencia de materiales, entre muchas otras¹⁶⁻¹⁸.

Con el paso de los años han ido surgiendo modificaciones a este tipo de ligantes y la aparición de los escorpionatos de tipo no clásico brindó aún más posibilidades para la formación de compuestos de coordinación. Con el reemplazo del átomo central de boro o del pirazol se han realizado numerosos ejemplos que presentan la misma forma de coordinación.¹¹

2.2. Ejemplos de ligantes escorpionato con metales de transición

Los compuestos de tipo escorpionato de metales de la primera serie de transición se han desarrollado en los últimos años siendo un área de crecimiento importante dentro de la química de coordinación.¹⁷ El presente trabajo se enfoca en los compuestos de coordinación de metales tardíos de la primera serie de transición: manganeso, hierro, cobalto y níquel.

Manganeso

El manganeso es un elemento con relevancia biológica, química y farmacéutica, juega un papel importante en múltiples reacciones redox que ocurren dentro de organismos vivos^{19,20}. Se han encontrado centros bimetalicos de manganeso en diversos sitios activos de metaloenzimas y se ha profundizado en el conocimiento de la reactividad que presentan.²¹

Existen compuestos escorpionatos de tipo clásico con centros binucleares de manganeso con una importante actividad catalítica en la reacción de polimerización de aluminoxanos (**Figura 2.3**).²²

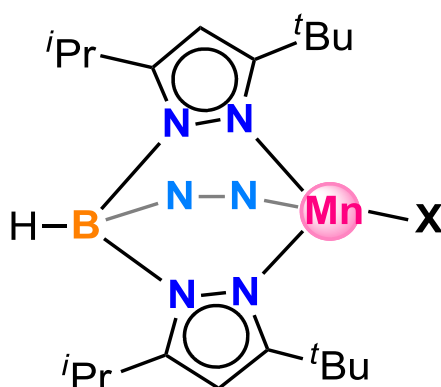


Figura 2.3 Complejo de manganeso tipo escorpionato.

Hierro

Los escorpionatos de hierro han sido útiles como modelos de compuestos biológicos basados en centros metálicos de hierro.²³⁻²⁴ El hierro es un metal versátil, de bajo precio, baja toxicidad y tiende a ser estable bajo ciertas condiciones, además de ser el metal de transición más abundante de la corteza terrestre. Tiende a presentar dos estados de oxidación principales Fe (II) ($3d^6$) y Fe(III) ($3d^5$), siendo este último el más estable.

Se han reportado escorpionatos del tipo no clásico (**Figura 2.4**)²⁵ así como estructuras de tipo metaloescorpionato con la capacidad de formar diversos modos de coordinación con iones metálicos alcalinos. (**Figura 2.5**)²⁶⁻²⁷.

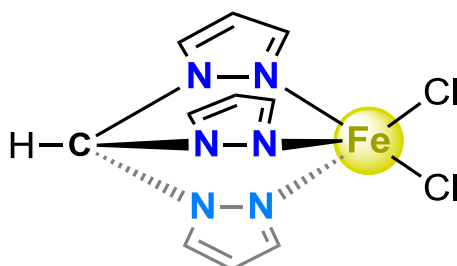


Figura 2.4 $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ (Tpm) = $\kappa^3\text{-HC}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3$

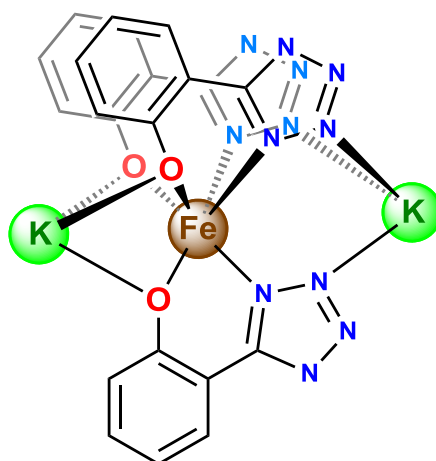


Figura 2.5 $[\text{Fe}(\text{L}'_3)\text{K}]$ (L' = 5-2-(hidroxifenil)-1H-tetrazolato).

Cobalto

El cobalto es un metal de transición que no se presenta en muchos sitios activos de metaloenzimas, los ejemplos son escasos, como en la aminopeptidasa. El estado de oxidación III es relativamente estable con respecto al estado II aunque también existen algunos complejos importantes de Co^{+1} .²⁸

En la vitamina B₁₂ son importantes los cambios de estado de oxidación del $\text{Co} = \text{I, II y III}$.^{29,30}

Recientemente se han reportado complejos de tipo escorpionato que se usan como modelos biomiméticos de metaloenzimas.³¹

El bis[tris(pirazoil)borato] de cobalto (II) (**Figura 2.6**)³¹ es un buen ejemplo de los escorpionatos de cobalto con estado de oxidación (II) de alto espín estabilizados por la estructura electrónica que presenta el ligante, formando un centro metálico con geometría octaédrica.

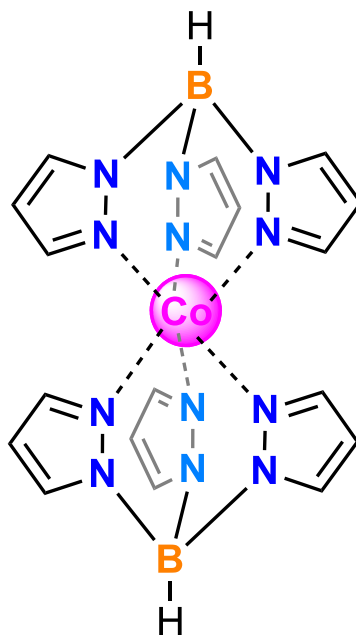


Figura 2.6 [Co(Tp₃)₂]

Sin embargo, el cobalto también puede ser estabilizado con una geometría pseudo tetraédrica mediante ligantes tipo escorpionato como en el caso del [(Tp^{t-Bu,Tn})₃CoL]; Tp^{t-Bu,Tn} = hidrottris(3-terbutil, 5,2'-tienil-pirazol-1-il)borato. (**Figura 2.7**)³².

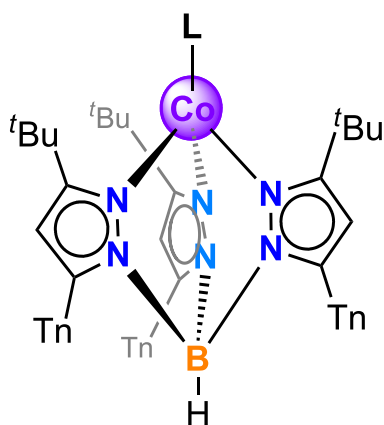


Figura 2.7 $[\text{Tp}^{t\text{-Bu}, \text{Tn}}]_3\text{CoL}$ (Tp = trispirazolborato)

Níquel

El níquel se presenta en estado de alto espín paramagnético como níquel (II) ($3d^8$) hexacoordinado octaédrico presentando estructuras estables con $S = 1$, aunque también puede encontrarse formando 5 enlaces en una geometría trigonal o pirámide de base cuadrada e incluso tetracoordinado formando geometrías tetraédricas. Cuando es diamagnético con $S = 0$ se asocia invariablemente a estructuras con geometría plana cuadrada.³³ Todas estas geometrías pueden llegar a estabilizarse utilizando los ligantes de tipo escorpionato.³⁴⁻³⁵

Se han reportado escorpionatos de níquel tetraédrico como el $[(\text{Tp}^{\text{Ph}, \text{Me}})\text{Ni}(\kappa^2\text{-NO}_3)]$ (**Figura 2.8**)³⁶ o el $[(\text{Tp}^{\text{Ph}, \text{Me}})\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$ ³⁵ mostrado en la **Figura 2.9**.

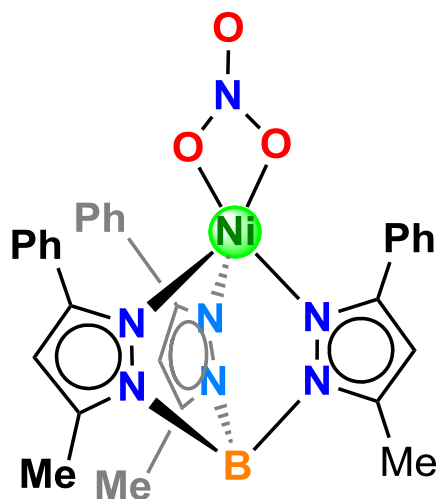


Figura 2.8 [(Tp^{Ph,Me})Ni(κ²-NO₃)]

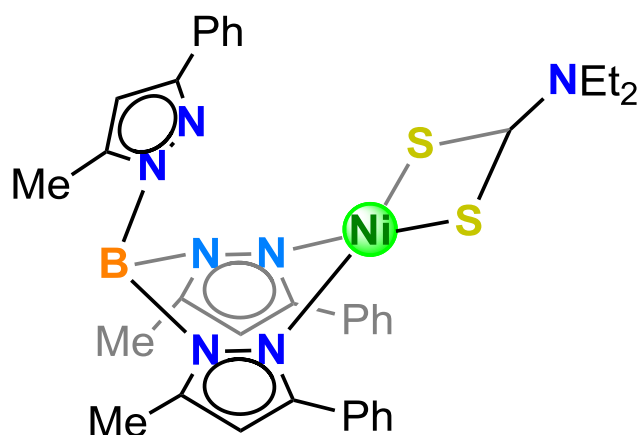


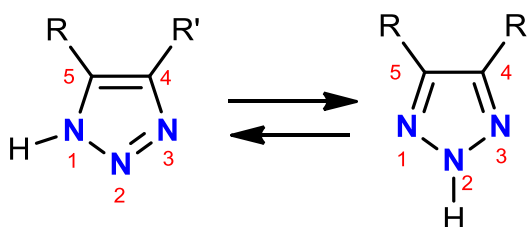
Figura 2.9 [(Tp^{Ph,Me})Ni(S₂CNEt₂)]

2.3. Metaloescorpionatos heterometálicos

El intercambio del boro por un centro metálico es relativamente complicado debido a que la energía de enlace entre el B–N (389 kJ/mol) es más estable que el enlace M–N³⁷, y son pocos los metaloescorpionatos con metales de transición reportados en la literatura. No obstante, logrando intercambiar el átomo de boro por un metal se llega a la formación de un metaloescorpionato capaz de coordinarse a un segundo centro metálico, lo cual permite tener dos centros metálicos en una misma molécula con una proximidad que propicia una reactividad única causada por el cambio de densidad electrónica de los metales presentes, ocasionando un efecto cooperativo.^{1,5,38,39}

En este sentido, nuestro grupo de investigación informó sobre ligantes con los cuales se permite una coordinación de tipo escorpionato no clásico, cambiando el átomo de boro por un metal y modificando los pirazoles por triazoles, así como sustituyentes derivados de fosfinas oxidadas con calcógenos que se coordinan de igual manera al centro metálicos.⁴⁰⁻⁴³

El 1,2,3-triazol es un heterociclo aromático de cinco miembros que permite la presencia de nitrógenos donadores de pares de electrones funcionando como excelentes ligante para la formación de compuestos⁴⁴. Estos compuestos pueden prepararse con sustituyentes simétricos o no simétricos en un caso contrario, además presentan un equilibrio tautomérico 1-*H* y 2-*H* (**Esquema 2.1**).



Esquema 2.1 Formas tautoméricas del 1,2,3-triazol

El interés en la preparación de compuestos multimetálicos se basa en el uso de compuestos multidentados de nitrógeno que posean átomos de calcógeno donadores, para lo cual se ha reportado la capacidad de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazoles [H{4,5-(P(E)Ph₂)₂}tz] (E = O, S, Se; tz = 1,2,3-triazol) [HL^{PhTzE}]⁴⁵⁻⁴⁷.

Los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles [HL^{PhTzE}] (**Figura 2.10**) son ligantes térmica, oxidativa e hidrolíticamente estables que permiten una deslocalización efectiva entre el ligante y el metal. Además, se puede modificar la acidez del átomo de hidrógeno presente en el triazol mediante la modificación de la dureza del calcógeno siendo el orden de acidez el siguiente: O > S > Se. Presentan distintos sitios de coordinación, los cuales pueden ser monodentados a través del átomo de nitrógeno N(2), bidentados a través de la coordinación simultánea del átomo de nitrógeno N(1) y un átomo de calcógeno o bien a través de ambos átomos de calcógeno.

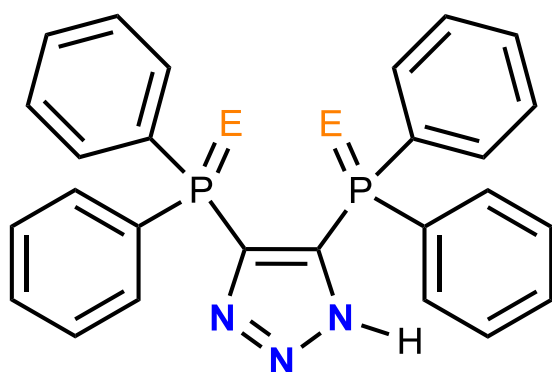


Figura 2.10 Estructura general del ligante HL^{PhTzE} .

En este aspecto, nuestro grupo de investigación ha utilizado 1,2,3-triazoles-4,5-disustituidos, específicamente 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles (HL^{PhTzE}) ($E = S, Se$), con los cuales se han obtenido compuestos de coordinación de metales representativos de transición tanto mono- como multidentados. En la **Figura 2.11** se presentan las estructuras generales de algunos compuestos de coordinación preparados a partir de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles.

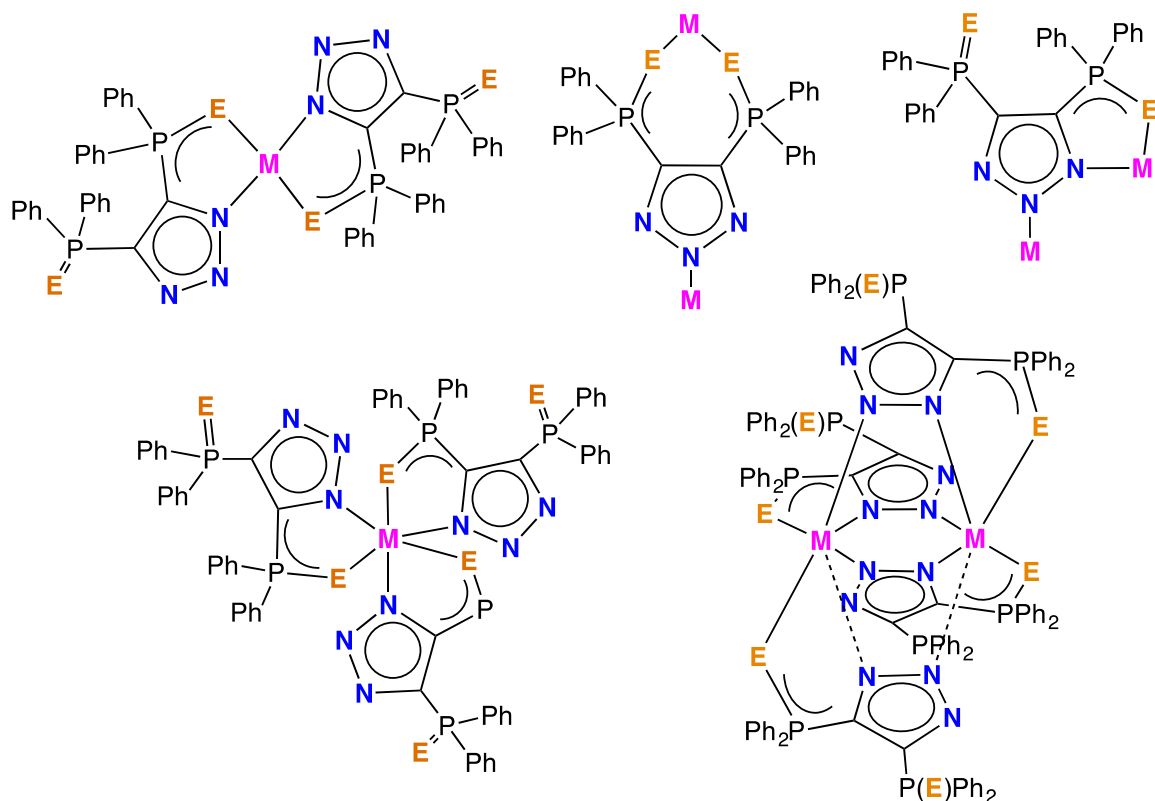


Figura 2.11 Estructuras generales de los compuestos mono y bimetalicos conteniendo ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazoles (L^{PhTzE})

Empleando el ligante HL^{PhTzSe} se obtuvo un complejo bimetálico de zinc térmicamente estable (**Figura 2.12**)⁴⁸. Este compuesto exhibe un arreglo estructural que puede ser visto como tipo metaloescorpionato, considerando el átomo de Zn(1) como parte del esqueleto de formación de un metalociclo de cinco miembros MSePCN que lleva al metal a su máximo número de coordinación. Además, la combinación de átomos de calcógeno que actúan como donadores blandos y los átomos de nitrógeno de los triazoles forman un ambiente ideal para la coordinación de metales tardíos de la primera serie de transición.

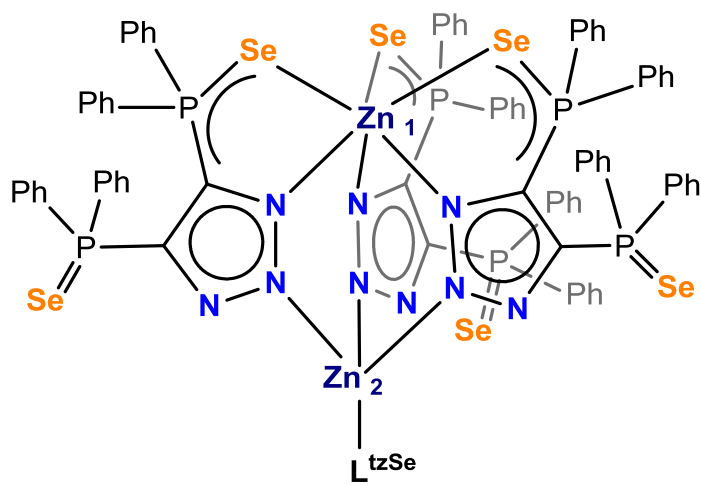


Figura 2.12 Ejemplo de metaloligante análogo con dos centros metálicos de zinc.

Considerando esta reactividad, nuestro grupo informó sobre otros ejemplos de metaloescorpionatos, específicamente los $[M(L^{PhTzE})_3K(THF)_2]$ ($M = Ni, Co$; $E = S, Se$) (**Figura 2.13**)⁶.

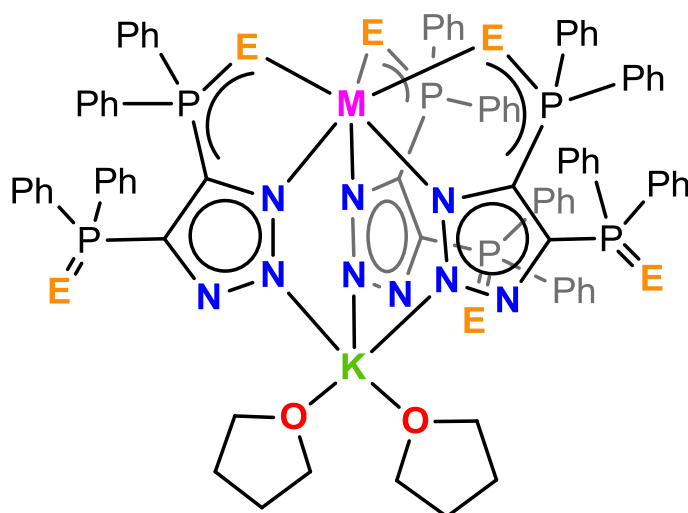


Figura 2.13 Ejemplos de metaloligantes tripodales de metales de transición (metaloescorpionatos) coordinados a un átomo de potasio.

Los metaloescorpionatos $[M(L^{PhTzS})_3K(THF)_2]$ ($M = Ni, Co$) resultaron solubles en THF y CH_2Cl_2 e insolubles en disolventes menos polares como tolueno mientras que los derivados del ligante con selenio $[M(L^{PhTzSe})_3K(THF)_2]$ ($M = Ni, Co$) fueron muy poco solubles en THF y CH_2Cl_2 e insolubles en tolueno, acetonitrilo y acetona, entre otros. Consecuentemente, la baja solubilidad dificultó la obtención de estos metaloescorpionatos con buenos rendimientos y alta pureza.

Además, en las reacciones de metátesis entre $[M(L^{PhTzS})_3K(THF)_2]$ ($M = Co, Ni$) con sales de metales de transición, se obtuvieron sistemas homobimetálicos de tipo $[M(L^{PhTzS})_3M(L^{PhTzS})]$ ($M = Co, Ni$), producto de la redistribución de ligantes.

Considerando lo anterior, en este trabajo se planteó la modificación estructural del ligante 4,5-bis(fosfinoil)-1,2,3-triazol con miras a i) incrementar la solubilidad de los metaloescorpionatos heterobimetálicos obtenidos y, ii) modificar las propiedades coordinativas del ligante con el propósito de observar el efecto que éste tiene en la reactividad.

Para lograr lo anterior, se propuso la síntesis del ligante 4,5-bis(diisopropilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol ($HL^{iPrTzSe}$) (**1**) y el estudio de su reactividad con metales de transición, específicamente sales divalentes de Mn, Co, Ni y Fe en el ensamblaje de metaloescorpionatos heterobimetálicos con potasio $[M(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_n]$.

Se seleccionaron estos metales de transición con el objeto de comparar las propiedades estructurales y de reactividad con los análogos derivados del ligante 4,5-bis(difenilcalcogenofosfonoil)-1,2,3-triazol (HL^{PhTzE}), y poder discernir las diferencias que existen entre ambos.

Adicionalmente, la posibilidad de modificar la dureza de los átomos donadores de calcógeno del ligante (así como el grupo sustituyente asociado al fósforo) nos da la oportunidad de ajustar la selectividad del sitio de coordinación tanto estérica como electrónicamente ⁴¹. En este contexto, se incorporó en este trabajo el estudio la reactividad de los metaloescorpionatos $[M(L^{iPrTzS})_3K(iPrOH)_3]$ ($M = Ni, Co, Fe$), recientemente informados por nuestro grupo de investigación⁷, frente a otros precursores de metales de transición.

Consecuentemente, es posible establecer una comparación entre la reactividad estructura $[M(L^{iPrTzS})_3K(iPrOH)_3]$ ($M = Fe, Co, Ni$) y $[M(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_n]$ ($M = Ni, Co, Fe$) para la formación de sistemas heterobimetálicos $[M(L^{iPrTzSe})_3M']$ (M y $M' = Fe, Co, Ni$ pero $M \neq M'$).

3. Hipótesis

Es posible obtener compuestos de coordinación de tipo metaloescorpionato a partir del ligante 4,5-bis(diisopropilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol y sales divalentes de metales de la primera serie de transición. Estos compuestos serán capaces de formar compuestos de coordinación heterobimetálicos a partir de la reacción de metátesis entre el metaloescorpionato y un segundo centro metálico.

4. Objetivos

4.1. General

- Preparar compuestos de tipo metaloescorpionato con metales de la primera serie de transición a partir del ligante ($L^{iPrTzSeH}$) (**1**) = $H\{4,5-(P(Se)^iPr_2)_2\}tz$ y probar la reactividad de los metaloescorpionatos con diversas sales metálicas para formar compuestos multimetálicos y realizar su caracterización.

4.2. Específicos

- Diseñar estrategias para la síntesis del ligante $HL^{iPrTzSe}$ (**1**) y caracterizarlo.
- Probar la reactividad de la sal de potasio $K[L^{iPrTzSe}]$ (**2**) formada *in situ* con diversas sales de metales para la formación de compuestos de tipo escorpionato.
- Probar y estudiar la capacidad coordinativa de los metaloescorpionatos formados frente a otro centro metálico y comparar con los compuestos análogos $[M(L^{iPrS})_3K(iPrOH)]$.
- Realizar el análisis estructural de los compuestos formados por medio de espectroscopías de IR y UV-vis, difracción de rayos X de monocristal y estudios electrónicos mediante cálculo de susceptibilidad magnética y voltamperometría cíclica.

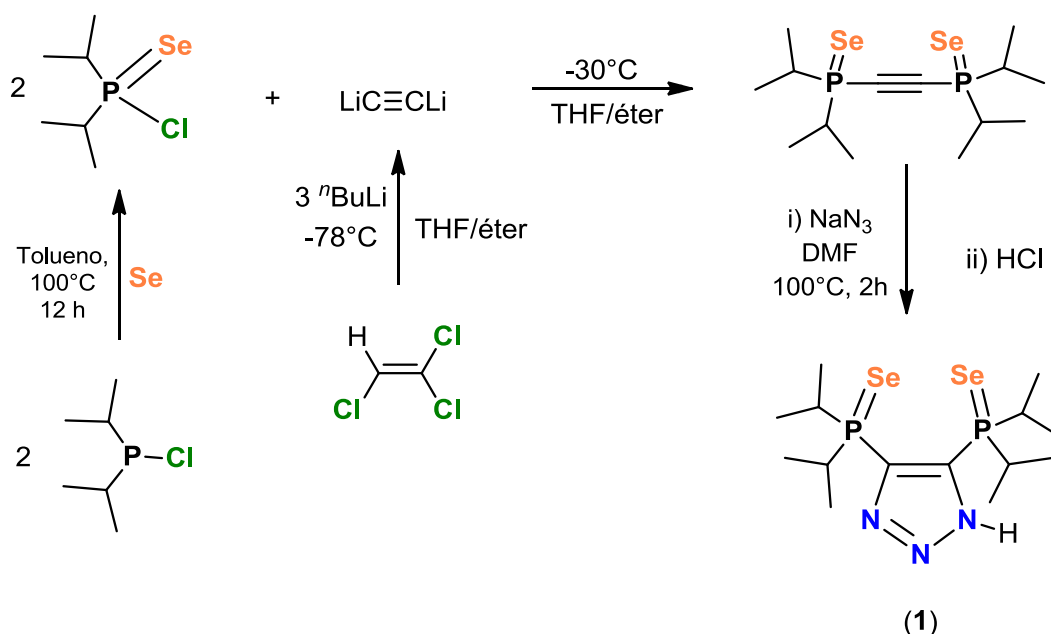
5. Discusión de resultados

5.1. Ligantes

5.1.1. Síntesis de los ligantes.

La preparación del ligante 4,5-bis(diisopropilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (**1**) comprende una síntesis de varios pasos, comenzando por la oxidación de la clordiisopropilfosfina con selenio metálico⁴⁹. Adicionalmente, la sal doble de litio del acetileno preparada *in situ* se hace reaccionar con la $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{Cl}$ para la obtención del 1,2-bis(diisopropilselenofosfinoil)etino. Finalmente, el alquino obtenido se somete a una cicloadición con azida de sodio y una posterior neutralización con una solución de HCl para la obtención del triazol.

(Esquema 5.1)



Esquema 5.1 Preparación de **1**.

El ligante $\text{HL}^{i\text{PrTzSe}}$ (**1**) se obtuvo como un sólido color blanco estable al aire soluble en CH_2Cl_2 y THF. Se caracterizó mediante técnicas analíticas comunes: análisis elemental, IR, RMN de ^1H y ^{31}P , como espectrometría de masas (IE) y a través de estudios de difracción de rayos X de monocristal.

Los ligantes $\text{HL}^{i\text{PrTzS}}$, $\text{HL}^{\text{PhTzSe}}$, HL^{PhTzS} , se obtuvieron mediante modificaciones a las síntesis previamente reportadas.^{45–47,50} En la **Figura 5.1** se muestra la estructura general de estos ligantes.

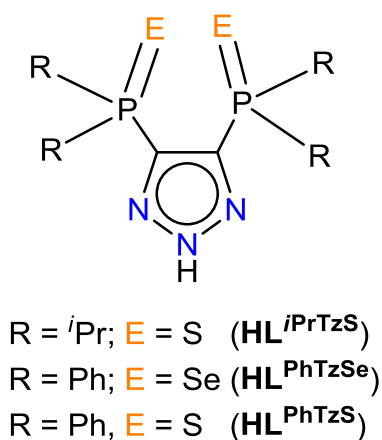


Figura 5.1 Estructura de los ligantes $\text{HL}^{i\text{PrTzS}}$, $\text{HL}^{\text{PhTzSe}}$ y HL^{PhTzS} .

5.1.2. Caracterización espectroscópica del ligante $\text{HL}^{i\text{PrTzSe}}$ (**1**).

El espectro de IR (ATR) de **1** (**Figura 5.2**) presenta una banda ancha de vibración en $\tilde{\nu}$ 3187 cm^{-1} que corresponde a la elongación de la banda N–H mientras que la banda de estiramiento P=Se se observa en $\tilde{\nu}$ 570 cm^{-1} .

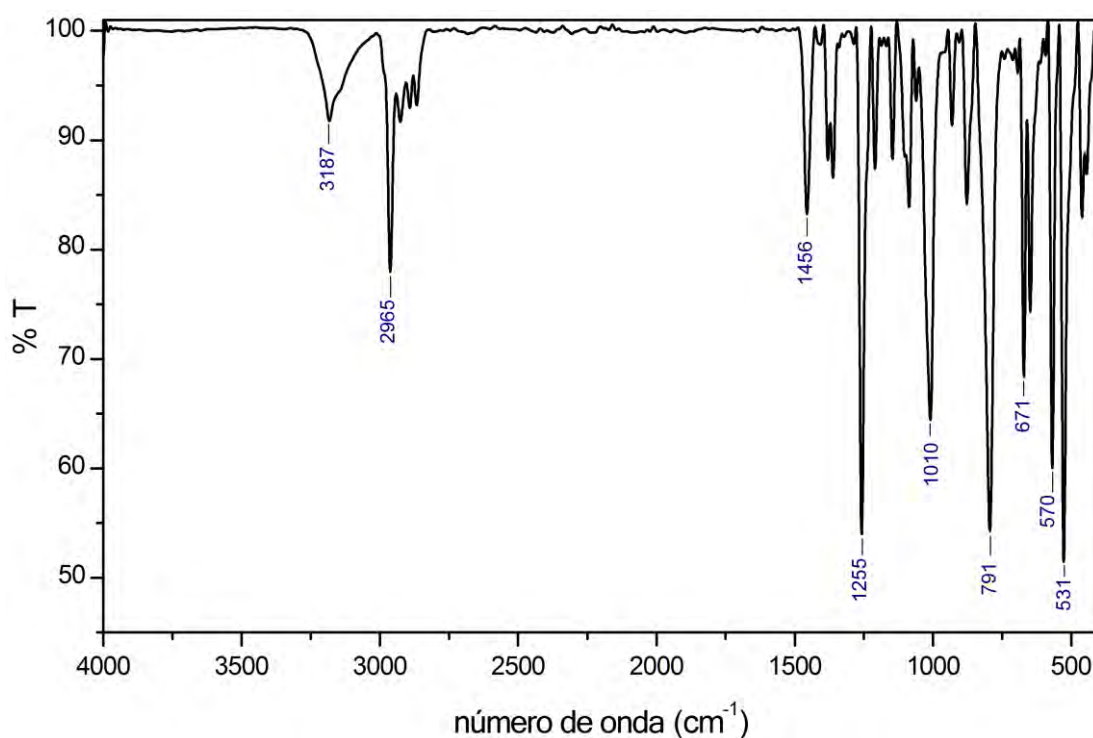


Figura 5.2 Espectro de IR (ATR) de **1** en la región de 400 a 4000 cm^{-1} .

El espectro de RMN de ^1H de **1** (Figura 5.3) en CDCl_3 presenta dos señales anchas en δ 4.12 ppm (2H) y 2.77 ppm (2H) correspondientes a los hidrógenos de los metinos, asimismo, señales múltiples a δ 1.19 ppm (18H) y 0.80 ppm (6H) que corresponden a los metilos de los grupos isopropilo, mientras que aparece una banda ancha a δ 13.09 ppm (1H) que se atribuye al hidrógeno del enlace N–H. Esto sugiere que los grupos isopropilos del ligante no son químicamente equivalentes. El desplazamiento químico del hidrógeno que forma el N–H a campo bajo sugiere que se encuentra formando algún tipo de puente de hidrógeno.

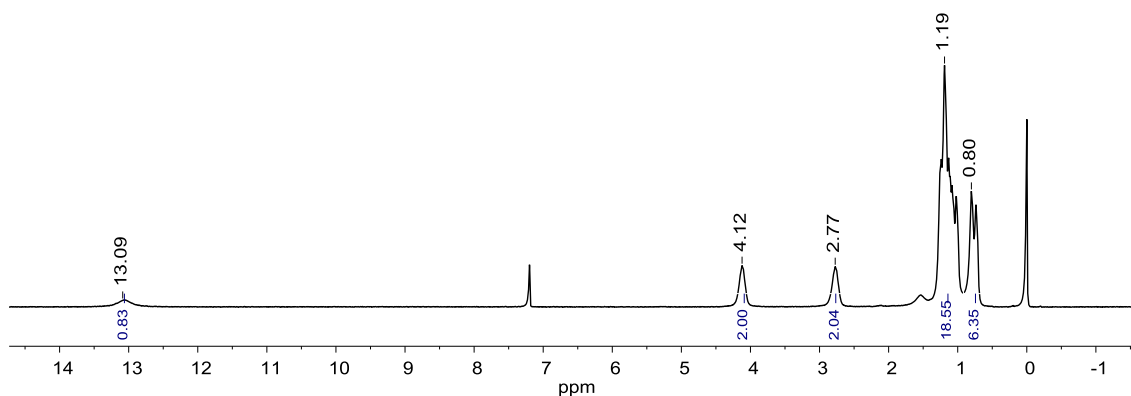


Figura 5.3 Espectro de RMN de ^1H de **1** en CDCl_3 a 25°C .

Por su parte, el espectro de RMN de ^{31}P de **1** mostrado en la Figura 5.4 presenta dos señales sencillas de intensidad idéntica en δ 65.8 ppm y 49.0 ppm.

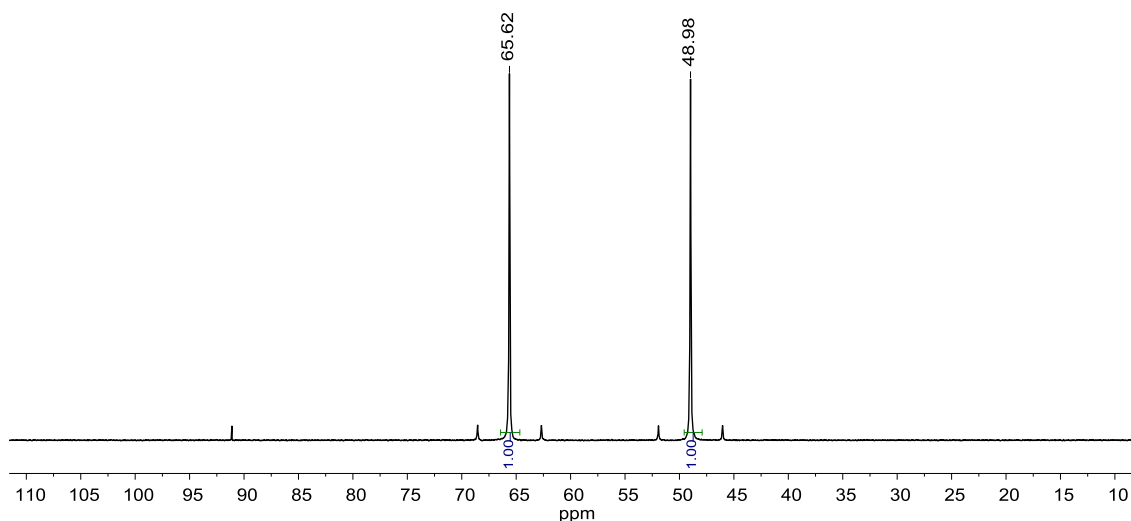


Figura 5.4 Espectro de RMN de ^{31}P de **1** en CDCl_3 .

Los espectros de ^1H y ^{31}P de **1** sugieren que en solución de CDCl_3 existe la presencia de la forma tautomérica 1-*H*-1,2,3-triazol, similar a lo que ocurre en estado sólido (ver sección **5.1.3**).

La espectrometría de masas (IE) del compuesto **1** (**Figura 5.5**) exhibe el ion molecular [M^+] en m/z 461 con un patrón isotópico correspondiente a la fórmula calculada propuesta. Además, se observa que el pico base en m/z 43 corresponde al catión isopropilo.

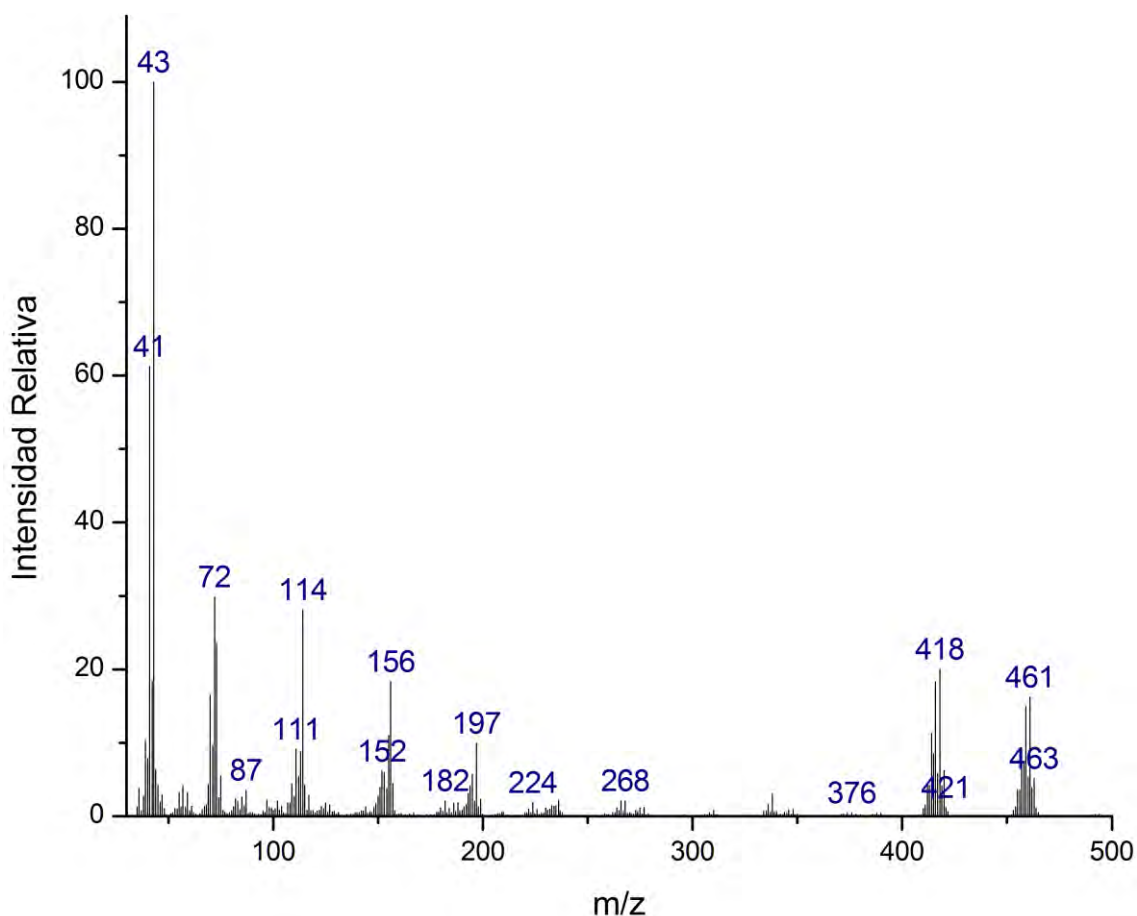


Figura 5.5 Espectro de masas (IE) de **1**.

5.1.3. Estructura cristalina de **1**.

El ligante **1** se pudo cristalizar a partir de una solución concentrada en una mezcla de THF y CH_2Cl_2 7:3. El compuesto cristalizó en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con una molécula de compuesto en la unidad asimétrica. La estructura cristalina de **1** (**Figura 5.6**) exhibe la presencia de la forma tautomérica 1-*H*-1,2,3-triazol en estado sólido.

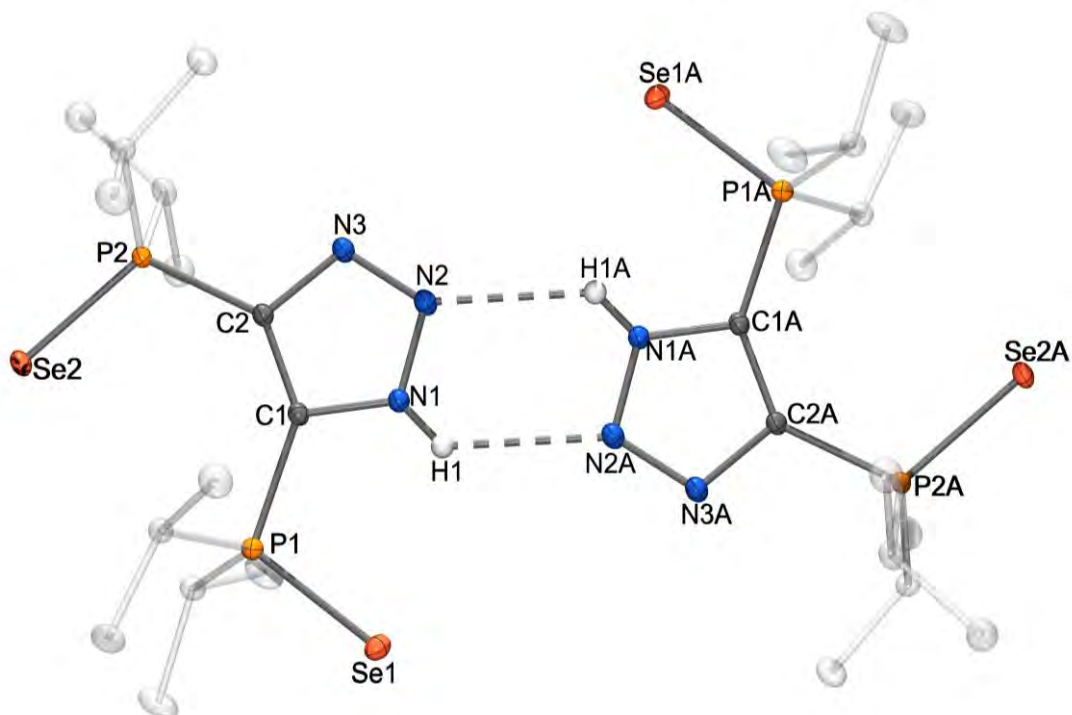
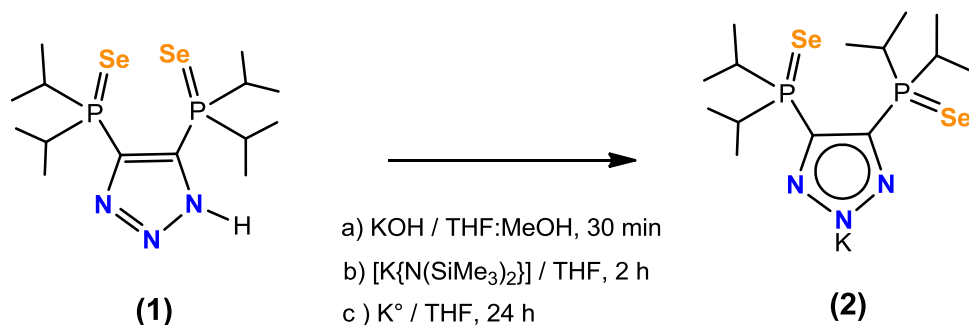


Figura 5.6 Estructura cristalina del compuesto **1** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, a excepción de los que se encuentran formando puentes de hidrógeno, se han omitido para efectos de claridad.

La forma tautomérica 1-H-1,2,3-triazol prevalece debido a la presencia de dos puentes de hidrógeno intramoleculares N–H···N. La distancia N(1)···N2(A) [2.227(1)Å] y el ángulo 131.4(1)° corresponden a un puente de hidrógeno de fuerza moderada de acuerdo con la clasificación de Steed y Atwood [$d(A\cdots D) = 2.5\text{--}3.2 \text{ \AA}$; $\angle(A\text{--}H\cdots B) = 130\text{--}180^\circ$]⁵¹.

5.1.4. Síntesis de la sal de potasio [K{4,5-(P(Se)Ph₂)₂tz}] (**2**).

Se probó la reactividad del ligante **1**, el cual presenta un hidrógeno ácido que puede ser removido para generar *in situ* la sal de potasio del ligante, la cual puede reaccionar con un centro metálico. Para la preparación de esta sal se utilizaron 3 diferentes metodologías. (**Esquema 5.2**).



Esquema 5.2 Formación de la sal de potasio ($\text{KL}^{\text{iPrTzSe}}$) (**2**)

En el primer caso se utilizó hidróxido de potasio (**a**) en una mezcla de THF/MeOH (4:1) manteniendo la agitación por 30 minutos. Sin embargo, este método presenta el inconveniente de que se forma H_2O en el seno de la reacción e interfiere en las reacciones posteriores

Para evitar la formación de agua, se utilizó como base K° en THF anhidro (**b**), obteniéndose **2** después de 24 h. Finalmente, se optó por utilizar hexametildisilazano de potasio $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ para la síntesis de **2** (**c**). Esta base es fuerte y reacciona rápidamente con el hidrógeno ácido del triazol formando hexametildisilazano $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, el cual es altamente soluble en hexano y puede ser fácilmente separado de la mezcla de reacción, aumentando el rendimiento y disminuyendo el tiempo de reacción.

El espectro de RMN de ^1H de $\text{K}[\text{L}^{\text{iPrPTzSe}}]$ (**2**) en CDCl_3 (**Figura 5.7**) exhibe una señal ancha asignada a los grupos metinos en δ 3.46 ppm y dos señales dobles de dobles correspondientes a los metilos del grupo isopropilo.

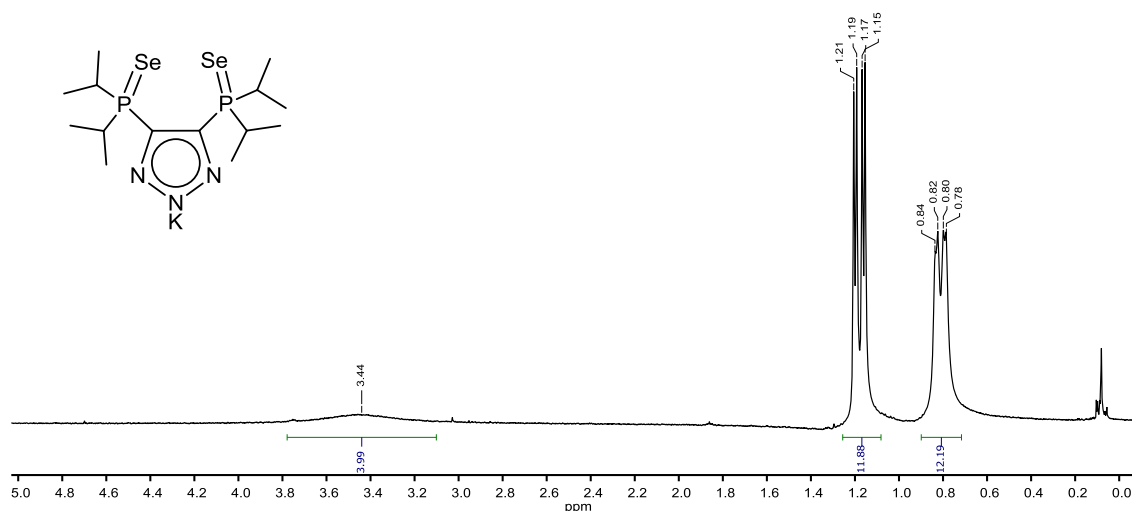


Figura 5.7 Espectro de RMN ^1H de **2** en CDCl_3 a 25°C .

En tanto el espectro de IR (ATR) de **2** (Figura 5.8) muestra la señal para el grupo P=Se en la misma región que el ligante. Sin embargo, no se observa la señal por arriba de los 3000 cm⁻¹. Lo que sugiere la existencia de la forma desprotonada del ligante.

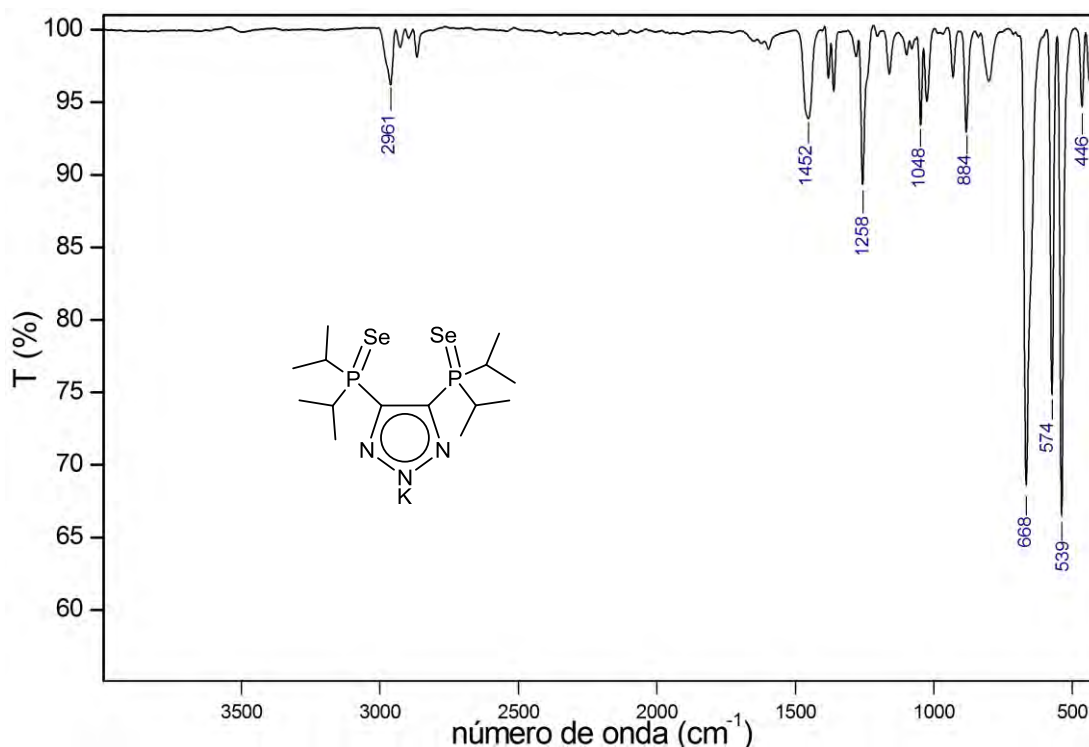
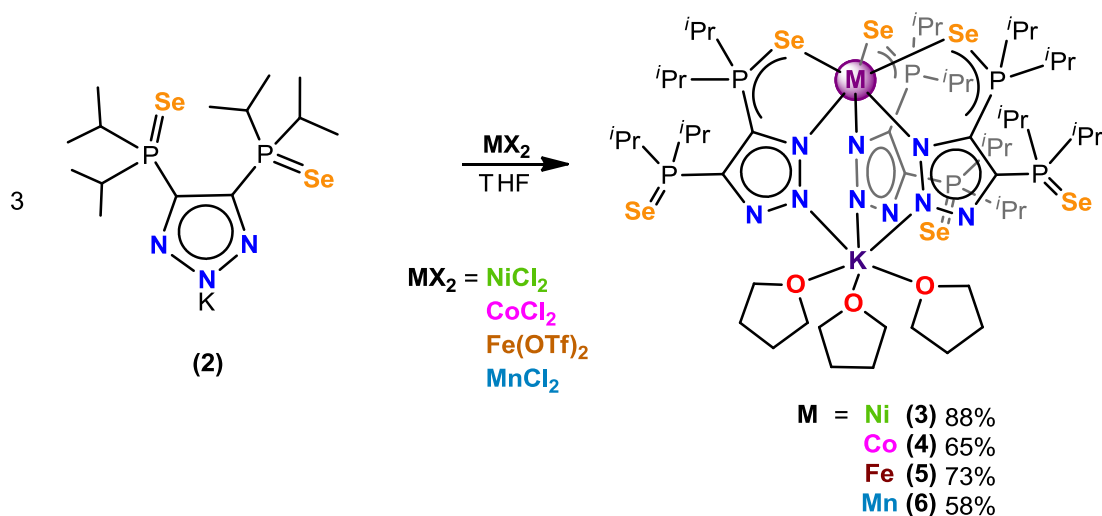


Figura 5.8 Espectro de IR (ATR) de **2** en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹.

5.2. Reacciones de autoensamblaje de los metaloescorpionatos

M(L^{iPrTzSe})₃K·3THF [M = Ni(3), Co(4), Fe(5), Mn (6)] y su caracterización estructural.

La obtención de los compuestos **3–6** se dio a partir de la reacción entre de la sal del potasio del ligante **1** formada *in situ* con la correspondiente sal metálica MX₂ (M = Ni, Co, Fe, Mn) (X = Cl, OTf) en una relación molar 3:1. Los productos presentan un anión de tipo escorpionato con una coordinación de tres unidades de triazol vía κ^2-N,Se al átomo del metal de transición. Este anión está coordinado al átomo de potasio mediante un enlace κ^1-N . Los rendimientos obtenidos se encontraron entre 58–88 %. (**Esquema 5.3**).



Esquema 5.3 Preparación de los compuestos **3–6** a partir de **2**.

Los compuestos **3–6** presentan una alta solubilidad en CH_2Cl_2 , CH_3Cl y THF pero son insolubles en hexano.

El compuesto **3** es un sólido cristalino verde estable al aire. Mientras que **4**, **5** y **6** son sólidos que rápidamente se descomponen en presencia de oxígeno. El compuesto **4** se obtuvo como un sólido cristalino rosa que en presencia de aire se descompone al trisquelato $[\text{Co}(\text{L}^{\text{PrTzSe}})_3]$ el cual se observa como un sólido café. Los compuestos **5** y **6** son sólidos amarillo e incoloro, respectivamente.

5.2.1. Caracterización espectroscópica de **3–6**.

Los espectros de IR de los compuestos **3–6** (**Figura 5.9**) presentan señales alrededor de $\tilde{\nu}$ 542–554 cm^{-1} que corresponde a la banda de estiramiento del enlace P=Se y señales que van desde los $\tilde{\nu}$ 473 a 478 cm^{-1} que corresponden a la banda de estiramiento del enlace P–Se(M). Además, ya no se observa la banda de estiramiento del enlace N–H presente en el ligante **1**.

En la **Tabla 5.1** se muestran las señales de IR (ATR) selectas de los compuestos **3–6**, así como la correspondiente al ligante **1**.

Tabla 5.1 Señales selectas de los espectros de IR (ATR) de **3–6** y el ligante **1**.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ P=Se (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ P–Se–(M) (cm ⁻¹)
1	528	
3 (Ni)	554	478
4 (Co)	554	476
5 (Fe)	542	478
6 (Mn)	543	473

A través de la caracterización de infrarrojo de los compuestos podemos observar la formación del complejo analizando la señal de estiramiento del P=Se, la cual se desplaza por influencia de la coordinación al centro metálico. Es posible de igual manera diferenciar los compuestos con ligante calcógeno de azufre y de selenio, además nos percatamos de la ausencia de la banda N–H por arriba de 3000 cm⁻¹.

En general podemos observar similitudes entre los diferentes espectros ya que sólo se modifica el centro metálico del metal de transición.

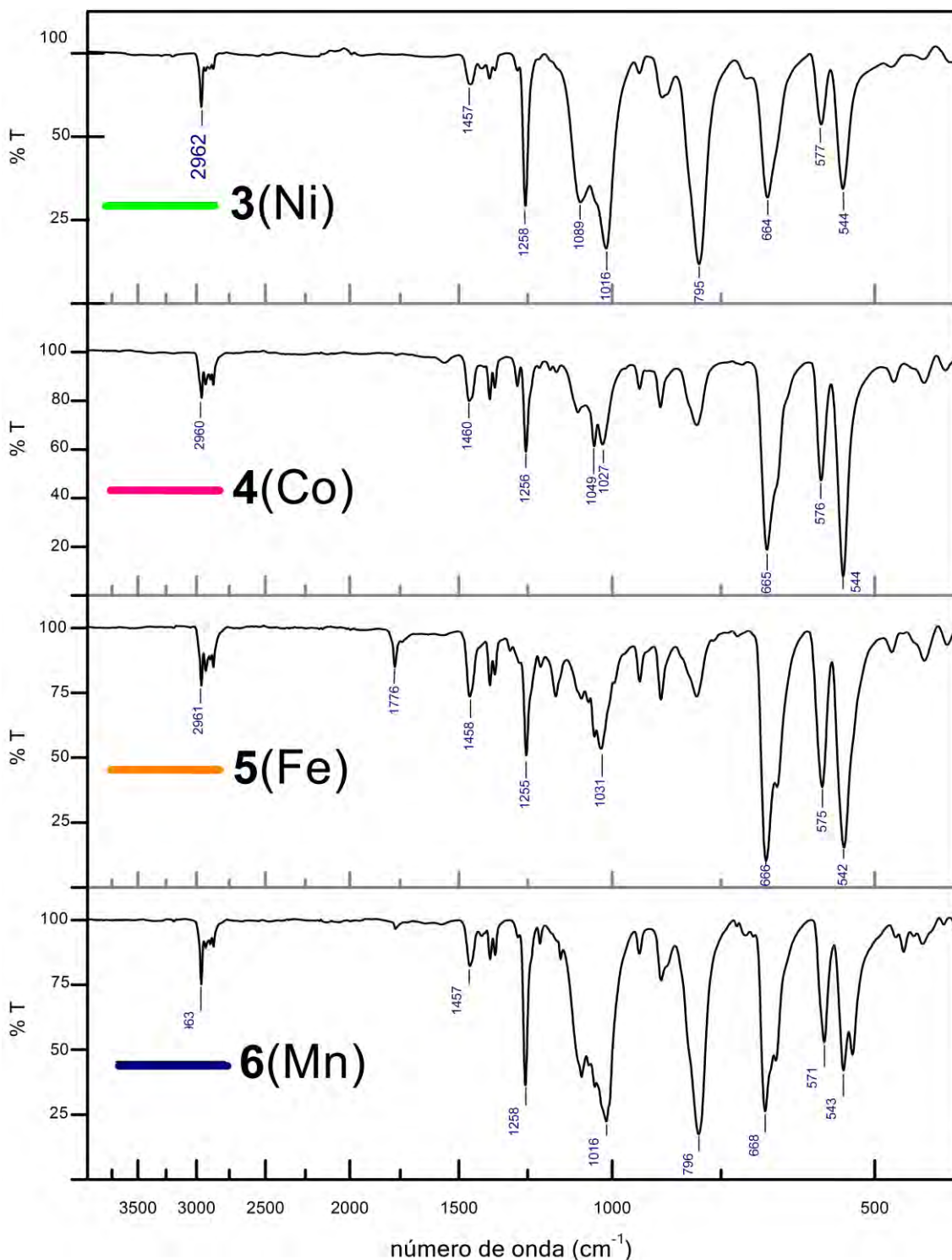


Figura 5.9 Espectro de IR (ATR) de los compuestos **3–6** en escala logarítmica de 400 a 4000 cm^{-1} .

Los espectros de absorción electrónica UV-vis de los compuestos **3–6** en CH_2Cl_2 (**Figura 5.10**) muestran las bandas de absorción características de los metales de transición octaédricos divalentes en solución.

Los espectros de absorción para un complejo octaédrico de Ni^{2+} con una configuración electrónica d^8 pueden presentar tres diferentes transiciones en la

región ultravioleta-visible³⁶, siendo la más intensa la correspondiente a la transición ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ la cual se observa para el compuesto **3** con la banda de absorción en 16310 cm^{-1} y un coeficiente de absortividad molar $\epsilon = 148\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, lo cual nos permite confirmar la presencia de un átomo de níquel octaédrico. La disolución de **3** en CH_2Cl_2 presenta una coloración verde y esta no cambia con el paso del tiempo, aún sin mantener condiciones inertes.

Para el compuesto **4** aparece una banda en 20060 cm^{-1} la cual corresponde a la transición ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_g(F)$ que ocurre para compuestos de Co^{2+} octaédrico de alto espín con una configuración electrónica d^7 y un estado fundamental 4F . Las otras dos transiciones permitidas ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{2g}$ se encuentran fuera del rango de medición del equipo mientras que la transición ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ es de menor intensidad y no se observa. La solución de **4** en CH_2Cl_2 es rosa y después de 5 minutos se torna café. Es posible identificar cuando la geometría o el estado de oxidación del cobalto se modifica por el cambio de coloración del compuesto en solución. El compuesto $[\text{Co}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ (**4**) en solución es más inestable que su análogo de cobalto obtenido a partir del ligante con azufre $[\text{Co}(\text{L}^{\text{iPrTzS}})_3\text{K}(\text{iPrOH})_3]$ ya que este último puede permanecer mayor tiempo en solución sin cambiar de color.

Los compuestos de Fe^{2+} octaédricos de alto espín tienen una configuración electrónica d^6 con un estado fundamental 5D que es el único estado quinteto por lo que la intensidad de las transiciones que puede presentar es débil y suelen presentar una sola banda de absorción. El espectro del compuesto **5** muestra una banda en 12250 cm^{-1} con un coeficiente de absortividad molar de $56\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ y que corresponde a la transición ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$.

En tanto que, los complejos octaédricos de Mn^{2+} de alto espín presentan numerosas bandas con poca intensidad, es por cual la mayoría de estos compuestos presentan colores muy pálidos en solución y sólidos prácticamente incoloros ya que con una configuración electrónica d^5 cada uno de los orbitales d posee un electrón y corresponde a un estado fundamental 6S que no se separan por el campo de los ligantes. Por lo anterior, el espectro del compuesto **6** no muestra una banda de absorción identificable en la ventana observable.

Los espectros de absorción concuerdan con las geometrías encontradas por difracción de rayos X, por lo que se mantienen dichas estructuras en solución. Sin embargo, tienden a cambiar de color al poco tiempo de mantenerse en solución a menos que se mantengan bajo atmósfera inerte.

La ventana que permite ver el equipo utilizado no permitió observar otras transiciones presentes en los compuestos, mientras que para absorciones menores a 10000 cm^{-1} fue difícil asignar una señal. De igual manera se observa que arriba de 24000 cm^{-1} (en la región ultravioleta) las transiciones $\pi-\pi$ de los anillos aromáticos del ligante son de mayor intensidad que todas las que encontramos en la región del espectro visible.

Las transiciones encontradas en los compuestos **3–5** presentan similitud en comparación a los metaloescorpionatos análogos formados a partir del ligante de azufre L^{iPrTzS} .

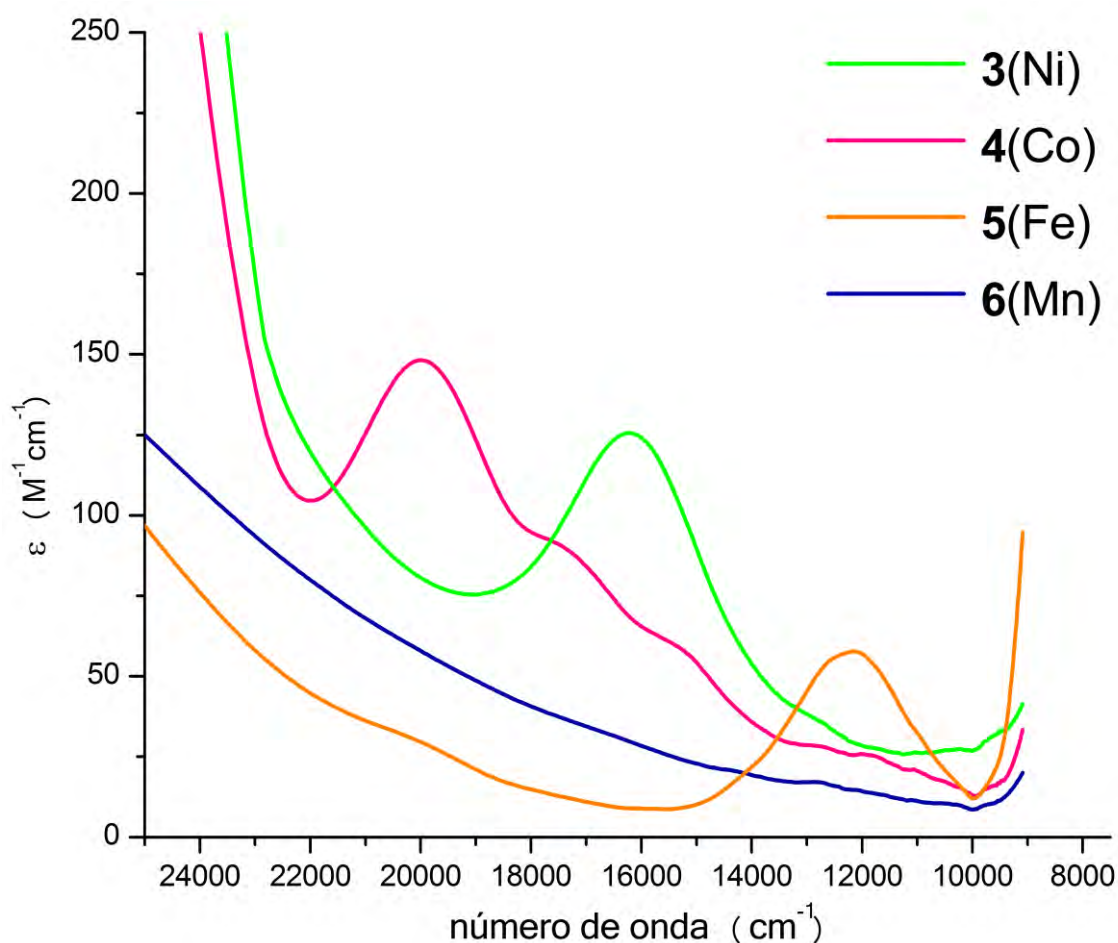


Figura 5.10 Espectro de UV-vis de los compuestos **3–6** medidos en CH_2Cl_2 en la región de 9000 a 25000 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de los compuestos **3–6** muestran comportamiento paramagnético y señales anchas que no proveen información útil, sin embargo, en solución pueden efectuarse experimentos para la medición de susceptibilidad magnética con base en el método de Evans^{52,53}.

La susceptibilidad magnética es la medida de la magnetización que presenta un compuesto al ser sometido a un campo magnético alto, cuando esto ocurre, los electrones apareados son repelidos por el campo magnético aplicado y esta repulsión aumenta conforme la fuerza del campo magnético se incrementa. En tanto que los electrones desapareados son atraídos por el campo magnético y esta atracción también aumenta conforme se incrementa el campo magnético, esta metodología permite la medición de susceptibilidad magnética en muestras bajo atmósfera inerte.⁵⁴

Mediante el Método de Evans es posible obtener el momento magnético:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8(\chi_M T)}$$

μ_{eff} = Momento magnético (MB)

T = Temperatura (K)

χ_M = Susceptibilidad magnética molar ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

$$\text{Constante } \sqrt{8} = \left[\frac{3k_B}{N\beta^2} \right]$$

k_B = Constante de Boltzmann

β = Magnetón Bohr del electrón ($0.93 \times 10^{-20} \text{erg gauss}^{-1}$)

N = Número de Avogadro

El momento magnético para complejos está dado por:

$$\mu_{S+L} = g \sqrt{[S(S+1)] + \left[\frac{1}{4} L(L+1) \right]}$$

g = radio giromagnético = $2.00023\mu_B$

S = Número cuántico de espín

L = Número cuántico de orbital

Esta ecuación contiene tanto la contribución del orbital como del espín, y para los complejos de metales de la primera serie de transición, la contribución del orbital es muy pequeña y puede ser omitida, por el momento magnético únicamente de espín está dado por:

$$\mu_S = g\sqrt{[S(S+1)]} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{[n(n+2)]}$$

n = número de electrones desapareados.

Por su parte, para la medición de la susceptibilidad magnética por el método de Evans se observa que los electrones desapareados de una solución paramagnética resultan en un cambio en el desplazamiento químico de todas las especies en solución. Consecuentemente, al existir un cambio en el desplazamiento químico de la señal del disolvente residual no deuterado en la presencia de la especie paramagnética, se puede obtener la susceptibilidad magnética de la especie mediante la ecuación:

$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc}$$

Δf = diferencia del desplazamiento químico observado en RMN (Hz)

F = radiofrecuencia del equipo (Hz)

c = concentración de la especie paramagnética (mol mL^{-1})

En el caso de moléculas grandes, es necesario corregir la susceptibilidad magnética observada por la presencia de electrones apareados

$$\chi_{\text{medida}} = \chi_P + \chi_D$$

$$\chi_P = \chi_{\text{medida}} - \chi_D$$

χ_{medida} = Susceptibilidad magnética molar medida

χ_P = Susceptibilidad paramagnética

χ_D = Susceptibilidad diamagnética

En la **Tabla 5.2** se muestran los valores teóricos de número de electrones desapareados correspondiente al número cuántico de espín S y el valor del momento magnético efectivo μ_{eff} .

Tabla 5.2 Valores teóricos y experimentales de los momentos magnéticos de iones de metales de transición.⁵⁵

ión	S	n	μ_{eff}	Observado
Ni ²⁺	1	2	2.83	2.8–4.0
Co ²⁺	3/2	3	2.83	4.1–5.2
Fe ²⁺	2	4	3.87	5.1–5.5
Co ³⁺	2	4	4.90	~5.4
Mn ²⁺	5/2	5	5.92	~5.9
Fe ³⁺	5/2	5	6.93	~5.9

Los resultados experimentales del momento magnético efectivo calculados para los compuestos **3–6** y su correspondiente valor de número cuántico de espín *S* se encuentran expresados en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3 Valores experimentales para los compuestos **3–6**.

Compuesto	χ_{P} (cm ⁻¹ /mol)	μ_{eff} (MB)	S
3 (Ni)	0.0050	3.46	1
4 (Co)	0.0117	4.89	3/2
5 (Fe)	0.0101	5.29	2
6 (Mn)	0.0151	6.00	5/2

Los valores para el compuesto **3** concuerdan con los informados para un compuesto de níquel octaédrico de alto espín con una configuración de $S = 1$ ³³. El compuesto **4** con un valor de $\mu_{\text{eff}} = 4.75$ MB confirman la presencia de un alto espín con $S = 3/2$ ³². Por su parte, el compuesto **5** manifiesta la presencia de un centro metálico de hierro con estado de oxidación (II) de alto espín con una configuración de $S = 2$. En tanto que el compuesto **6** de igual manera presenta un átomo de alto espín correspondiente al Mn⁺² con $S = 5/2$ ⁵⁶.

5.2.3. Estructuras cristalinas de los compuestos 3–6.

Se obtuvieron monocristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X de monocristal a partir de evaporación lenta de soluciones saturadas de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (8:2) para los compuestos **3**, **5** y **6**, mientras que **4** cristalizó en una mezcla de THF/CH₂Cl₂/hexano (7:2:1) a –35°C. Se intentó la cristalización en *i*PrOH como los compuestos análogos obtenidos a partir del ligante L^{*i*PrTzS}, sin embargo, se observaron productos de descomposición. Los compuestos **3**, **5** y **6** cristalizaron en el sistema monoclinico P2₁/c con una molécula en la unidad asimétrica, y con una molécula de THF, en tanto que el compuesto **4** cristalizó con una molécula de THF y 0.665 de hexano y 0.334 de CH₂Cl₂.

A diferencia de los metaloescorpionatos análogos obtenidos con los ligante L^{PhTzE} (E = Se o S), lo cuales presentan estructuras cristalinas diméricas, los metaloescorpionatos con sustituyentes isopropilo L^{*i*PrTzE} cristalizan como estructuras monoméricas.

Las estructuras moleculares de **3–6** son isoestructurales y confirman la formación de sistemas de tipo escorpionato en donde se presentan sistemas heterobimetálicos los cuales presentan metales de transición con una geometría octaédrica a través de la coordinación no simétrica N,Se de tres unidades de ligante dando una configuración *fac*, donde los átomos de selenio se encuentran *trans* a los átomos de nitrógeno. Por otra parte, los átomos N2 del triazol se coordinan de forma κ¹ al átomo de potasio y éste a su vez se encuentra coordinado a tres moléculas de tetrahydrofurano completando su esfera de coordinación.

En cuanto al parámetro de distorsión (Σ)⁵⁷, el cual describe la suma de la desviación de los 12 ángulos *cis* que se forman alrededor del centro metálico con un ángulo ideal de 90° correspondiente al octaedro, los compuestos **3–6** exhibieron valores de $\Sigma = 50.3^\circ$, 62.3° , 62.8° y 66.3° , respectivamente.

En el compuesto **3**, ilustrado en la **Figura 5.14**, se presenta una distancia de enlace promedio Ni–Se_{*prom*} [2.612(1) Å] y Ni–N_{*prom*} [2.058(2) Å] las cuales son ligeramente mayores pero consistentes a la suma de los radios covalentes [*r*_{*cov*}(Ni,Se) = 2.44 Å; *r*_{*cov*}(Ni,N) = 1.95 Å]⁵⁸. La distancia entre los átomos de níquel

y potasio es de 4.254(6) Å y es menor en comparación a la informada para el análogo de níquel con el ligante L^{iPrTzS} que es de 4.446(1) Å. Sin embargo, esta distancia entre metales resulta menor con los análogos de metaloescorpionatos $[Ni(L^{PhTzSe})_3K(THF)_2]$ (3.880(1)Å) y $Ni(L^{PhTzS})_3K(THF)_2]$ (3.879(1)Å) formados a partir de los ligantes con sustituyentes fenilo en la fosfina. Las distancias promedio Ni–N_{prom} en comparación con sus análogos no se ve alterada por la influencia del ligante. En la **Tabla 5.4** se muestra una comparación entre las distancias selectas de los compuestos de níquel con los diferentes ligantes.

Tabla 5.4 Comparación de distancias promedio de **3** y los metaloescorpionatos de Ni con ligantes L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} .

	$[L^{iPrTzSe}]$	$[L^{iPrTzS}]$	$[L^{PhTzSe}]$	$[L^{PhTzS}]$
Ni–E _{prom} (Å)	2.612(1)	2.495(2)	2.577(1)	2.488(4)
Ni–N _{prom} (Å)	2.058(2)	2.057(1)	2.056(2)	2.028(7)
Ni···K (Å)	4.254(6)	4.446(1)	3.880(1)	3.879(1)
Σ	50.26°	44.3°	41.7°	39.8°

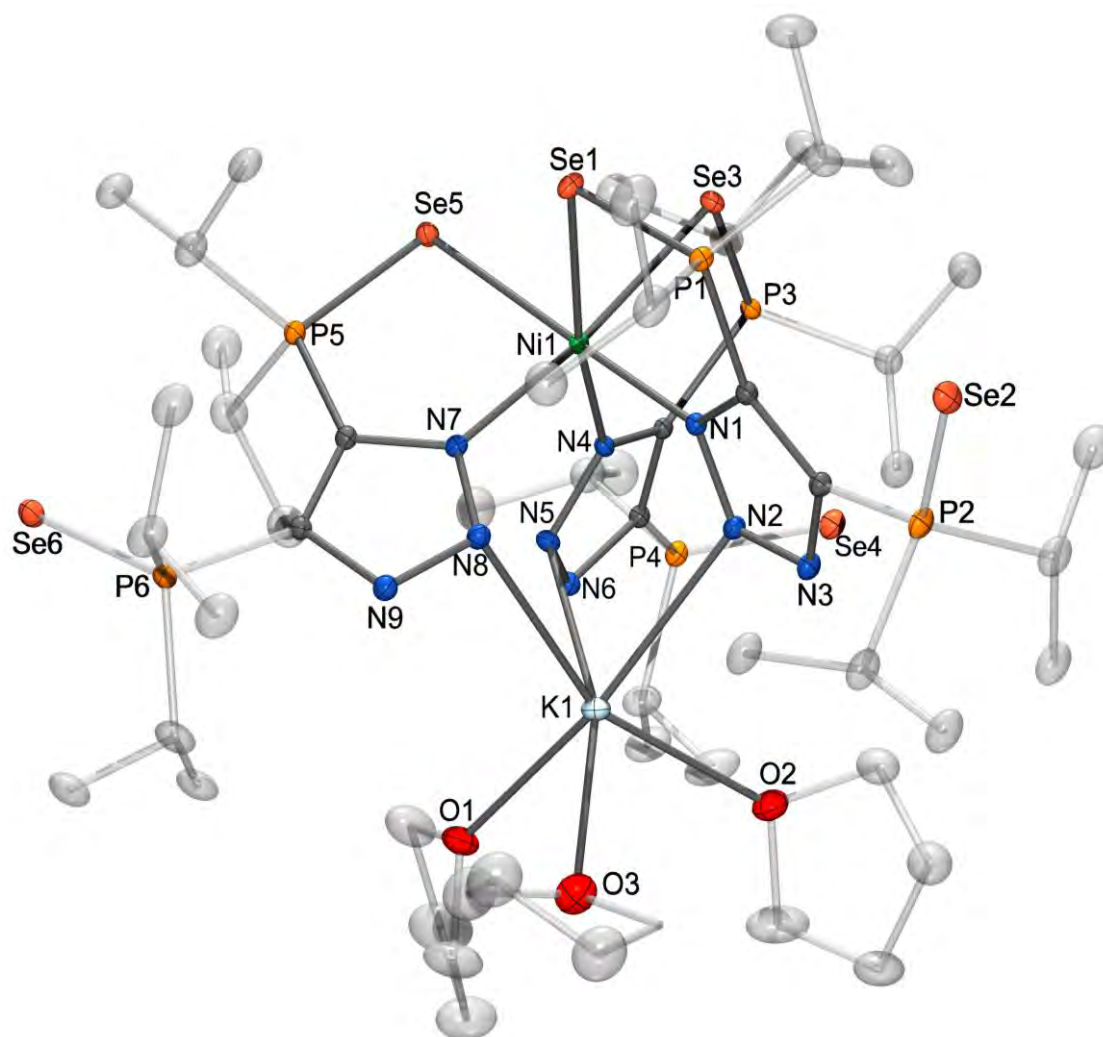


Figura 5.11 Estructura cristalina del compuesto **3** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efecto de claridad

El compuesto **4** (**Figura 5.15**) presenta una distancia de enlace $\text{Co}-\text{Se}_{\text{prom}}$ [2.623(1) Å] y $\text{Co}-\text{N}_{\text{prom}}$ [2.110(3) Å], las cuales son consistentes para la suma de radios covalentes de cobalto de alto espín con selenio y nitrógeno [$r_{\text{cov}}(\text{Co}_{\text{h.s.}}, \text{Se}) = 2.70$ Å; $r_{\text{cov}}(\text{Co}_{\text{h.s.}}, \text{N}) = 2.21$ Å]. Por lo que, tanto las distancias de enlace y el valor de Σ sugieren la existencia del centro metálico de cobalto de alto espín con geometría octaédrica en estado sólido. De igual manera podemos hacer una comparación de las distancias selectas del escorpionato de cobalto con los ligantes análogos L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} (**Tabla 6.5**). Se observa que la distancia $\text{Co}\cdots\text{K}$ de 4.212(9) Å es menor a la del compuesto análogo del ligante L^{iPrTzS} de 4.479(4) Å, pero estas son mayores a las de los escorpionatos de cobalto obtenidos a partir de los ligante L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} .

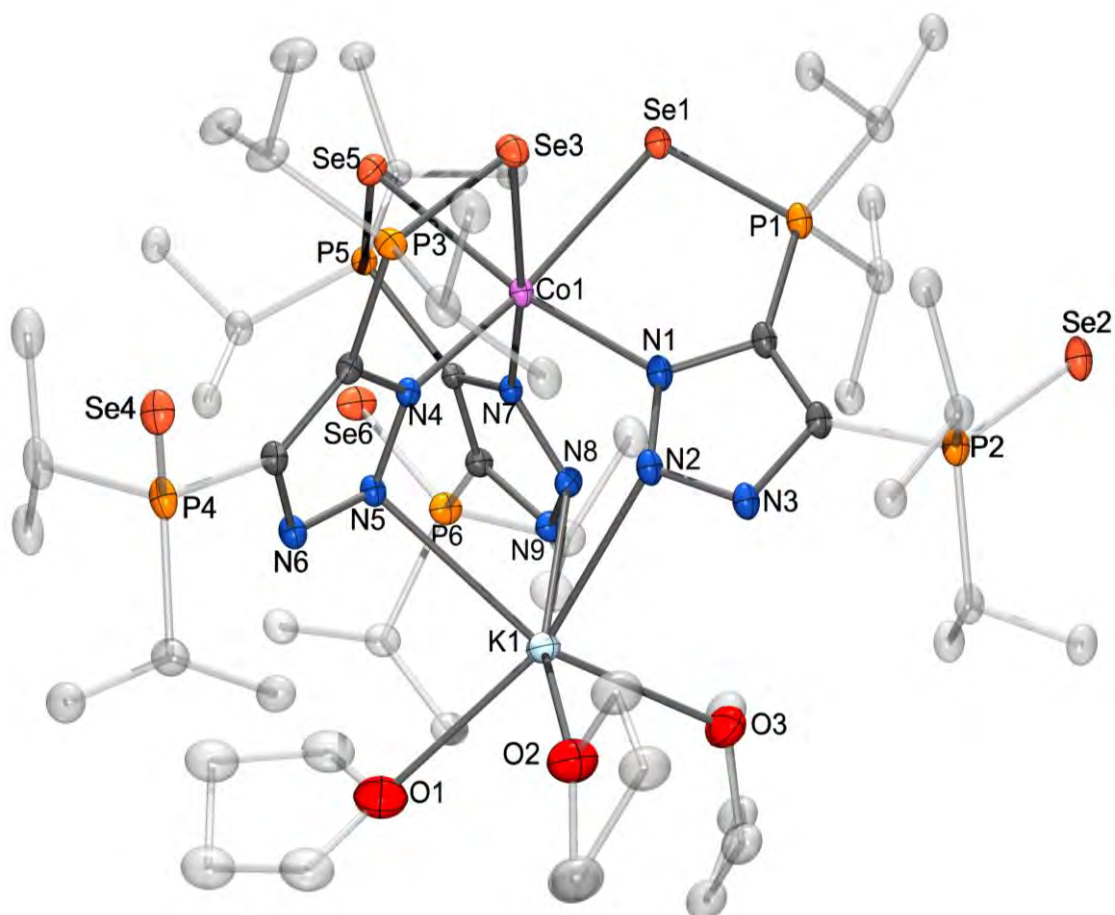


Figura 5.12 Estructura cristalina del compuesto **4** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efecto de claridad.

Tabla 5.5 Comparación de distancias promedio de **4** y los metaloescorpionatos de Co con ligantes L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} .

	$[L^{iPrTzSe}]$	$[L^{iPrTzS}]$	$[L^{PhTzSe}]$	$[L^{PhTzS}]$
Co–E_{prom} (Å)	2.625(1)	2.511(1)	2.623(3)	2.527(1)
Co–N_{prom} (Å)	2.110(3)	2.086(2)	2.088(3)	2.090(1)
Co···K (Å)	4.212(9)	4.479(4)	3.849(1)	3.867(1)
Σ	62.3°	49.4°	50.5°	43.1°

Por su parte, el compuesto **7** ilustrado en la **Figura 5.16** presenta enlaces Fe–Se_{prom} [2.693(1) Å] y Fe–N_{prom} [2.147(2) Å] que son consistentes a la suma de los radios covalentes para hierro de alto espín [$r_{cov}(Fe_{h.s.}, Se) = 2.72$ Å; $r_{cov}(Fe_{h.s.}, N) = 2.23$ Å].

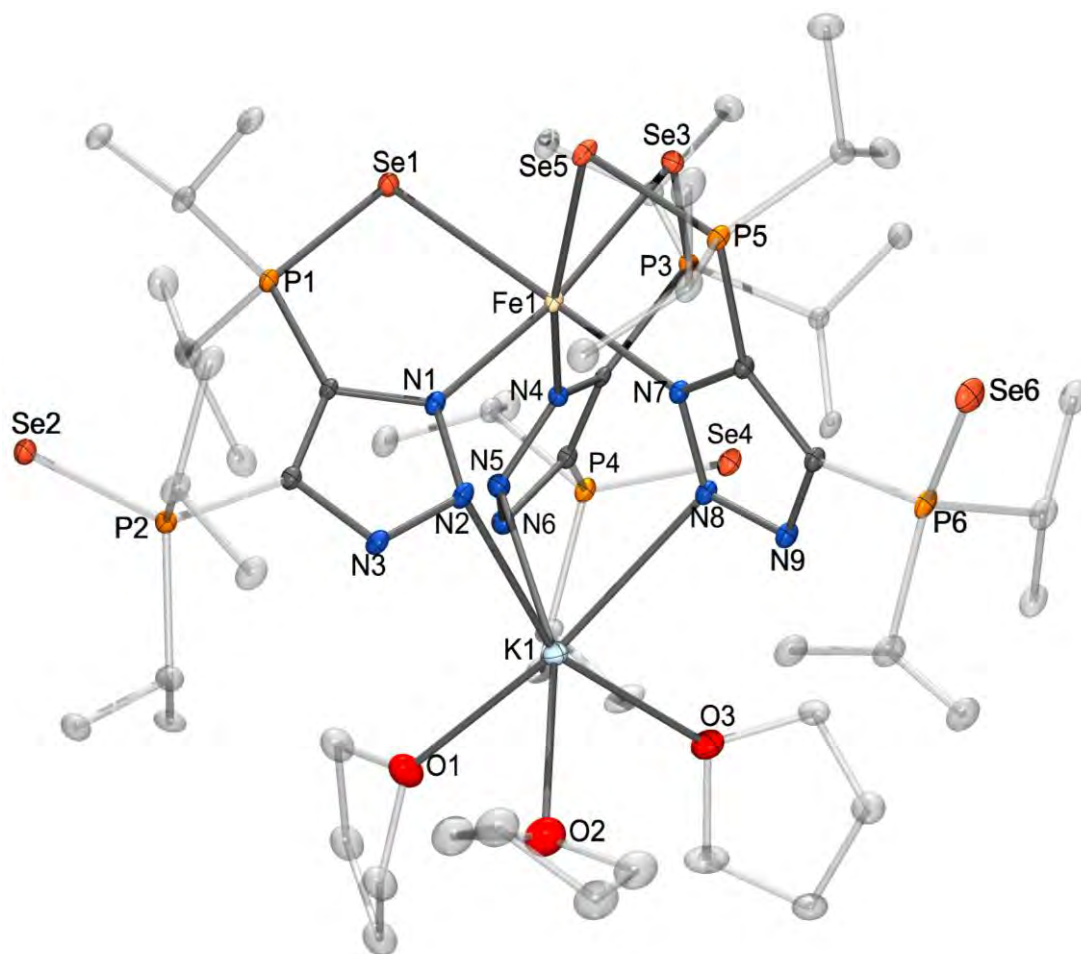


Figura 5.13 Estructura cristalina del compuesto **5** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efecto de claridad.

Consecuentemente, tanto las distancias de enlace como el valor de Σ sugieren la existencia del centro metálico de hierro de alto espín en estado sólido. De igual manera podemos hacer una comparación de las distancias selectas del escorpionato de hierro con los ligantes L^{PrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} (Tabla 6.6).

Tabla 5.6 Comparación de distancias promedio de **5** y los metaloescorpionatos de hierro con ligantes L^{iPrTzS} , L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} .

	$[L^{iPrTzSe}]$	$[L^{iPrTzS}]$	$[L^{PhTzSe}]$	$[L^{PhTzS}]$
Fe–E_{prom} (Å)	2.693(1)	2.567(2)	2.680(1)	2.558(1)
Fe–N_{prom} (Å)	2.147(2)	2.148(2)	2.143(2)	2.144(2)
Fe···K (Å)	4.228(1)	4.444(1)	4.007(1)	4.471(1)
Σ	62.8°	62.1°	59.6°	56.1°

El compuesto **6** (Figura 5.17) presenta enlaces de Mn–Se_{prom} [2.757(1) Å] y Mn–N_{prom} [2.207(2) Å] ligeramente mayores a la suma de los radios covalentes para manganeso de alto espín [$r_{cov}(Mn_{h.s.}, Se) = 2.81$ Å; $r_{cov}(Mn_{h.s.}, N) = 2.32$ Å]. Por lo tanto, las distancias de enlace y el valor de Σ sugieren la existencia del centro metálico de manganeso de alto espín en estado sólido. En la **Tabla 5.7** se presenta la comparación de las distancias selectas del escorpionato análogo de manganeso reportado con el ligante L^{PhTzS} , en donde se observa que las distancias promedio Mn–N son menores para el compuesto **6**. Hasta el momento no se ha estudiado la reacción con los demás ligantes y manganeso, pero se puede predecir la formación de metaloescorpionatos análogos a **6**.

Tabla 5.7 Comparación de distancias promedio de **6** y el metaloescorpionato de manganeso con el ligante L^{PhTzS} .

	$[L^{iPrTzSe}]$	L^{PhTzS}
Mn–E_{prom} (Å)	2.693(1)	2.639(2)
Mn–N_{prom} (Å)	2.147(2)	2.208(2)
Mn···K (Å)	4.228(1)	4.451(1)
Σ	62.8°	63.53°

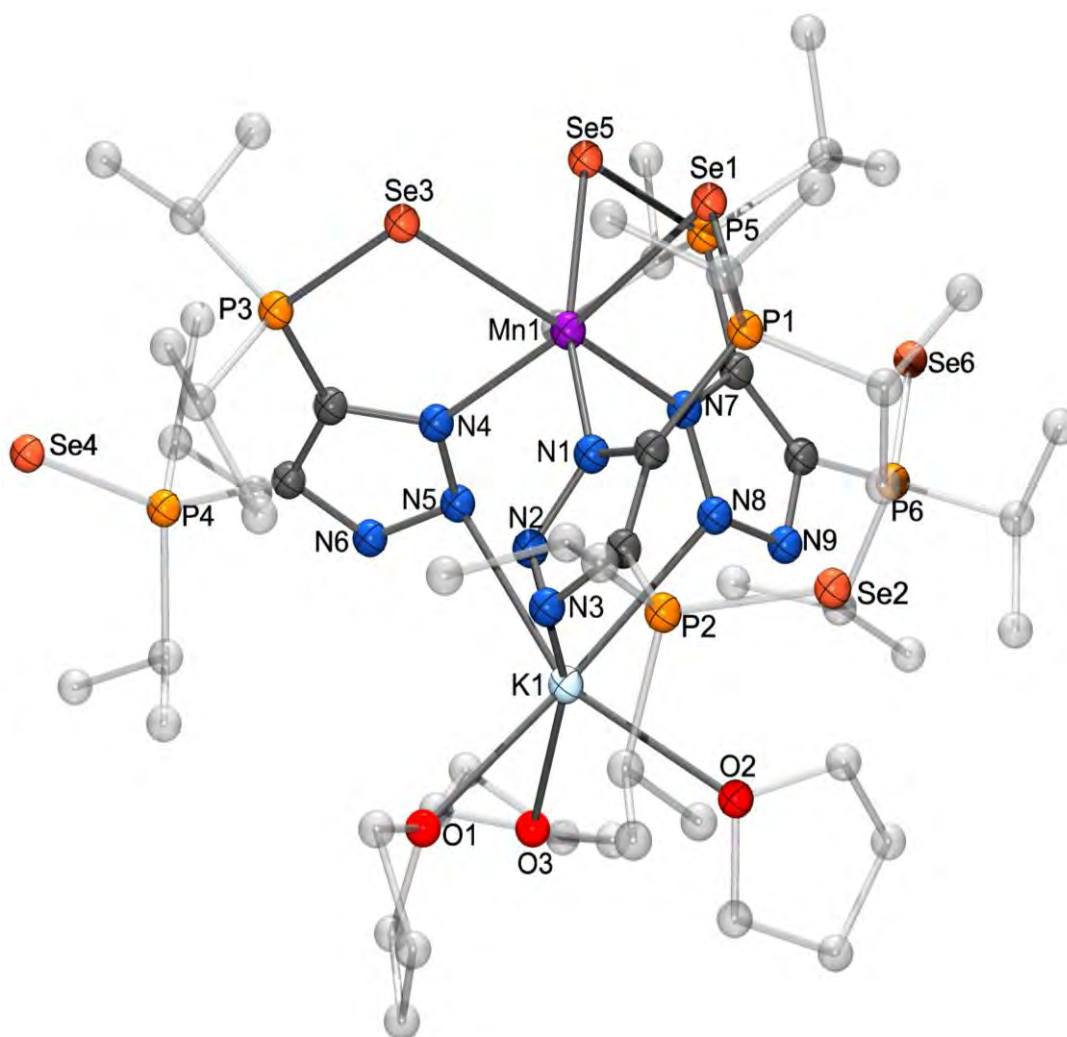


Figura 5.14 Estructura cristalina del compuesto **6** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad térmica. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efecto de claridad.

En la **Tabla 5.8** se muestran las distancias de enlace y ángulos selectos de los compuestos **3–6**. Cabe resaltar que todas las estructuras descritas son isoestructurales, y dada la tendencia que presentan podemos confirmar la viabilidad de formar compuestos de tipo metaloescorpionato de metales de la primera serie de transición con estos ligantes, en los cuales el mayor aproximamiento metal–metal se produce con los ligantes con grupos sustituyentes fenilo ya que tienen un menor impedimento estérico en comparación con sus análogos con sustituyentes isopropilo. En cuanto el átomo de calcógeno presente se observa que la distancia promedio M–N no se ve directamente afectada por este efecto y ésta es menor a la distancia promedio de la suma de sus radios covalentes.

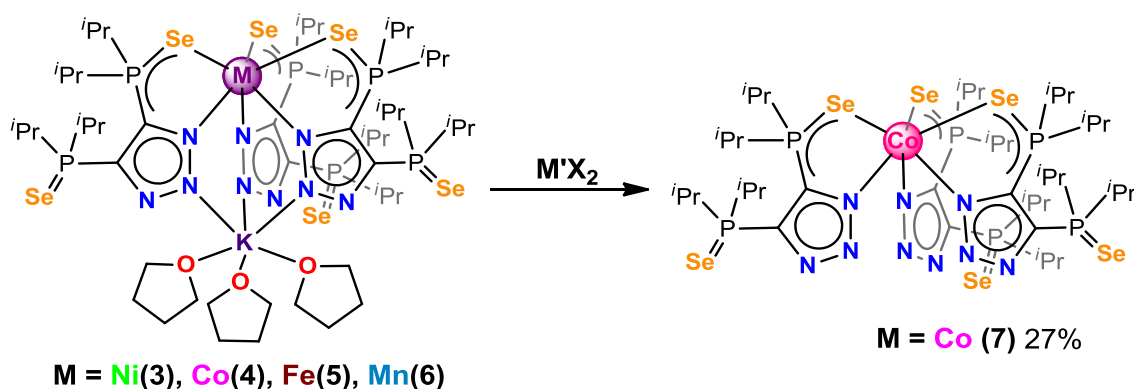
Tabla 5.8 Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos de **3–6**.

	3	4	5	6
M–Se	2.596(1)	2.600(4)	2.682(1)	2.749(1)
	2.617(1)	2.630(1)	2.692(1)	2.761(1)
	2.624(1)	2.643(1)	2.704(1)	2.762(1)
M–N	2.053(2)	2.096(3)	2.140(2)	2.201(2)
	2.060(2)	2.113(4)	2.148(2)	2.206(2)
	2.061(2)	2.119(3)	2.149(2)	2.215(2)
P=Se	2.109(1)	2.114(2)	2.110(1)	2.109(1)
	2.116(1)	2.116(2)	2.114(1)	2.113(1)
	2.118(7)	2.143(2)	2.117(1)	2.113(1)
P–Se(M)	2.140(1)	2.139(1)	2.137(1)	2.137(1)
	2.143(1)	2.139(1)	2.139(1)	2.139(1)
	2.146(1)	2.143(4)	2.145(1)	2.144(1)
M···K	4.254(6)	4.212(9)	4.228(7)	4.234(1)
Se–M–Se	84.1(1)	84.2(1)	83.9(1)	84.5(1)
	86.6(1)	86.7(1)	86.9(1)	87.8(1)
	89.4(1)	86.8(1)	90.9(1)	92.4(1)
N–M–N	92.4(1)	93.7(1)	92.4(1)	92.4(1)
	94.0(1)	95.8(1)	95.0(1)	94.9(1)
	94.1(1)	96.7(1)	95.0(1)	95.1(1)
Se–M–N (endo)	86.1(1)	84.4(1)	83.2(1)	82.0(1)
	86.3(1)	85.6(1)	83.6(1)	82.2(1)
	86.6(1)	85.7(1)	83.7(1)	82.4(1)
Se–M–N (trans)	170.4(1)	169.8(1)	166.8(1)	165.8(1)
	172.9(1)	171.1(1)	170.3(1)	169.5(1)
	175.3(1)	172.4(1)	172.8(1)	171.9(1)
P–Se–M	96.0(1)	96.3(1)	96.8(1)	96.6(1)
	96.3(1)	96.6(1)	96.9(1)	96.8(1)
	96.5(1)	96.6(1)	97.2(1)	96.9(1)
N–K–N	69.45(5)	73.9(1)	71.0(1)	72.3(1)
	75.80(5)	75.5(1)	79.2(1)	81.0(1)
	76.52(5)	79.2(1)	79.9(1)	81.4(1)

5.3. Reacciones de sustitución de 3–6 y de los metaloescorpionatos

análogos de azufre $M(L^{iPrTzS})_3K \cdot 3THF$

Se probó la reactividad los metaloescorpionatos **3–6** frente a otras sales en reacciones de metátesis, específicamente con sales divalentes $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $Fe(OTf)_2$, $FeCl_2$, (**Esquema 5.4**). Sin embargo, los productos obtenidos no pudieron ser caracterizados debido a su baja estabilidad y a la obtención de múltiples productos. En la mayoría de las reacciones se observaban productos de descomposición que provocaban cambios de color a soluciones oscuras. Particularmente, en la reacción de **3** con $CoBr_2$ se logró aislar y caracterizar por difracción de rayos X de monocristal el compuesto trisquelato que se obtiene debido a la oxidación del centro metálico de cobalto a Co^{3+} (**7**).



Esquema 5.4 Reacción de autoensamblaje de los metaloescorpionatos **3–6**.

El subproducto de la reacción fue aislado a través de la cristalización del crudo de reacción con una mezcla de CH_2Cl_2 y THF (8:2). Asimismo, se logró obtener monocristales suficientes para realizar un estudio de difracción de rayos X de monocristal, no obstante, la calidad de los datos solo permitió obtener un modelo molecular, el cual se ilustra en la **Figura 5.18**.

Se puede observar que el metaloescorpionato de cobalto **4** no es tan estable y tiende a oxidarse el centro metálico con lo que los tres ligantes estabilizan la carga del cobalto y se mantiene una coordinación octaédrica perdiéndose la coordinación al átomo de potasio. Este compuesto ya no tiene las características que buscamos para la obtención del sistema heterobimetálico. Sin embargo, nos permite conocer las características del ligante y la capacidad del selenio de

estabilizar los metaloescorpionatos no es tan grande como la del análogo de azufre.

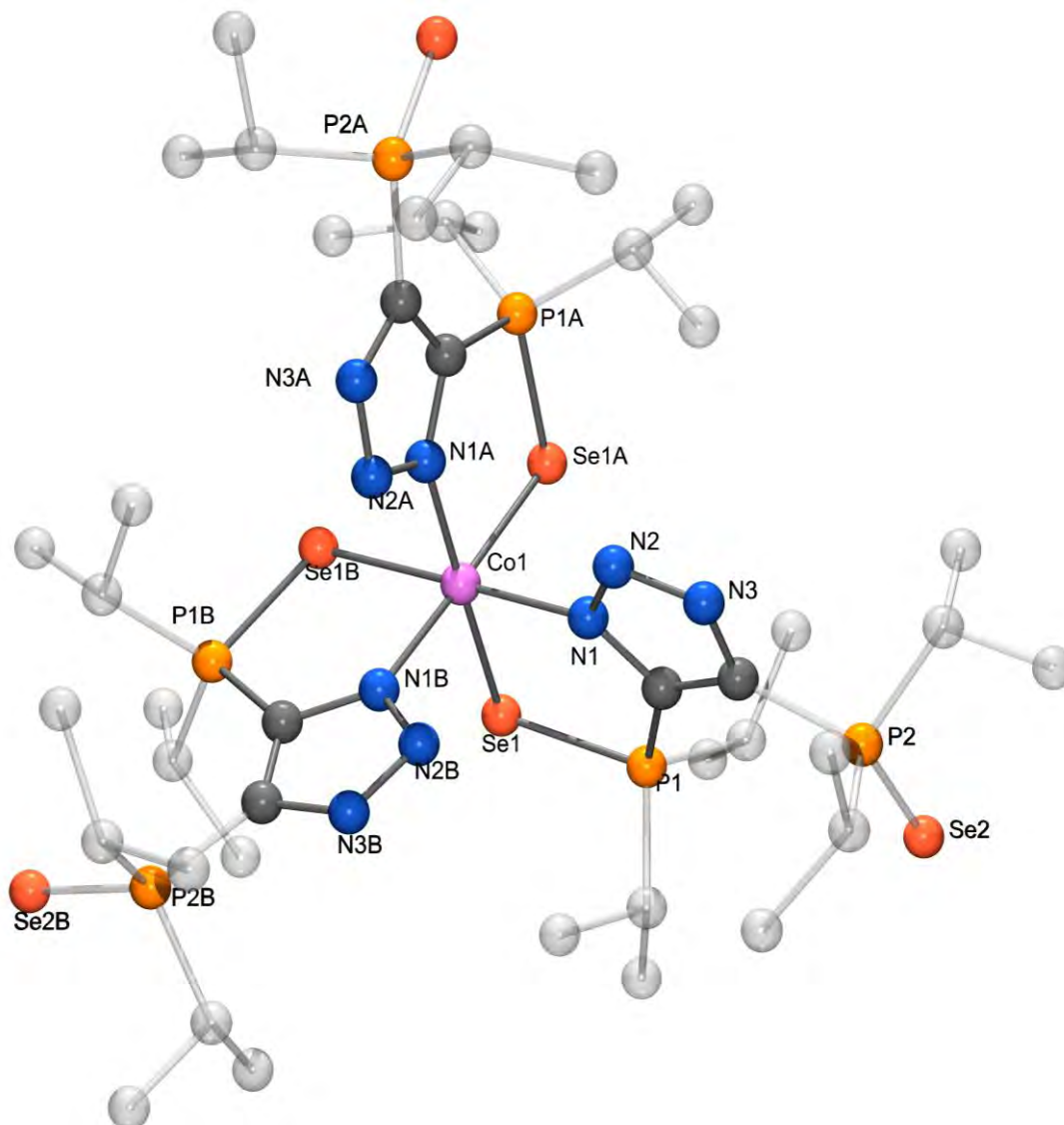
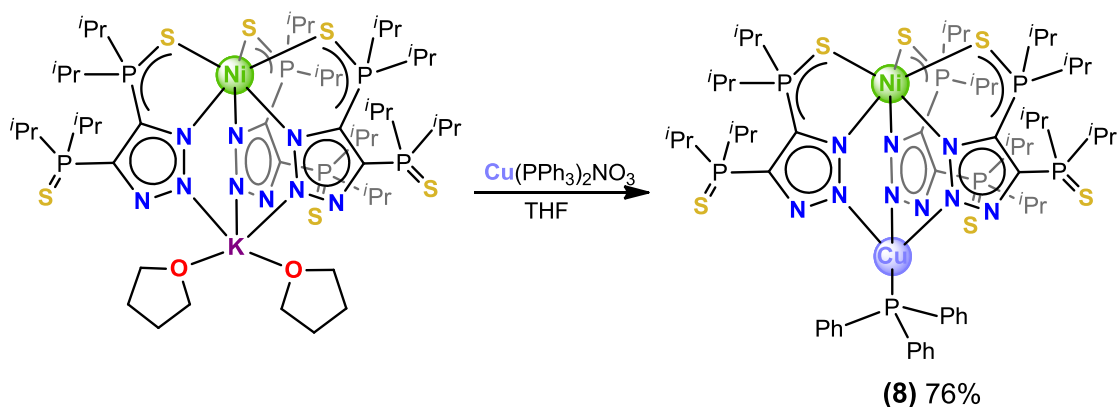


Figura 5.15 Modelo de conectividad del compuesto $\text{Co}(\text{L}^{i\text{PrTzSe}})_3$ (**7**).

Como una extensión del estudio de los metaloescorpionatos **3–6**, se probó la reactividad de los metaloescorpionatos $[\text{Ni}(\text{L}^{i\text{PrS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ y $[\text{Co}(\text{L}^{i\text{PrS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$.

En este contexto, se hizo reaccionar el compuesto $[\text{Ni}(\text{L}^{i\text{PrS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ con la sal de cobre $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$, (**Esquema 5.5**). El producto se aisló como un sólido verde oscuro el cual resultó estable al aire con alta solubilidad en CH_2Cl_2 y THF e insoluble en hexano con un rendimiento del 76%.



Esquema 5.5 Preparación de **8**.

5.3.1. Caracterización espectroscópica del compuesto heterobimetálico **8**.

El espectro de IR (ATR) del compuesto **8** (**Figura 5.19**) confirmó la presencia del ligante desprotonado al no observar señales en la región mayor a 3000 cm^{-1} y se observan las bandas en $\tilde{\nu}$ 707 y 581 cm^{-1} correspondientes a los grupos $\text{P}=\text{S}$ y $\text{P}=\text{S}(\text{Ni})$, respectivamente. El espectro es similar al del compuesto análogo del escorpionato precursor de níquel mostrado en la **Figura 5.9**.

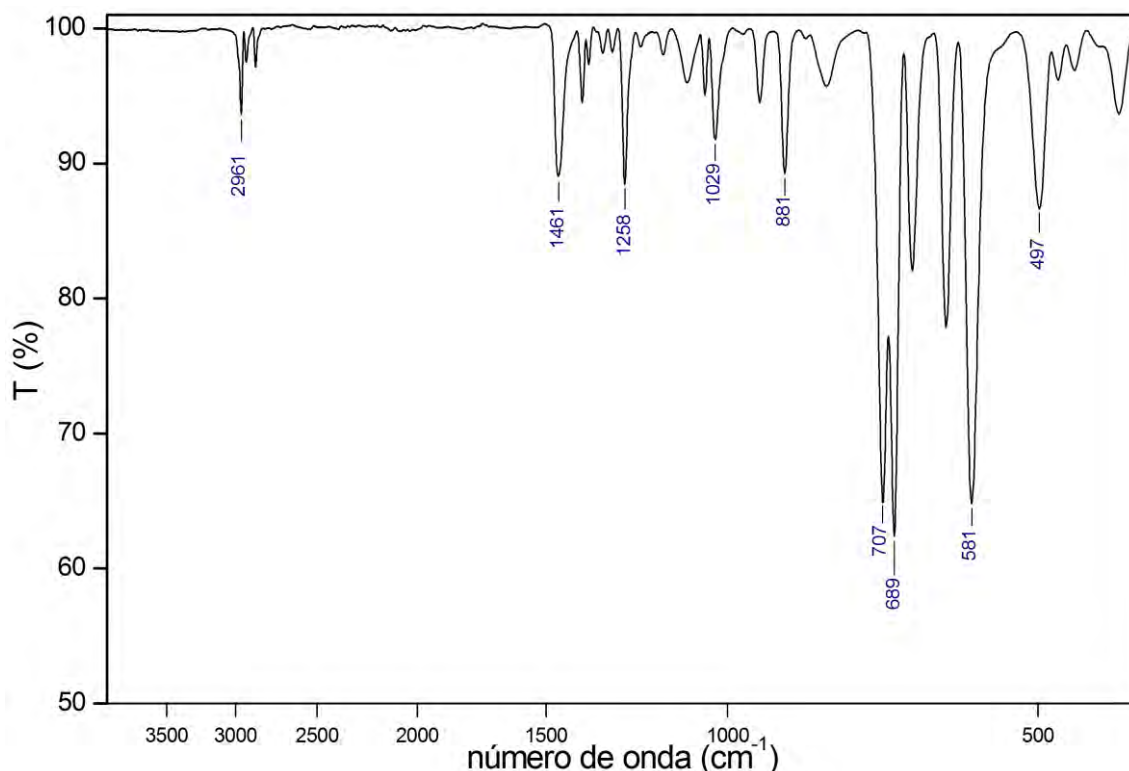


Figura 5.16 Espectro IR (ATR) de **8** en una escala logarítmica de 400 a 4000 cm^{-1} .

En el espectro de absorción UV-vis para el compuesto **8** medido en CH_2Cl_2 se observa un máximo de absorción en 17895 cm^{-1} y otra en 15330 cm^{-1} con un

coeficiente de absorptividad molar ϵ 265 y 280 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estas absorciones corresponden a la transición ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ para un complejo de níquel con geometría octaédrica, el desdoblamiento de la banda que se observa se debe al acoplamiento espín-orbital que mezcla los estados ${}^3T_{1g}(F)$ y 1E_g , cuyas energías se encuentran muy próximas, a diferencia del compuesto **3** en donde solo se observa una banda en $16,310 \text{ cm}^{-1}$.

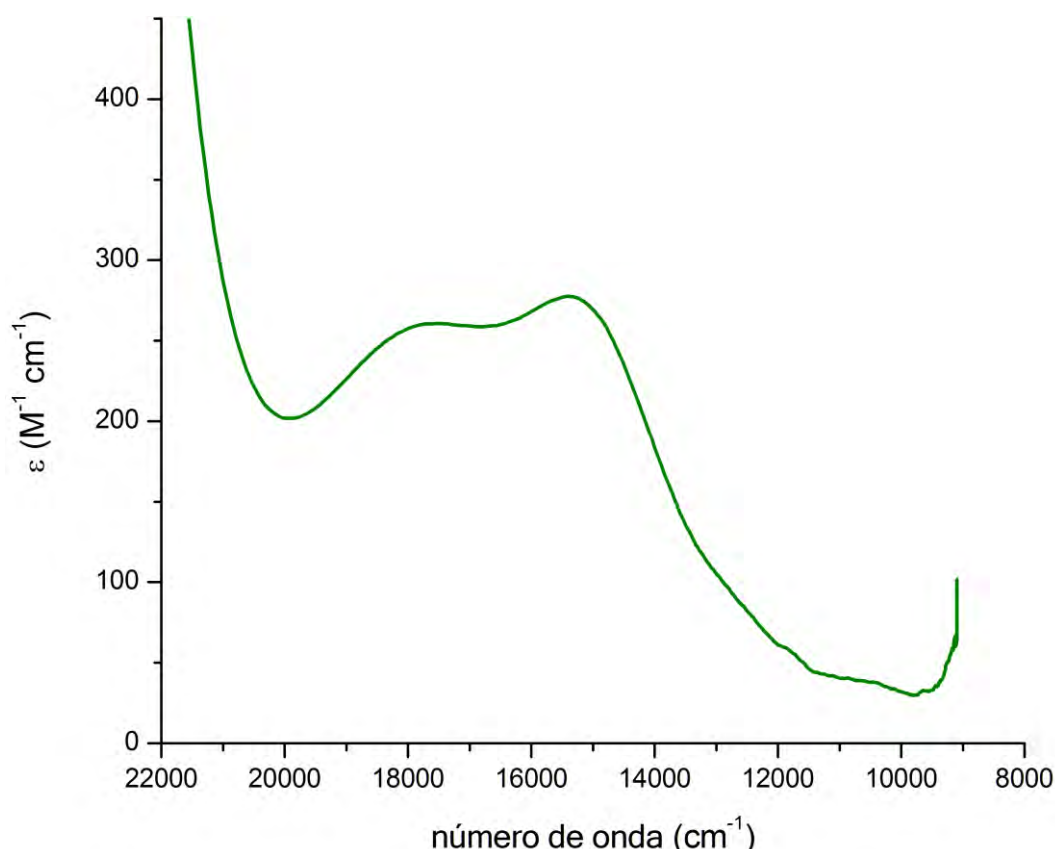


Figura 5.17 Espectro de absorción UV-vis de **8** medido en CH_2Cl_2 en la región de 22000 a 10000 cm^{-1} .

La determinación de la susceptibilidad magnética de **8** se realizó a través del Método de Evans⁵², presentando un momento magnético $\mu_{\text{eff}} = 3.25 \text{ MB}$ correspondientes a un número de $S = 1$ similar al compuesto **3**. Consecuentemente, el átomo de níquel es el único que posee electrones desapareados, mientras que el cobre al tener un estado de oxidación (I) tiene una configuración electrónica d^{10} por lo que no contribuye con electrones desapareados.

El análisis de voltamperometría cíclica del compuesto **8** medido en CH_2Cl_2 a 100 mV/s muestra un comportamiento similar al de **3** (**Figura 5.20**). Exhibiendo dos procesos de oxidación y dos de reducción, por lo que se puede considerar

que la transferencia de electrones en el proceso de este compuesto heterobimetálico se asocia al átomo de níquel, y la distancia entre ambos centros metálicos y las características de estos no permiten una modificación apreciable de sus características electrónicas. Aunado a esto, el experimento no se realizó bajo atmósfera inerte por lo que los compuestos en solución no son estables durante un tiempo prolongado.

6.3.2. Estructura cristalina de 8.

Por difracción de rayos X de monocristal podemos conocer de forma inequívoca la composición del compuesto **8**. Los monocristales fueron obtenidos a partir de una solución saturada en CH₂Cl₂/THF, la molécula cristalizó en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con dos moléculas del compuesto y dos moléculas de THF en la unidad asimétrica. La **Figura 5.22** muestra la estructura molecular del compuesto **8**, asimismo la **Tabla 5.9** muestra las distancias y ángulos selectos.

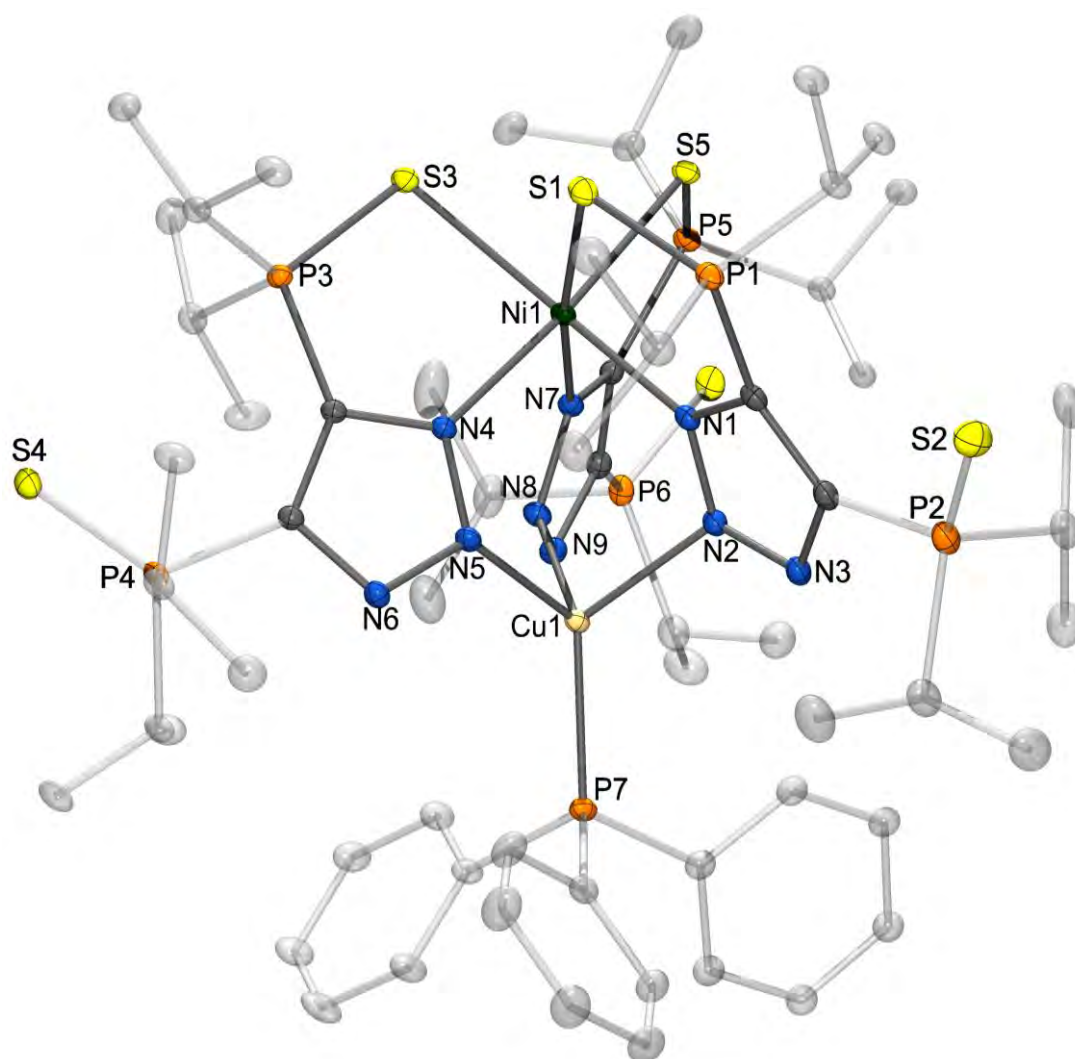


Figura 5.18 Estructura cristalina de **8** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para efectos de claridad.

Tabla 5.9 Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para **8**.

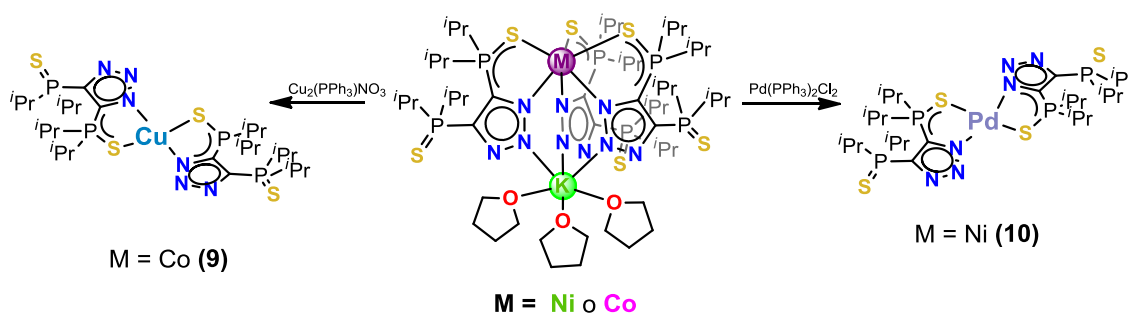
	Å		°
	2.475(1)		83.6(1)
Ni-S	2.480(4)	S-Ni-S	88.7(1)
	2.512(1)		86.6(1)
	2.056(2)		90.0(1)
Ni-N	2.060(2)	N-Ni-N	90.4(1)
	2.068(2)		91.1(1)
	1.957(1)	S-Ni-N	171.3(1)
P=S	1.958(1)	(trans)	171.8(2)
	1.953(2)		168.0(1)
	1.985(1)	S-Ni-N	85.9(1)
P-Se(Ni)	1.986(1)	(endo)	85.9(1)
	1.996(4)		86.6(1)
	2.083(2)		94.4(1)
Cu-N	2.084(2)	N-Cu-N	94.4(1)
	2.094(2)		95.2(1)
Cu-P	2.164(1)		123.3(1)
		N-Cu-P	120.6(1)
Ni...Cu	3.582(1)		121.8(1)

Podemos observar que el átomo de níquel exhibe una geometría octaédrica distorsionada mientras que el cobre presenta un arreglo tetracoordinado con tendencia a una geometría tetraédrica. El valor de distorsión de geometría octaédrica del níquel de acuerdo con la suma de la diferencia del valor de los ángulos *cis* del níquel del ángulo ideal de 90° Σ es de 50.1° , la cual es ligeramente mayor a la presentada en el metaloescorpionato precursor debido al acomodo tetraédrico del átomo de cobre dentro de la molécula. Para determinar la distorsión tetraédrica del cobre calculamos el valor τ ⁵⁹ determina el grado de distorsión para un compuesto tetracoordinado, si $\tau = 1$ la geometría tiende a ser tetraédrica, mientras que $\tau = 0$ nos indica la presencia de una geometría plana cuadrada, el valor para el cobre en esta estructura es de 0.77 por lo que indica la presencia de un átomo con geometría tetraédrica distorsionada. Además, los

ángulos *trans* S–Ni–N varían entre [168.0(1) a 171.3(2)°]. Las distancias de enlace promedio Ni–S [2.489(2) Å] es similar a la del metaloescorpionato proveniente del Ni{4,5-P(S)ⁱPr₂}₂tz}₃ que es de [2.495(2) Å] al igual que las distancias promedio Ni–N_{prom} [2.061(2) Å] para **8** y de [2.057(2) Å] para el metaloescorpionato proveniente. La distancia entre los dos centros metálicos de níquel y cobre es de Ni···Cu [3.582(2) Å] la cual es considerablemente menor a la distancia entre el níquel y potasio del metaloescorpionato Ni···K [4.446(1) Å].

5.4. Compuestos derivados de cobre (9) y paladio (10).

Se probó la reactividad de los metaloescorpionatos de níquel y cobalto del ligante LⁱPrTzSH frente a sales con aniones grandes (**Esquema 5.6**) para promover la reacción de metátesis entre el átomo de potasio y otro metal.



Esquema 5.6 Preparación de compuestos de cobre (9) y paladio (10) a partir de metaloescorpionatos.

La reacción entre el compuesto de cobalto [Co(LⁱPr^S)₃K(THF)₃] con la sal de cobre Cu(PPh₃)₂NO₃ resultó en la formación de trazas del compuesto (9). Estudios de difracción de rayos X de monocristal permitieron la obtención de un modelo molecular (**Figura 5.23**) en el cual se observa un cobre con geometría plana cuadrada unido a dos unidades de ligante.

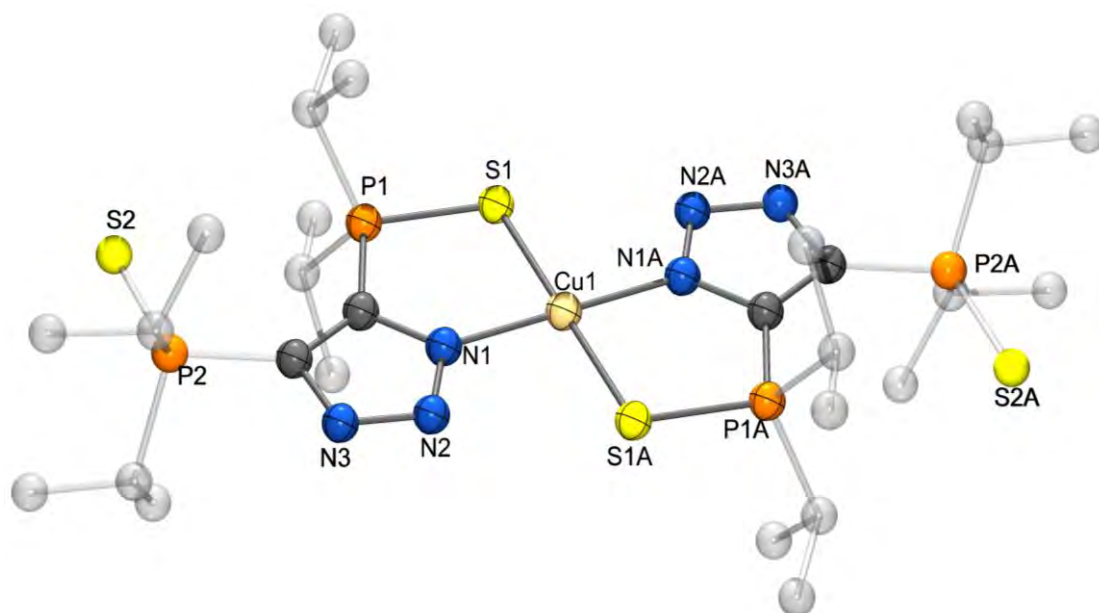


Figura 5.19 Modelo molecular del compuesto **9**, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

El espectro de IR del compuesto **9** muestra las bandas de estiramiento P=S y P–S(Cu) en $\nu = 707$ y 687 cm^{-1} respectivamente indicando la presencia de la coordinación del centro metálico con el ligante.

De manera similar, el compuesto $[\text{Ni}(\text{L}^{i\text{PTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ se hizo reaccionar con un compuesto de paladio $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ buscando un autoensamblaje para obtener un sistema heterobimetálico Ni/Pd, sin embargo, los estudios de difracción de rayos X permitieron la obtención del modelo molecular (**Figura 5.24**) del compuesto **10** en donde se encuentra el centro metálico de paladio con una geometría plana cuadrada unido a dos unidades de ligante.

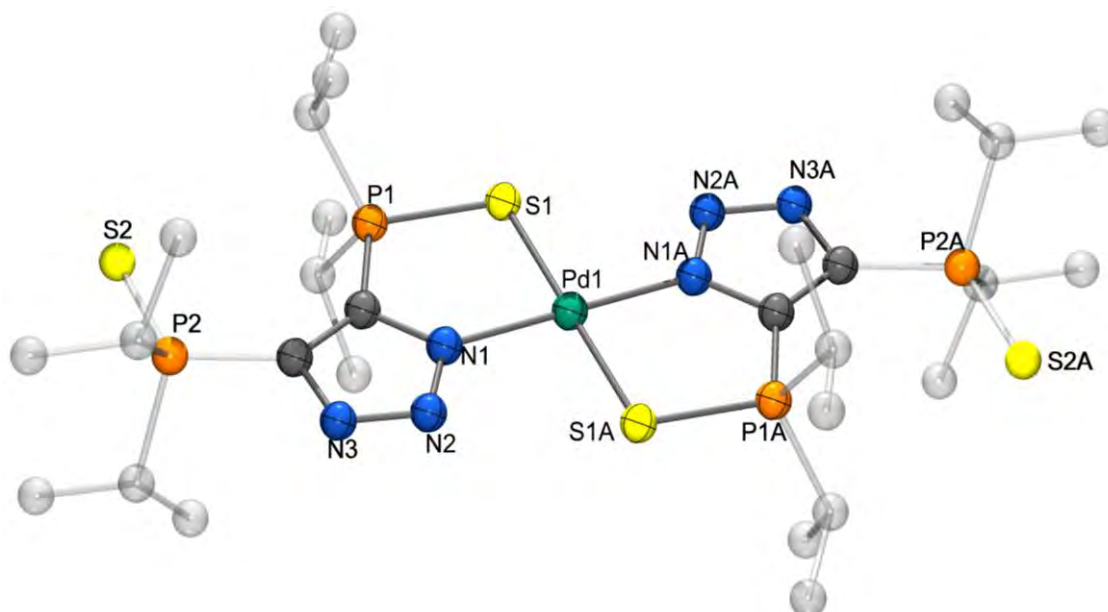


Figura 5.20 Modelo molecular del compuesto **10**, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

En ambos casos observamos la formación de un centro metálico divalente con geometría plana cuadrada ligeramente distorsionada en donde aparecen dos unidades de ligante unidas en posición *trans* al metal perdiendo la geometría de tipo escorpionato de sus precursores y perdiendo además una unidad de ligante para obtener una molécula neutra. En el caso de **9** es posible la formación del compuesto heterobimetálico tipo escorpionato como ocurre en la preparación de **8**, por lo que es importante controlar las condiciones de reacción para evitar la oxidación del átomo de cobre de (I) a (II) así como la estequiometría de reacción. Cuando se quiere sustituir el potasio por un átomo de paladio tiende a formar los complejos con geometría plana cuadrada que son los más estables para este metal y no se logra formar el compuesto deseado.

El espectro de IR de **10** muestra las bandas de estiramiento del enlace P=S en $\nu = 707 \text{ cm}^{-1}$ y 672 cm^{-1} para el enlace P-S(Pd), indicando la presencia del compuesto de coordinación.

5.5. Metaloescorpionatos de hierro y sus reacciones de sustitución.

El estudio de la reactividad de los escorpionatos de hierro se realizó a partir de los metaloescorpionatos derivados de los ligantes L^{PhTzS} y L^{PhTzSe} (Figura 5.25).

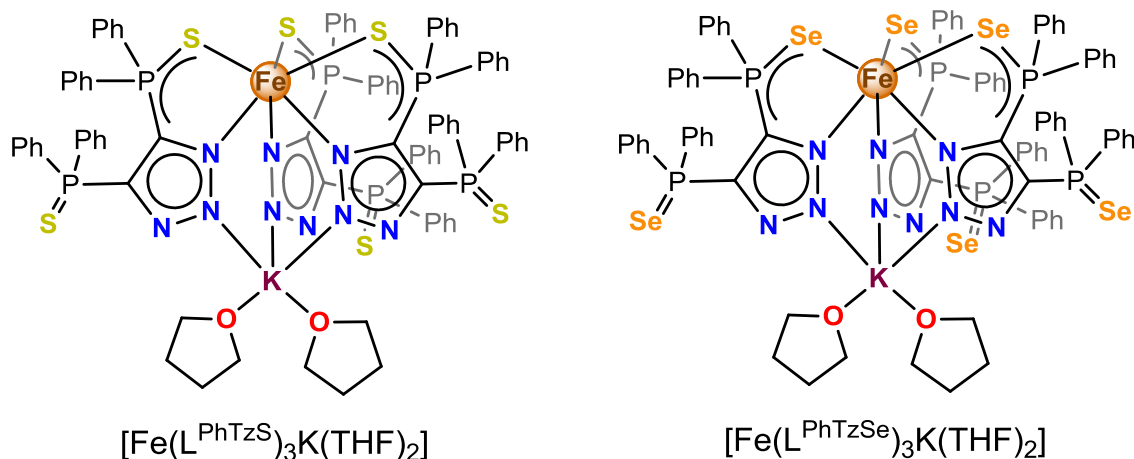
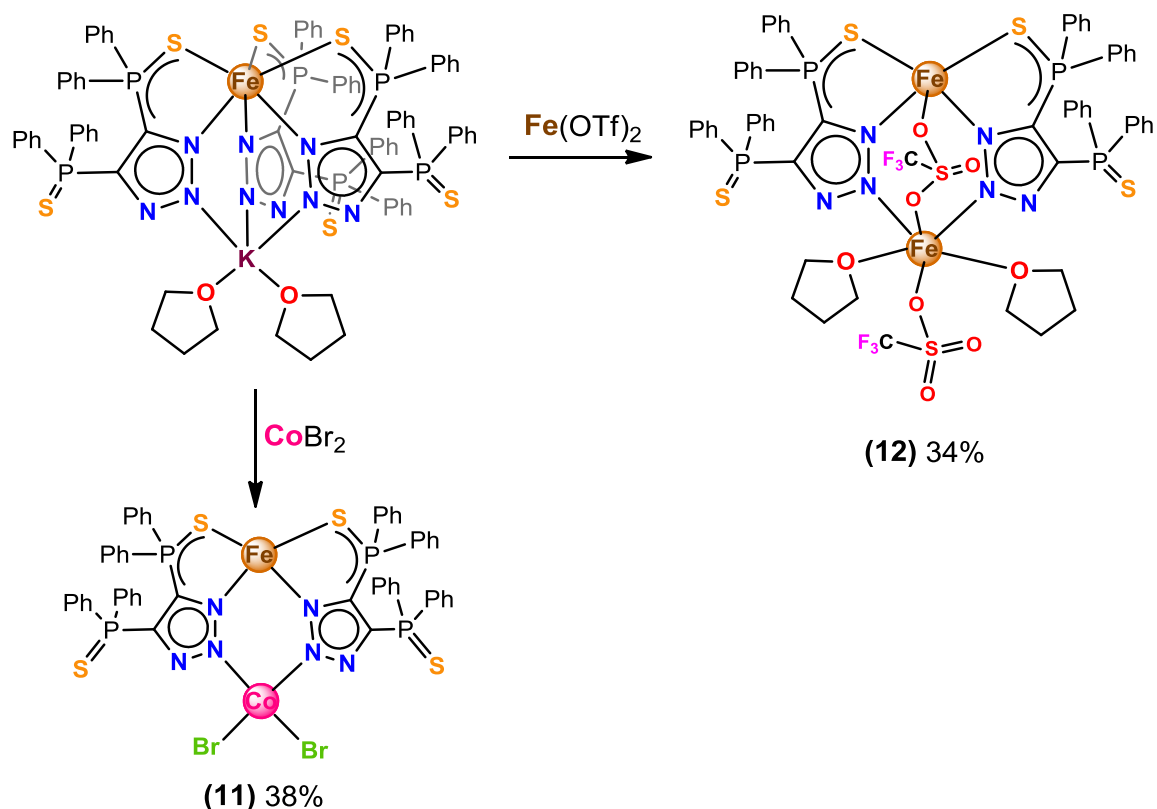


Figura 5.21 Escorpionatos de hierro a partir de los ligantes L^{PhTzSe} y L^{PhTzS} .

La reacción de $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_2]$ con un equivalente de CoBr_2 produjo el sistema heterobimetálico **11**. Por otra parte, la reacción de $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_2]$ con un equivalente de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ produjo el sistema homobimetálico **12** como se muestra en el **Esquema 5.7**:



Esquema 5.7 Preparación de los sistemas bimetalicos **11** y **12** a partir del metaloescorpionato $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{PhTzS}})_3\text{K}(\text{THF})_2]$.

El compuesto **11** fue obtenido a partir de la reacción entre el escorpionato de hierro y la adición gota a gota de una solución de bromuro de cobalto a 0°C donde se observó el cambio de coloración de amarillo a verde. Se aisló un sólido azul el cual se cristalizó por evaporación lenta de una solución concentrada en THF y CH_2Cl_2 (8:2). Se obtuvieron cristales verdes con un rendimiento del 38% a partir de una solución azul, los cuales resultaron solubles en CH_2Cl_2 , parcialmente solubles en THF e insolubles en hexano. En solución de CH_2Cl_2 al contacto con el aire cambia inmediatamente de azul a amarillo. Los cristales verdes aislados se formaron a partir de una solución azul.

Por su parte, el compuesto **12** se obtuvo en primera instancia como subproducto de la reacción entre el escorpionato de hierro y CoBr_2 . Posteriormente se llevó a cabo la reacción directa entre el escorpionato de hierro y $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ obteniéndose un sólido café con un rendimiento de 34% el cuál resultó inestable al aire y en solución cambia de amarillo a café oscuro. El compuesto **12** se obtuvo como cristales cafés a partir de una solución saturada en THF.

5.5.1. Caracterización de los compuestos **11** y **12**.

El espectro de los compuestos **11** y **12** medidos en CH_2Cl_2 se muestra en la **Figura 5.26**. El compuesto **11** presenta una banda de absorción que se debe a la transición del estado fundamental ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2$ del Co^{2+} tetraédrico el cual tiene una configuración electrónica d^7 y un estado fundamental ${}^4\text{A}_2$. Aparecen dos bandas muy cercanas en 17052 y 16187 cm^{-1} que se debe al desdoblamiento del estado ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ mismo que permite identificar la presencia del cobalto tetraédrico y genera un color azul intenso en la solución.

El espectro de **12** no muestra bandas de absorción en este rango, ya que para un compuesto octaédrico de Fe^{2+} (con una configuración electrónica d^6) solo se puede observar la transición correspondiente a ${}^5\text{E} \leftarrow {}^5\text{T}_{2g}$. Sin embargo, esta aparece más allá de los 10000 cm^{-1} por lo que no se observa en el espectro.

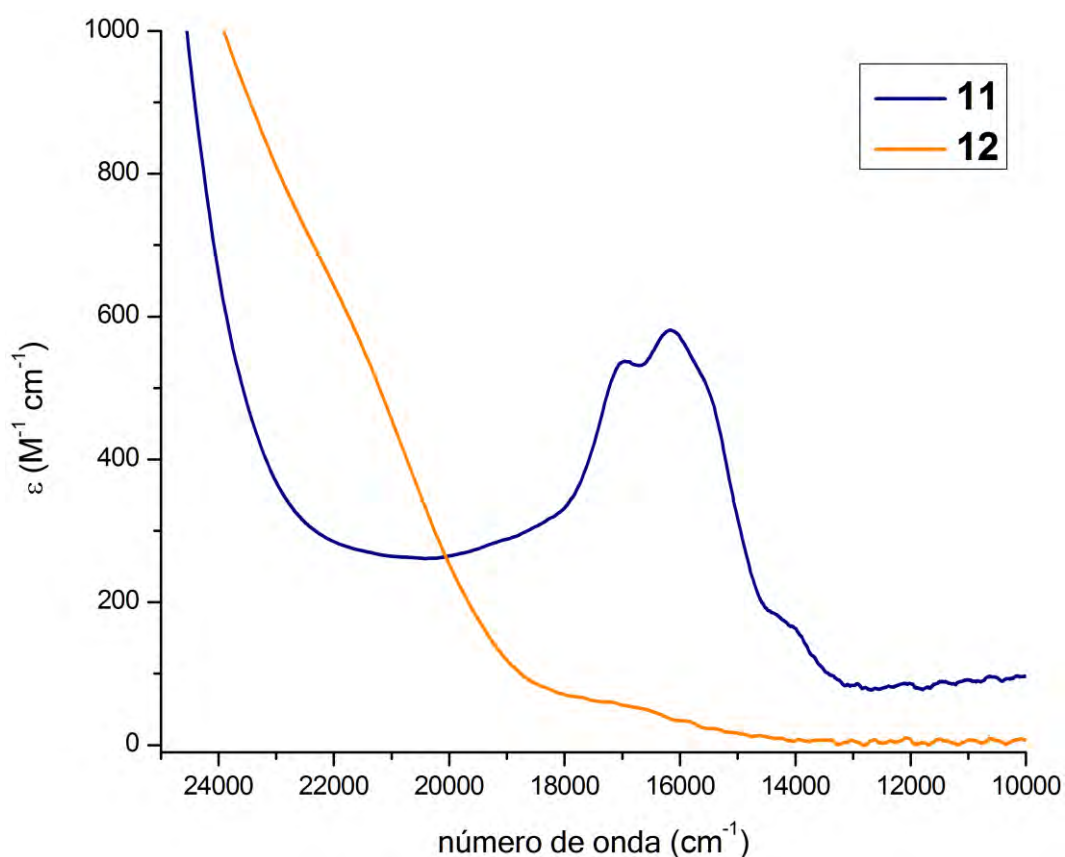


Figura 5.22 Espectro de UV-vis de los compuestos **11** y **12** medidos en CH_2Cl_2 en un rango de 25000 a 10000 cm^{-1} .

Se midió la susceptibilidad magnética de los compuestos **11–12** por el Método de Evans⁵², con lo que se pudo determinar el momento magnético efectivo de los compuestos, los datos se encuentran en la **Tabla 5.10**.

Tabla 5.10 Determinación del momento magnético efectivo de los compuestos 11 y 12.

Compuesto	χ_{medida} ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)	χ^{D} ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)	χ^{P} ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)	μ_{eff} (MB)	S
11	0.0236	-0.0013	2.45×10^{-2}	7.71	7/2
12	0.0270	-0.0016	2.83×10^{-2}	8.28	4

Se puede observar que el compuesto **11** exhibe un número de espín de 7/2 que corresponde a un centro metálico de hierro (II) octaédrico de alto espín y un átomo de cobalto (II) tetraédrico que dan un número total de 7 electrones desapareados que corresponden a $\mu_{\text{eff}} = 7.71$ MB.

Por su parte, el compuesto **12** que presenta dos centros metálicos de Fe^{2+} con un número de espín $S = 4$ por lo que tenemos la presencia de dos átomos de hierro de alto espín con estado de oxidación (II) que corresponden a $\mu_{\text{eff}} = 8.28$ MB.

5.5.2. Caracterización por rayos X de monocristal de 11 y 12.

El compuesto **11** cristalizó en un grupo espacial $P\bar{1}$ con una molécula de ligante y una mezcla de THF y CH_2Cl_2 en la unidad asimétrica, mientras que el compuesto **12** cristalizó con una unidad del complejo y tres de THF en la unidad asimétrica.

En ambas estructuras aparece un átomo de hierro que se encuentra unido mediante una coordinación $\kappa^2\text{-N,S}$ a dos unidades de ligante mientras que el otro centro metálico se une por una coordinación κ^1 con el N de dos ligantes formando un ciclo de seis miembros que incluye ambos metales.

En el compuesto **11** (**Figura 5.27**) el átomo de hierro completa su coordinación a través de la unión a dos moléculas de THF presentando una geometría octaédrica distorsionada con un parámetro de distorsión $\Sigma = 25.4^\circ$, mientras que el parámetro de distorsión tetraédrica para el átomo de cobalto es $\tau = 0.94$.⁵⁹

La distancia de los enlaces $\text{Fe-S}_{\text{prom}}$ [2.485(1) Å] y $\text{Fe-N}_{\text{prom}}$ [2.168 Å] es ligeramente menores a la suma de sus radios covalentes correspondientes a un átomo de hierro de alto espín [$r_{\text{cov}}(\text{Fe}_{\text{hs}},\text{S}) = 2.57$ Å y $(\text{Fe}_{\text{hs}},\text{N}) = 2.23$ Å] mientras

que la distancia Fe–O_{prom} [2.164(1) Å] es ligeramente mayor a la suma de sus radios covalentes [$r_{cov}(\text{Fe}_{hs}, \text{O}) = 1.98 \text{ \AA}$]. En tanto que el cobalto presenta enlaces Co–N_{prom} [2.031(2) Å], Co–Br_{prom} [2.366(1) Å] comparables a la suma de radios covalentes para cobalto de bajo espín (*ls*) [$r_{cov}(\text{Co}_{ls}, \text{N}) = 1.97 \text{ \AA}$ y $(\text{Co}_{ls}, \text{Br}) = 2.46 \text{ \AA}$] los cuales manifiestan la presencia del cobalto de bajo espín con geometría tetraédrica dentro de la molécula.

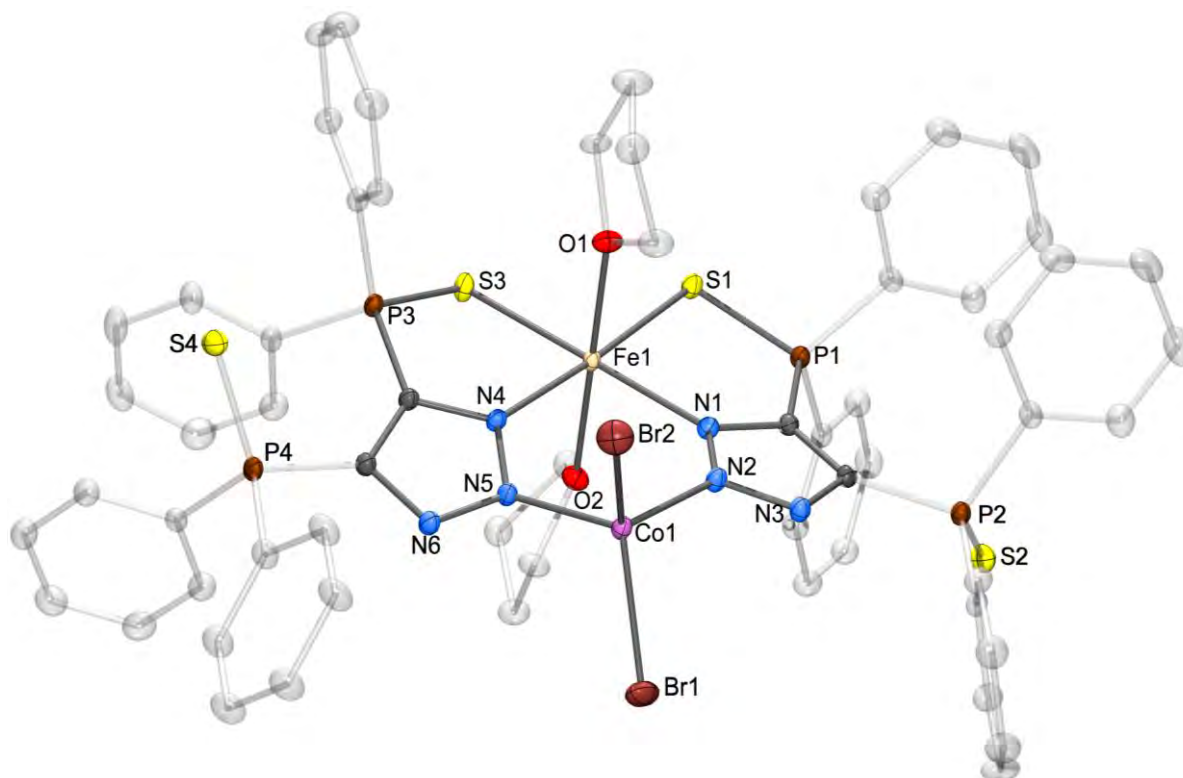


Figura 5.23 Estructura cristalina de **11** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para efectos de claridad.

Por su parte, en el compuesto **12** (**Figura 5.28**) el átomo de Fe(1) completa su coordinación octaédrica con la unión al oxígeno de una molécula de THF y a otro oxígeno de la molécula de triflato que actúa como puente entre los dos centros metálicos. El átomo hierro Fe(2) se une a dos moléculas de ligante mediante una coordinación η^1 con nitrógeno, y de igual forma completa su esfera de coordinación con el otro oxígeno del triflato que puentea y otra molécula de THF. El grupo triflato forma un puente entre los dos metales observamos una estructura homobimetálica. Las distancias promedio Fe(1)–S_{prom} [2.457(1) Å], Fe(1)–N_{prom} [2.149(2) Å] y Fe(1)–O_{prom} [2.158(3) Å] son comparables a la suma

de radios covalentes para hierro de alto espín [$r_{cov}(\text{Fe}_{hs},\text{S}) = 2.57 \text{ \AA}$, $(\text{Fe}_{hs},\text{N}) = 2.23 \text{ \AA}$ y $(\text{Fe}_{hs},\text{O}) = 2.18 \text{ \AA}$]. Algo similar ocurre para las distancias con los enlaces $\text{Fe}(2)\text{-N}_{prom}$ [$2.165(2) \text{ \AA}$] y $\text{Fe}(2)\text{-O}_{prom}$ [$2.145(3) \text{ \AA}$]. El factor de distorsión octaédrico Σ para los centros metálicos es $\Sigma_{\text{Fe}(1)} = 41.2^\circ$ y $\Sigma_{\text{Fe}(2)} = 38.0^\circ$, lo que confirma la geometría octaédrica distorsionada para ambos centros metálicos de hierro.

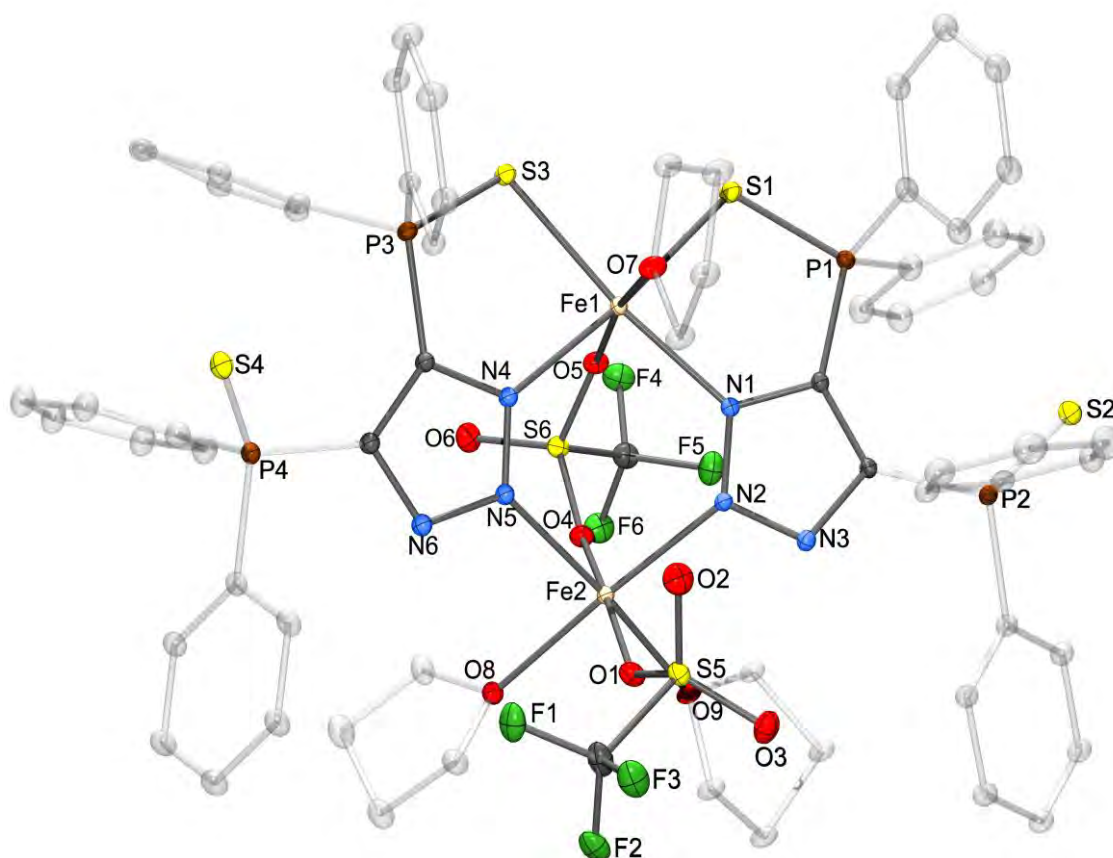


Figura 5.24 Estructura cristalina de **12** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para efectos de claridad.

La obtención de los compuestos **11** y **12** muestran la reactividad que pueden tener los escorpionatos de hierro frente a otras sales metálicas. Se observó que en ambos casos se pierde la estructura de tipo escorpionato del precursor y solo observamos dos unidades de ligante, mientras que en el compuesto **12** las moléculas de triflato se acomodan para mantener la estructura de escorpionato y mantener la neutralidad de la molécula gracias al gran volumen del anión en comparación al bromo en el compuesto **11**. También podemos deducir la carga de los centros metálicos de acuerdo con la estructura, en el caso de **11** ambos

metales se encuentran en estado de oxidación (II) contrarrestado con dos unidades de ligante y dos bromuros, mientras que en **12** el Fe(1) de igual forma se encuentra coordinado a dos unidades de ligante y el Fe(2) se neutraliza con dos moléculas de triflato por lo que tenemos ambos centros metálicos con estado de oxidación (II).

Los ángulos y distancias selectas de los compuestos **11** y **12** aparecen en la **Tabla 5.11**.

Tabla 5.11 Distancias y ángulos selectos de los compuestos **11** y **12**.

	11	12
Fe–S	2.482(1)	2.456(1)
	2.489(1)	2.457(1)
Fe–N	2.165(2)	2.139(2)
	2.170(2)	2.159(2)
P–S(Fe)	1.989(1)	1.986(1)
	1.989(1)	1.987(1)
P=S	1.948(1)	1.945(1)
	1.950(1)	1.948(1)
Fe–O	2.184(2)	2.161(2)
	2.143(2)	2.156(4)
M'–N	2.030(2)	2.162(2)
	2.032(2)	2.168(2)
Fe(2)–O		2.163(2)
		2.127(4)
Co–Br	2.351(1)	
	2.380(1)	
Fe···M'	4.012(5)	3.975(6)
S–Fe–S	91.2(1)	87.8(1)
N–Fe–N	97.2(1)	100.3(1)
O–Fe–O	179.6(1)	171.7(2)
S–Fe–N (endo)	85.8(1)	85.5(1)
	85.9(1)	86.5(1)
S–Fe–N (trans)	176.7(1)	173.9(1)
	175.7(1)	173.0(1)
N–M'–N	101.8(1)	96.0(1)
O–Fe(2)–O (cis)		86.8(3)
		89.2(3)
		83.1(3)
O–Fe(2)–O (trans)		171.1(1)
O–Fe(2)–N (cis)		98.1(1)
		89.1(1)
		91.62(7)
O–Fe(2)–N (trans)		170.4(4)
		176.8(1)
Br–Co–Br	113.2(1)	
	109.0(1)	
N–Co–Br	113.4(1)	
	113.4(1)	
	105.2(1)	

6. Conclusiones

La diferencia en los efectos electrónicos y estéricos del ligante $HL^{iPrTzSe}$ (**1**) con respecto al ligante análogo con grupos fenilos enlazados a los átomos de fósforo, (HL^{PhTzSe}), se manifestaron tanto en el arreglo estructural de los ligantes como en su reactividad ya que fue posible sintetizar y caracterizar los metaloescorpionatos a partir del ligante **1** con Ni, Co, Fe y Mn, mientras que con el ligante análogo solo se ha reportado con níquel debido a la baja solubilidad en disolventes polares que presentan.

La formación de metaloescorpionatos de potasio $[M(L^{iPrTzSe})_3K(THF)_3]$ ($M = Ni, Co, Fe, Mn$) a partir del ligante **1** resultó en mayor solubilidad en comparación a los obtenidos a partir de los ligantes L^{PhTzS} y L^{PhTzSe} , pero con menor estabilidad que los obtenidos con L^{iPrTzS} debido a la mayor blandura del átomo donador selenio en comparación al azufre. Las distancias $M \cdots K$ dependen del impedimento estérico de los grupos R del ligante, así como de las moléculas coordinadas al potasio, en el caso de las moléculas sintetizadas **3–6** se obtuvieron moléculas monoméricas, a diferencia de sus análogos que se presentan diméricas.

La formación de metaloescorpionatos de tipo $[M(L^{iPrTzE})_3M'(THF)_3]$ ($E = S, Se; M = Ni, Co, Fe, Mn; M \neq M'$) a través de reacciones de metátesis entre $[M(L^{iPrTzE})_3K(THF)_3]$ ($E = S, Se$) y una segunda sal metálica depende de la naturaleza del calcógeno presente en el metaloescorpionato, siendo los compuestos con azufre más propensos a realizar la sustitución del segundo centro metálico debido a la estabilidad que brinda el enlace de coordinación $M-S$, así como de la disposición del segundo centro metálico tanto estérica como electrónicamente.

7. Sección Experimental

7.1. Materiales y métodos

Todas las reacciones y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo mediante el uso de técnicas Schlenk⁶⁰ bajo atmósfera de nitrógeno y caja de guantes con niveles de O₂ y H₂O menores a 0.1 ppm. Todo el material de vidrio se secó en estufa a 150 °C por 24 horas, se armó en caliente y se enfrió a alto vacío.

Los disolventes se adquirieron de Sigma–Aldrich de pureza HPLC o anhidros y secados mediante columnas de alúmina tipo Grubbs en un purificador de disolvente MBraun SPS.

Los puntos de fusión se determinaron en capilares sellados empleando un equipo Büchi Melting Point B-540.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR de diamante, en el intervalo de 400–4000 cm⁻¹.

Las estructuras cristalinas fueron determinadas a –173 °C bajo flujo de nitrógeno en un difractómetro marca Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos con detectores Apex CCD. La fuente de radiación fue un tubo sellado de molibdeno con radiación MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) (microfuentes Inocoatec I_μS con óptica QUAZAR). Los cristales fueron cubiertos con un aceite hidrocarbonado, se recogieron con un aro de nylon e inmediatamente se montaron en el difractómetro bajo un flujo frío de nitrógeno gas. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT)⁶¹ y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra F^2 usando SHELXL-2013 y SHELXLE GUI⁶². Los átomos de hidrógeno de enlaces C–H fueron colocados en posiciones idealizadas mientras que los átomos de hidrógeno de los grupos N–H fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia cuando fue necesario.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo de 300 MHz marca Bruker Avance. Los experimentos para susceptibilidad

magnética por el método Evans se realizaron en un equipo de RMN Varian Innova de 500 MHz. Los espectros de RMN de ^1H se referenciaron con las señales de los átomos de H residuales no deuterados de los disolventes deuterados empleados.

Los espectros de masas fueron adquiridos en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010Plus utilizando un método de inyección directa con un rango de detección de 20 a 1090 m/z.

El estudio de UV-vis se llevó a cabo en un equipo Thermo Scientific Genesys 10 UV-Vis.

Los ligantes $\text{HL}^{i\text{PrTzS}}$, $\text{HL}^{\text{PhTzSe}}$ y HL^{PhTzS} así como la sal de cobre $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ fueron preparados de acuerdo a modificaciones realizadas a los métodos informados en la literatura ^{42,45,63}.

7.2. Síntesis de los ligantes

7.2.1. Síntesis de clorodiisopropilselenofosfina.

A una solución de clorodiisopropilfosfina (5 mL, 30.16 mmol) en tolueno anhidro se adicionó selenio metálico (2.58 g, 33.18 mmol) y se calentó hasta 90°C , se dejó en calentamiento por 12 horas. Se enfrió y se filtró el exceso de selenio. Después de evaporar el disolvente se obtuvo un líquido aceitoso color amarillo con una densidad de 1.121 g/mL. Rendimiento 95% (6.2 mL, 51.54 mmol). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ (ppm) 1.03 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.91, 2.34 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). RMN de ^{31}P (121 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ (ppm) 124.81.

7.2.2. Síntesis de 1,2-bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno.

Una solución de tricloroetileno (3.0 mL, 27.14 mmol) en una mezcla 1:1 de THF: Et_2O (15 mL de volumen total) se añadió gota a gota a una solución de $n\text{BuLi}$ (2.5 M en hexano, 33.0 mL, 82.5 mmol) en una mezcla 1:1 de THF: Et_2O (10 mL) a -78°C . La mezcla se agitó a baja temperatura por 5 min, después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente, a la solución turbia se le añadió gota a gota una solución de clorodiisopropilselenofosfina (5.0 mL, 24.26 mmol) en THF (10 mL). Después de 2.5 h de agitación, la mezcla de reacción se hidrolizó con una mezcla 1:4 de $\text{AcOH}:\text{H}_2\text{O}$ (6 mL de volumen total). Se neutralizó con una solución saturada de NaHCO_3 y se extrajo la fase orgánica con

diclorometano (3 x 20mL). La fase orgánica y los extractos combinados se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro y se pasaron a través de una columna de percolación (1:3 de SiO₂:Na₂SO₄ en diclorometano). La evaporación de los disolventes al vacío dio un aceite marrón que se recrystalizó de isopropanol frío dando un sólido incoloro cristalino. Rendimiento: 47 % (5.423 g, 13.10 mmol). P.f. 136–140 °C. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) 1.04, 1.11 (m, 24H, PCH(CH₃)₂), 2.15, (m, 4H, PCH(CH₃)₂). RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 25°C): δ (ppm) 44.52 (s).

7.2.3. Síntesis de [HL^{PrTzSe}] (1)

A una solución de 1,2-bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno (5.0 g, 12.07 mmol) en DMF (15 mL) se le agregó NaN₃ (0.78 g, 12.00 mmol) en una porción y se calentó la mezcla a 100 °C durante 2 h. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente se le agregaron 10 mL de una solución 4 M de HCl apareciendo un precipitado color blanco. El sólido blanco que se formó se filtró y lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y posteriormente se secó al vacío hasta peso constante. Rendimiento: 97 % (5.354 g, 11.71 mmol). P.f. 248.7 °C. IR(ATR): 531 cm⁻¹ (P=Se–H), 570 cm⁻¹ (P=Se), 3187 cm⁻¹ (N–H). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) 0.80, 1.19 (m, 24H, PCH(CH₃)₂), 2.77, 4.12 (s, 4H, PCH(CH₃)₂), 13.09 (s, 1H, NH). RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 25°C): δ (ppm) 48.98 (s), 65.62 (s). EM-IE (70 eV) (m/z): 461 [M]⁺, 418 [M-CH(CH₃)₂]⁺, 43 [CH(CH₃)₂]⁺.

7.3. Síntesis de los compuestos tipo escorpionato 3–6

7.3.1. Síntesis de [Ni(L^{PrTzSe})₃K(THF)₃] (3)

A una solución de **1** (0.30 g, 0.65 mmol) en 15 mL de una mezcla THF/MeOH (5:1) se le agregó hidróxido de potasio (0.045 g, 0.77 mmol) y se dejó agitando por 30 minutos hasta la disolución completa de la base, se evapora el disolvente a presión reducida para eliminar el metanol y se disuelve en 10 mL de THF anhidro. Posteriormente se le agregó gota a gota una solución de NiCl₂ (0.028 g, 0.22 mmol) en THF (10 mL) a temperatura ambiente. La solución se dejó en agitación por 12 h y posteriormente se filtró la reacción y se evaporó el disolvente. Se disolvió en 10 mL de CH₂Cl₂ anhidro y se dejó agitando por 12

horas más hasta la aparición de un precipitado, se filtró la reacción y se evaporó el disolvente. El sólido obtenido se lavó con hexano anhidro (3 x 10 mL) y se obtuvo un sólido verde. Se recrystalizó en una mezcla de CH₂Cl₂/THF (7:3) dando cristales verdes esmeralda. Rendimiento: 88% (0.341 g, 0.19 mmol). P.f. 315–317 °C. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 478 ν (P–Se(Ni)), 577 ν (P=Se). UV-vis (CH₂Cl₂)/cm⁻¹ (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹) 16310(10) $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}$. $\chi_P = 5.035 \times 10^{-3}$ cm⁻¹ mol⁻¹. $\mu_{\text{eff}} = 3.46$ MB, $S = 1$.

7.3.2. Síntesis de [Co(L^{*i*PrTzSe})₃K(THF)₃] (4)

Se adicionó potasio elemental (0.023 g, 0.60 mmol) a una solución de **1** (0.25 g, 0.54 mmol) en 15 mL de THF anhidro. Después de 48 h se filtró el material insoluble y a esta solución se agregó CoCl₂ (0.026 g, 0.20 mmol) en THF (5 mL) y se dejó en agitación por 12 h. Se evaporó el disolvente a presión reducida y el sólido se disolvió en 10 mL de CH₂Cl₂ anhidro y se dejó agitando por 3 h. Se filtró con celita para remover los sólidos insolubles y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto se lavó con hexano anhidro (3 x 10 mL), y se obtuvo un sólido rosa pálido, el cual se recrystalizó de una mezcla de CH₂Cl₂/THF/hexano (5:5:1) y se deja a –35°C dando unos cristales rosas. Rendimiento: 68% (0.240 g, 0.14 mmol). P.f. 328–335 °C. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 476 ν (P–Se(Co)), $\tilde{\nu}$ 554 ν (P=Se). UV-vis (CH₂Cl₂)/cm⁻¹ (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹) 20060(10) $^4T_{1g}(P) \leftarrow ^4T_{1g}(F)$. $\chi_P = 1.008 \times 10^{-2}$ cm⁻¹ mol⁻¹. $\mu_{\text{eff}} = 4.89$ MB, $S = 3/2$.

7.3.3. Síntesis de [Fe(L^{*i*PrTzSe})₃K(THF)₃] (5)

A una solución de **1** (0.20 g, 0.43 mmol) en THF anhidro (15 mL) se le adicionó una solución de hexametildisilazano de potasio (0.10 g, 0.50 mmol) y se dejó agitar por 6 h. Se filtró con celita y se evaporó el disolvente a presión reducida. Posteriormente se lavó la sal de potasio formada *in situ* con hexano anhidro (3 x 5 mL) para extraer los subproductos. La sal de potasio se disolvió en 10 mL de THF anhidro y se agregó una solución de Fe(OTf)₂ (0.058 g, 0.14 mmol) en THF (5 mL) y se dejó en agitación por 12 h. Se evaporó el disolvente y se lavó con hexano (3 x 10 mL) obteniéndose un sólido marrón. Se recrystalizó de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (7:3) y se obtuvieron cristales amarillos. Rendimiento: 73% (0.180 g, 0.10 mmol). P.f. 314–316 °C. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 478

$\nu(\text{P-Se(Fe)})$, 542 $\nu(\text{P=Se})$. UV-vis (CH_2Cl_2)/ cm^{-1} ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 12250(10)
 ${}^5\text{E} \leftarrow {}^5\text{T}_2$. $\chi_{\text{P}} = 1.175 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$. $\mu_{\text{eff}} = 5.29 \text{MB}$, $S = 2$.

7.3.4. Síntesis de $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})_3\text{K}(\text{THF})_3]$ (6)

Se agregó potasio elemental (0.027 g, 0.70 mmol) a una solución de **1** (0.30 g, 0.65 mmol) en 15 mL de THF anhidro y se dejó agitando 48 h. Se filtró el material insoluble y a esta solución se agregó una solución de MnCl_2 (0.027 g, 0.21 mmol) en THF (15 mL). Se dejó en agitación por 12 h y se evaporó el disolvente a presión reducida. Posteriormente, el sólido se disolvió en 10 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se dejó en agitación por 12 h. Se filtró con celita para eliminar el material insoluble y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto se lavó con hexano anhidro (3 x 10 mL) obteniéndose un sólido rosa pálido, el cual se recristalizó de una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (8:2) produciendo cristales incoloros. Rendimiento: 58% (0.215 g, 0.12 mmol). P.f. 304 °C. IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 473 $\nu(\text{P-Se(Mn)})$, 543 $\nu(\text{P=Se})$. $\chi_{\text{P}} = 1.514 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$. $\mu_{\text{eff}} = 6.00 \text{MB}$, $S = 5/2$.

7.4. Reacciones de los metaloescorpionatos derivados de L^{iPrTzE} .

7.4.1. Síntesis de $[\text{Co}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})_3]$ (7)

A una solución de **3** (0.15 g, 0.085 mmol) se le agregó una solución de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ (0.15 g, 0.10 mmol) en THF anhidro (15 mL) y se dejó agitar por 6 h a temperatura ambiente. La reacción cambió de rosa a café oscuro, se filtró con celita y se evaporó el disolvente. Se lavó con hexano (3 x 3 mL) y se obtuvo un sólido marrón oscuro el cual se cristalizó en una mezcla de $\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7:3) y se obtuvieron trazas de unos cristales verde oscuro (0.8 mg), los cuales se pudieron analizar por difracción de rayos X de monocristal para la obtención de un modelo molecular.

7.4.2. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{iPrTzSe}})_3\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ (8)

Una solución de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ (0.13 g, 0.20 mmol) y $[\text{Ni}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{iPr}_2)\text{tz}\}_3\text{K}(\text{thf})_3]$ (0.30 g, 0.20 mmol) en 25 mL de THF anhidro se dejó agitar por 12 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró con

celita y el disolvente se evaporó bajo presión reducida y se obtuvo un sólido verde claro, el cual se lavó con hexano (3 x 5 mL) y se recristalizó de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (8:2). Rendimiento: 72% (0.194 g, 0.14 mmol). P.f. 334–340 °C (desc.). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 687 ν (P–S(Co)), 707 ν (P=S). (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹) 17895(10) $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}$. $\chi_P = 1.514 \times 10^{-2}$ cm⁻¹ mol⁻¹. $\mu_{\text{eff}} = 3.45$ MB, $S = 1$.

7.4.3. Síntesis de [Cu(L^{iPrTzS})₂] (9)

Una solución de Cu(PPh₃)₂NO₃ (0.13 g, 0.20 mmol) y [Co{4,5-(P(S)iPr₂)₂tz}₃K(thf)₃] (0.30 g, 0.17 mmol) en 25 mL de THF anhidro se dejó agitar por 12 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró con celita y el disolvente se evaporó bajo presión reducida y se obtuvo un sólido color café el cual se lavó con hexano (3 x 5 mL) y se recristalizó de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (7:3). Se obtuvieron sólidos amorfos y trazas de monocristales incoloros los cuales se pudieron analizar por difracción de rayos X de monocristal.

7.4.4. Síntesis de [Pd(L^{iPrTzSe})₂] (10)

Una solución de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.13 g, 0.20 mmol) y [Ni(L^{iPrTzS})₃K(THF)₃] (0.20 g, 0.11 mmol) en 20 mL de THF anhidro se agitó por 12 h a temperatura ambiente. Después de ese tiempo apareció un precipitado amarillo y la solución verde se filtró. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida y se obtuvo un sólido verde el cual se recristalizó en una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (7:3) y se obtuvieron cristales amarillos, los cuales se pudieron analizar por difracción de rayos X de monocristal.

7.5. Síntesis de metaloescorpionatos de hierro a partir de los ligantes



7.5.1. Síntesis de [Fe(L^{PhTzSe})₃K(THF)₃]

A una solución de HL^{PhTzSe} (0.5 g, 0.84 mmol) en THF (25 mL) se le agregó K^o (0.33 g, 0.84 mmol) y se dejó reaccionando por 24 h hasta que se consumió el potasio. Enseguida se añadió una solución de Fe(OTf)₂ (0.37 g, 0.28 mmol)

en THF (10 mL) y se formó una solución amarilla la cual se dejó agitando por 12 h. Posteriormente se filtró la solución y se evaporó el disolvente. Se obtuvo un sólido café el cual se recristalizó de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (7:3). Se obtuvo un sólido cristalino naranja con un rendimiento de 42% (0.166g, 0.09 mmol). P.f. 329–333 °C. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 481 ν (P–Se(Fe)), 578 ν (P=Se).

7.5.2. Síntesis de [Fe(L^{PhTzS})₃K(THF)₃]

A una solución de HL^{PhTzS} (0.35 g, 0.84 mmol) en THF (25 mL) se le agregó K^o (0.33 g, 0.84 mmol) y se dejó reaccionando por 24 h hasta que se consumió potasio. Enseguida se añadió una solución de Fe(OTf)₂ (0.37 g, 0.28 mmol) en THF (10 mL) y se formó una solución amarilla la cual se dejó agitando por 12 h. Posteriormente se filtró la solución y se evaporó el disolvente. Se obtuvo un sólido café el cual se recristalizó de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (7:3). Se obtuvo un sólido cristalino amarillo con un rendimiento de 34% (0.123g, 0.073 mmol). P.f. 350–356 °C. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 648 ν (P–S(Fe)), 712 ν (P=S).

7.6. Síntesis de compuestos multimetálicos basados en metaloescorpionatos de hierro.

7.6.1. Síntesis de [Fe(L^{PhTzS})₂Co(Br)₂] (11)

A una solución de [Fe(L^{PhTzS})₃K(THF)₂] (0.12 g, 0.07 mmol) en THF (10 mL) se le agregó 5 mL de una solución de CoCl₂ (0.015 g, 0.07 mmol) en THF a 0°C. Se dejó en agitación por 6 h y se observó un cambio de color de amarillo a verde. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido azul. Este producto se recristalizó de THF y se obtuvieron cristales azules los cuales fueron aislados y caracterizados por difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 38% (0.045 g, 0.03 mmol). P.f. 356–358 °C.(desc). UV-vis (CH₂Cl₂)/cm⁻¹ (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹) 17052(10) ⁴T₁(P) ← ⁴A₂. $\chi_P = 2.45 \times 10^{-2}$ cm⁻¹ mol⁻¹. $\mu_{\text{eff}} = 7.71$ MB, S = 7/2.

7.6.2. Síntesis de [Fe(L^{PhTzS})₂Fe(OTf)₂] (12)

A una solución de [Fe(L^{PhTzS})₃K(THF)₂] (0.20 g, 0.11 mmol) en THF (10 mL) se le agregó 5 mL de una solución de Fe(OTf)₂ (0.015 g, 0.07 mmol) en THF y se dejó en agitación por 12 h. Se observó la formación de una solución amarilla y se evaporó el disolvente, el sólido se lavó con hexano (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido naranja. El producto se recristalizó de una mezcla de THF/CH₂Cl₂ (8:2) y se obtuvieron cristales color naranja. Rendimiento: 34 % (0.045 g, 0.03 mmol).

P.f. 360 (desc.) °C. UV-vis (CH₂Cl₂)/cm⁻¹ (ε / M⁻¹ cm⁻¹) 12250(10) ⁴T₁(P) ← ⁴A₂.
χ_P = 2.83 × 10⁻² cm⁻¹ mol⁻¹. μ_{eff} = 8.25 MB, S = 4.

8. Apéndices

8.1. Apéndice A (Detalles cristalográficos de la resolución y de refinamiento de los compuestos).

Tabla 8.1 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto 1.

Fórmula	C ₁₄ H ₂₉ N ₃ P ₂ Se ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	459.26
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	7.3155(2)
<i>b</i> , (Å)	10.7662(4)
<i>c</i> , (Å)	13.7131(5)
α , (°)	67.0633(6)
β , (°)	86.4824(6)
γ , (°)	78.1517(6)
Volumen, (Å ³)	973.25(6)
Z	2
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.567
μ , (mm ⁻¹)	3.962
<i>F</i> (000)	464
Tamaño del cristal (mm ³)	0.285 x 0.185 x 0.092
Intervalo θ (°)	1.613 a 27.445
Intervalo de índices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexiones colectadas	17593
Reflexiones independientes	4446 [R(int) = 0.0186]
No. de datos/restricciones/parámetros	4446 / 1 / 201
GoF on <i>F</i> ²	1.048
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0162, 0.0390
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (para todos)	0.0184, 0.0396
Mayor diferencia	0.457, -0.275
Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	

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

Tabla 8.2 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **3**.

Fórmula	C ₅₈ H ₁₁₆ N ₉ KNiO ₄ P ₆ Se ₆
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1760.98
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Temperatura (K)	100(2)
λ, (Å)	0.71073
a, (Å)	14.0824(3)
b, (Å)	24.6557(5)
c, (Å)	22.9968(5)
α, (°)	90
β, (°)	95.5515(5)
γ, (°)	90
Volumen, (Å ³)	7947.3(3)
Z	4
ρ _{calc} , (g·cm ⁻³)	1.472
μ, (mm ⁻¹)	3.210
F(000)	3600
Tamaño del cristal (mm ³)	0.388 x 0.361 x 0.283
Intervalo θ (°)	1.652 a 27.445
Intervalo de índices	-16 ≤ h ≤ 18 -31 ≤ k ≤ 31 -26 ≤ l ≤ 29
Reflexiones colectadas	69058
Reflexiones independientes	18164 [R(int) = 0.0311]
No. de	18164 / 1241 / 1076
datos/restricciones/parámetros	
GoF on F ²	1.040
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0273, 0.0614
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (para todos)	0.0372, 0.0642
Mayor diferencia	0.751, -0.702
Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	

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

Tabla 8.3 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **4**.

Fórmula	$C_{54}H_{108}CoKN_9O_3P_6Se_6 \cdot C_6H_{14} \cdot C_4H_8O$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1846.95
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	12.2043(5)
b , (Å)	23.3812(10)
c , (Å)	30.5918(13)
α , ($^\circ$)	90
β , ($^\circ$)	95.7010(10)
γ , ($^\circ$)	90
Volumen, (Å ³)	8686.2(2)
Z	4
ρ_{calc} , ($g \cdot cm^{-3}$)	1.412
μ , (mm^{-1})	2.935
$F(000)$	3785
Tamaño del cristal (mm^3)	0.393 x 0.271 x 0.191
Intervalo θ ($^\circ$)	1.866 a 26.732
Intervalo de índices	$-15 \leq h \leq 15$ $-29 \leq k \leq 29$ $-38 \leq l \leq 38$
Reflexiones colectadas	89063
Reflexiones independientes	18454 [R(int) = 0.0274]
No. de	18454 / 3950 / 1624
datos/restricciones/parámetros	
GoF on F^2	1.037
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0431, 0.1074
$R_1,^a wR_2^b$ (para todos)	0.0521, 0.1133
Mayor diferencia	1.425, -0.946
Máx./Mín.($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	

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

Tabla 8.4 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **5**.

Fórmula	$C_{58}H_{116}FeKN_9O_4P_6Se_6$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1758.12
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	14.1115(6)
b , (Å)	24.8455(10)
c , (Å)	22.9699(6)
α , ($^\circ$)	90
β , ($^\circ$)	96.2946(10)
γ , ($^\circ$)	90
Volumen, (Å ³)	8004.9(6)
Z	4
ρ_{calc} , ($g \cdot cm^{-3}$)	1.459
μ , (mm^{-1})	3.133
$F(000)$	3592
Tamaño del cristal (mm^3)	0.679 x 0.566 x 0.505
Intervalo θ ($^\circ$)	1.211 a 27.446
Intervalo de índices	$-18 \leq h \leq 18$ $-32 \leq k \leq 32$ $-29 \leq l \leq 29$
Reflexiones colectadas	72692
Reflexiones independientes	18284 [R(int) = 0.0520]
No. de	18284 / 1398 / 1101
datos/restricciones/parámetros	
GoF on F^2	1.013
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0338, 0.0738
$R_1,^a wR_2^b$ (para todos)	0.0463, 0.0783
Mayor diferencia	1.376, -1.136
Máx./Mín.($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	

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

Tabla 8.5 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **6**.

Fórmula	C ₅₈ H ₁₁₆ MnKN ₉ O ₄ P ₆ Se ₆
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1757.21
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Temperatura (K)	100(2)
λ, (Å)	0.71073
a, (Å)	14.1396(4)
b, (Å)	24.8534(6)
c, (Å)	23.0488(6)
α, (°)	90
β, (°)	97.0011(5)
γ, (°)	90
Volumen, (Å ³)	8039.3(4)
Z	4
ρ _{calc} , (g·cm ⁻³)	1.452
μ, (mm ⁻¹)	3.097
F(000)	3588
Tamaño del cristal (mm ³)	0.333 x 0.289 x 0.252
Intervalo θ (°)	1.210 a 27.446
Intervalo de índices	-18 ≤ h ≤ 18 -32 ≤ k ≤ 32 -29 ≤ l ≤ 29
Reflexiones colectadas	128803
Reflexiones independientes	18359 [R(int) = 0.0227]
No. de	18359 / 1265 / 1102
datos/restricciones/parámetros	
GoF on F ²	1.020
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0275, 0.0699
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (para todos)	0.0323, 0.0724
Mayor diferencia	1.176, -0.597
Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	

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

Tabla 8.6 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **8**.

Fórmula	C ₆₀ H ₉₉ CuN ₉ NiP ₇ S ₆
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1571.29
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	14.2565(5)
<i>b</i> , (Å)	24.3568(9)
<i>c</i> , (Å)	24.7464(9)
α , (°)	112.1690(7)
β , (°)	93.6253(8)
γ , (°)	90.4165(8)
Volumen, (Å ³)	7937.3(5)
Z	1
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.274
μ , (mm ⁻¹)	0.846
<i>F</i> (000)	3222
Tamaño del cristal (mm ³)	0.314 x 0.214 x 0.153
Intervalo θ (°)	1.665 a 27.446
Intervalo de índices	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Reflexiones colectadas	153740
Reflexiones independientes	36263 [R(int) = 0.0186]
No. de datos/restricciones/parámetros	36263 / 4027 / 2561
GoF on <i>F</i> ²	1.046
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0363, 0.0827
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (para todos)	0.0413, 0.0851
Mayor diferencia	1.311, -1.003
Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	

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

Tabla 8.7 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **11**.

Fórmula	C ₆₂ H ₆₀ Br ₂ FeCoN ₆ O ₃ P ₄ S ₄
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1494.49
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	13.7794(5)
b , (Å)	15.2153(6)
c , (Å)	16.5040(6)
α , (°)	84.1279(8)
β , (°)	88.5935(8)
γ , (°)	68.4933(7)
V , Å ³	3202.1(2)
Z	2
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.550
μ , (mm ⁻¹)	2.065
$F(000)$	1518
Tamaño del cristal (mm ³)	0.148 x 0.115 x 0.090
Intervalo θ (°)	1.712 a 27.446
Intervalo de índices	$-17 \leq h \leq 17$ $-19 \leq k \leq 19$ $-21 \leq l \leq 21$
Reflexiones colectadas	69925
Reflexiones independientes	14621 [R(int) = 0.0246]
No. de	14621 / 764 / 906
datos/restricciones/parámetros	
GoF on F^2	1.044
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0292, 0.0775
$R_1,^a wR_2^b$ (para todos)	0.0345, 0.0805
Mayor diferencia	1.613, -1.627
Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	

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

Tabla 8.8 Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **12**.

Fórmula	C ₁₄₄ H ₁₅₂ CF ₁₂ Fe ₄ N ₁₂ O ₂₁ P ₈ S ₁₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	3470.65
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Temperatura (K)	100(2)
λ, (Å)	1.54178
a, (Å)	13.4701(2)
b, (Å)	28.1499(4)
c, (Å)	20.7644(3)
α, (°)	90
β, (°)	97.4571(9)
γ, (°)	90
V, (Å ³)	7806.9(2)
Z	2
ρ _{calc} , (g·cm ⁻³)	1.476
μ, (mm ⁻¹)	5.896
F(000)	3584
Tamaño del cristal (mm ³)	0.314 x 0.214 x 0.153
Intervalo θ (°)	1.665 a 27.446
Intervalo de índices	-18 ≤ h ≤ 18 -31 ≤ k ≤ 31 -32 ≤ l ≤ 32
Reflexiones colectadas	82275
Reflexiones independientes	14702 [R(int) = 0.0375]
No. de datos/restricciones/parámetros	14702 / 4102 / 1579
GoF on F ²	1.023
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0368, 0.0897
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (para todos)	0.0418, 0.0931
Mayor diferencia	1.004, -0.785
Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	

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

8.2 Apéndice B (Espectros de RMN)

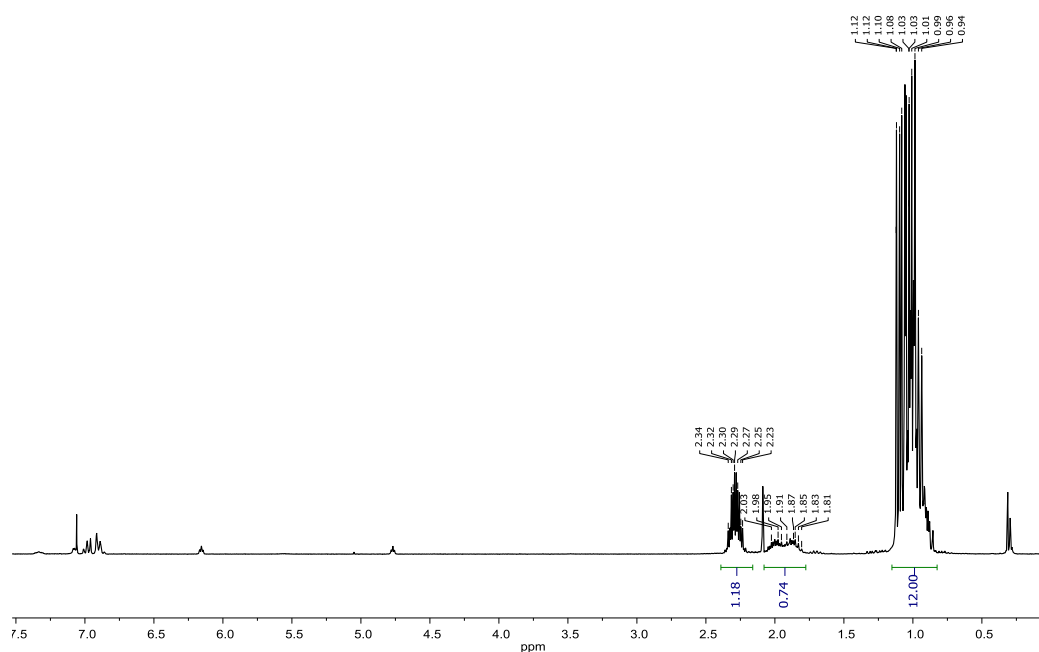


Figura 8.1 Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) de *i*PrPSeCl en CDCl₃.

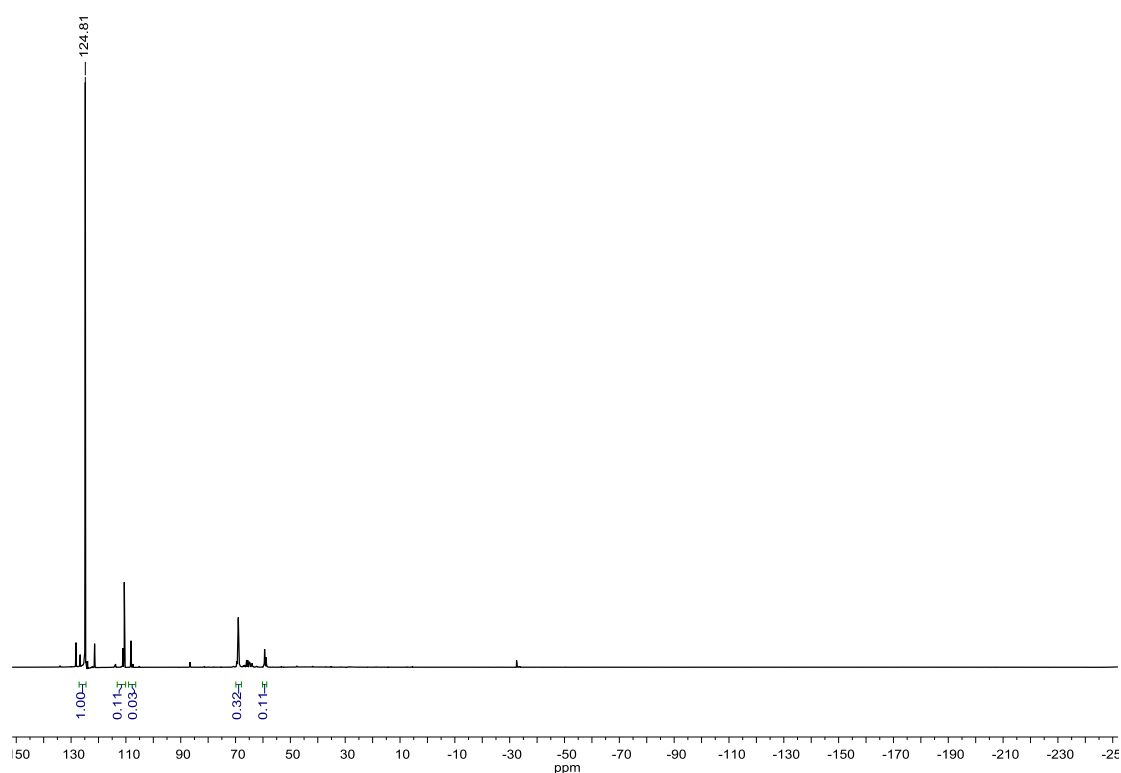


Figura 8.2 Espectro de RMN de ³¹P (121 MHz) de *i*PrPSeCl en CDCl₃.

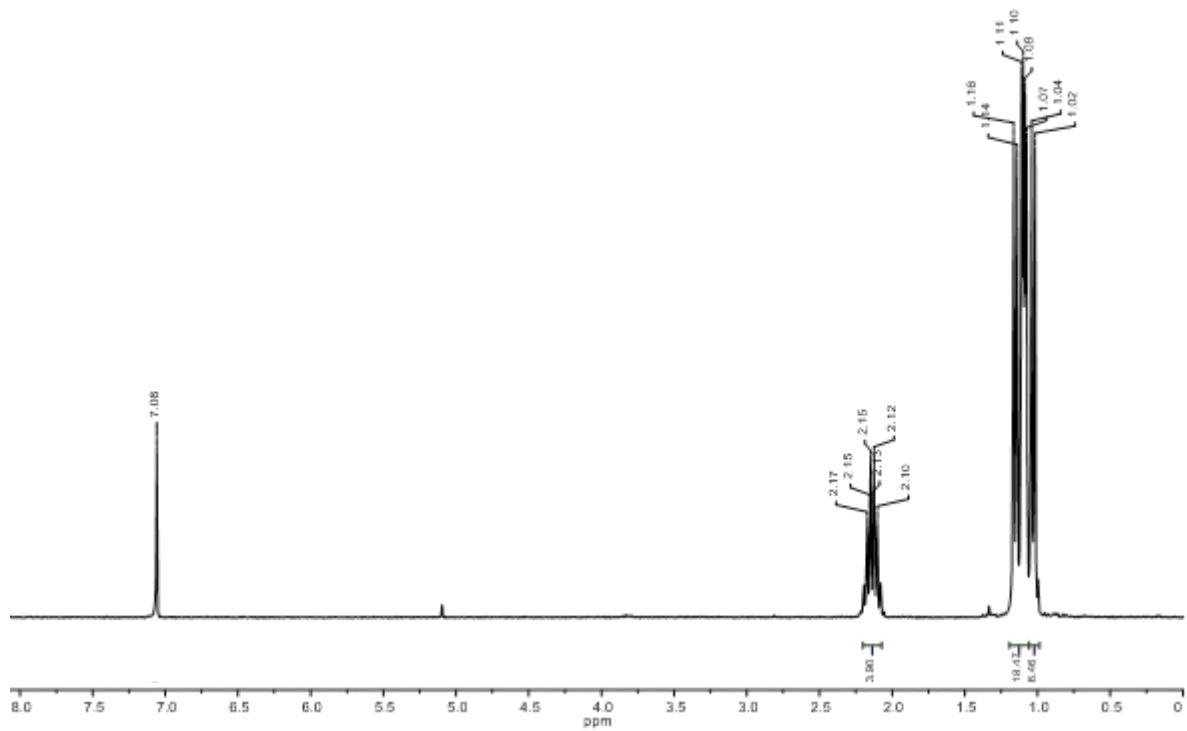


Figura 8.3 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) de bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno en CDCl_3 .

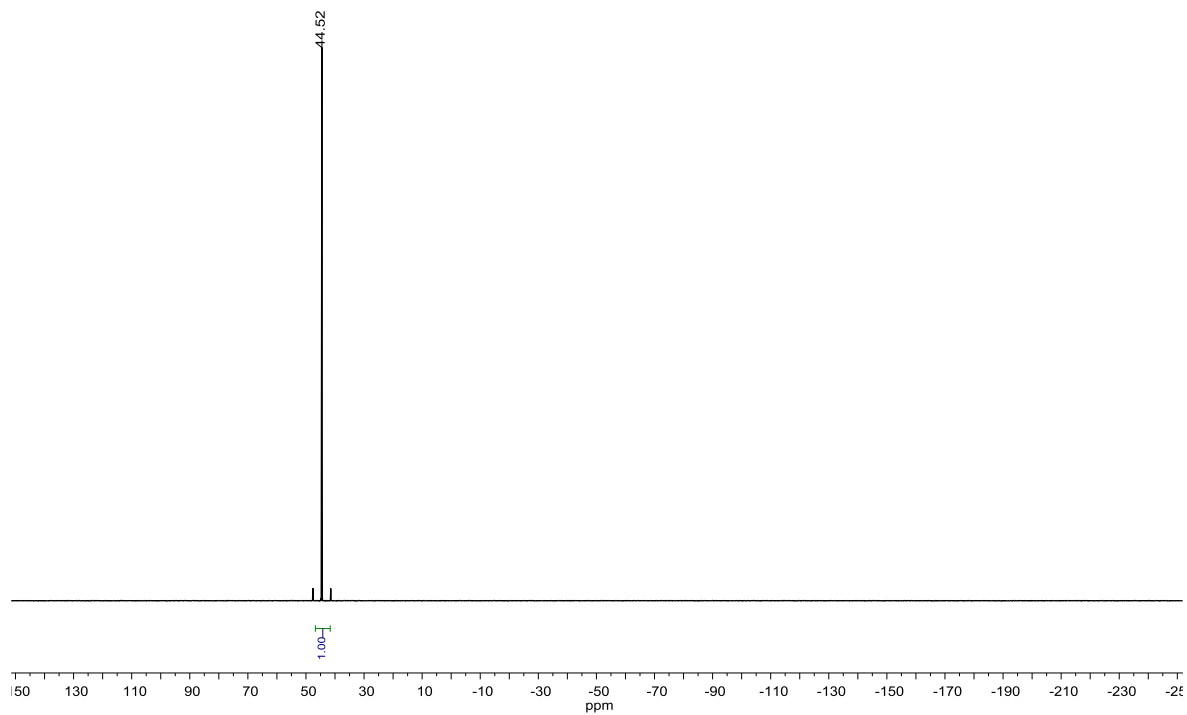


Figura 8.4 Espectro de RMN de ^{31}P (500 MHz) de bis(diisopropilselenofosfinoil)acetileno en CDCl_3 .

Espectros de RMN de los compuestos 3–6 empleados para el cálculo de susceptibilidad magnética por el método Evans.

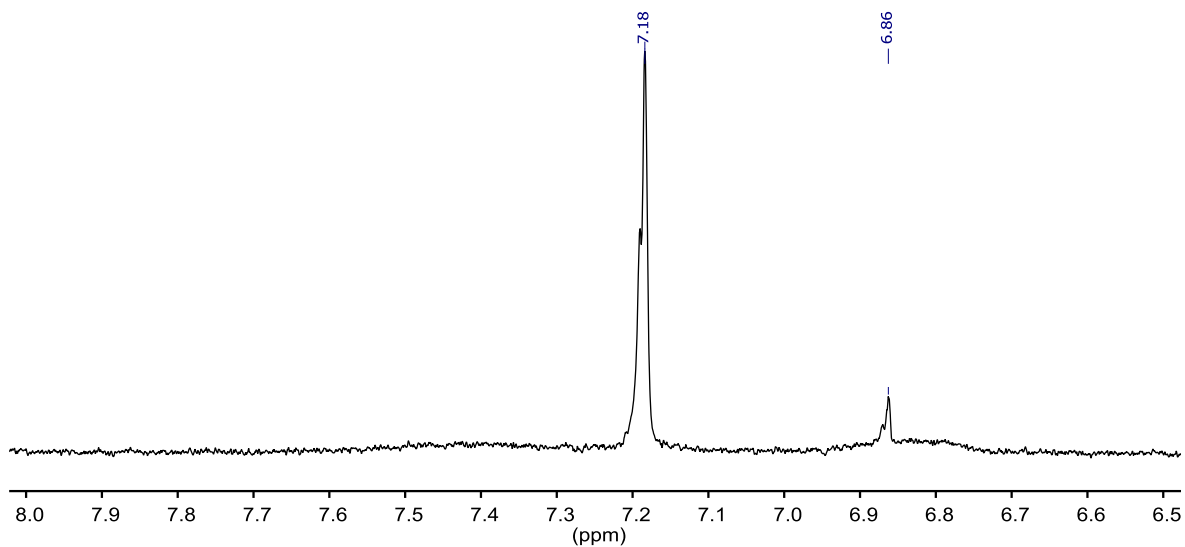


Figura 8.5 Espectro de RMN de ¹H de 300 MHz de **3** en CDCl₃.

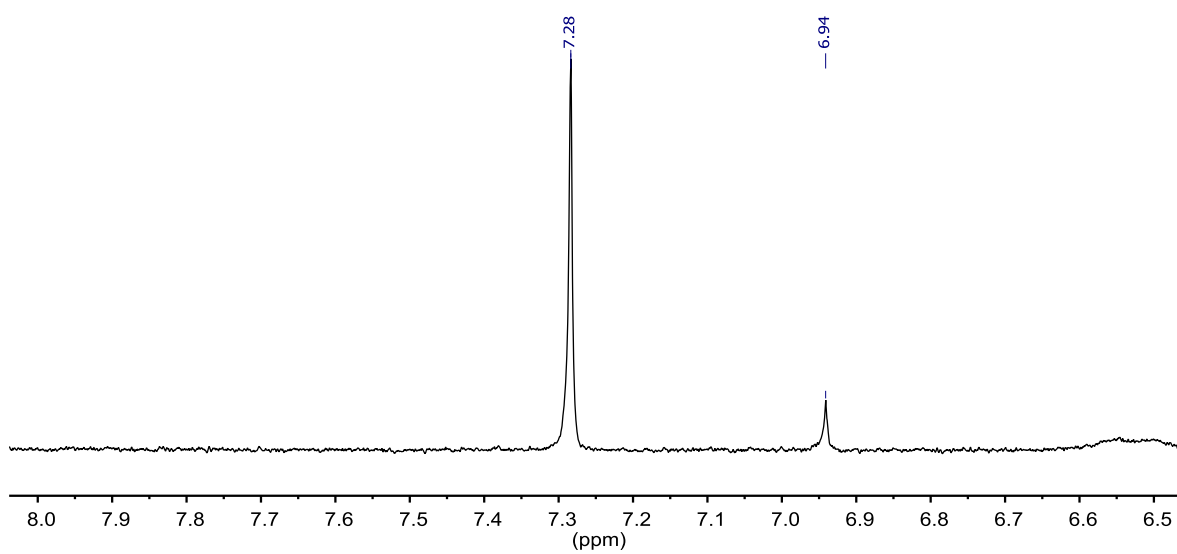


Figura 8.6 Espectro de RMN de ¹H de 300 MHz de **4** en CDCl₃.

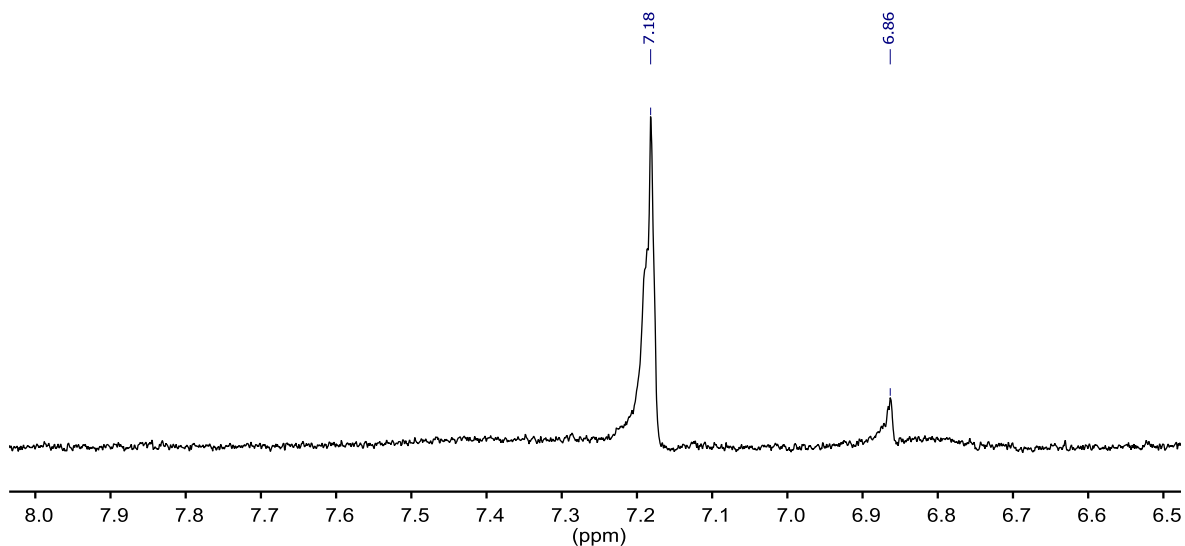


Figura 8.7 Espectro de RMN de ¹H de 300 MHz de **5** en CDCl₃.

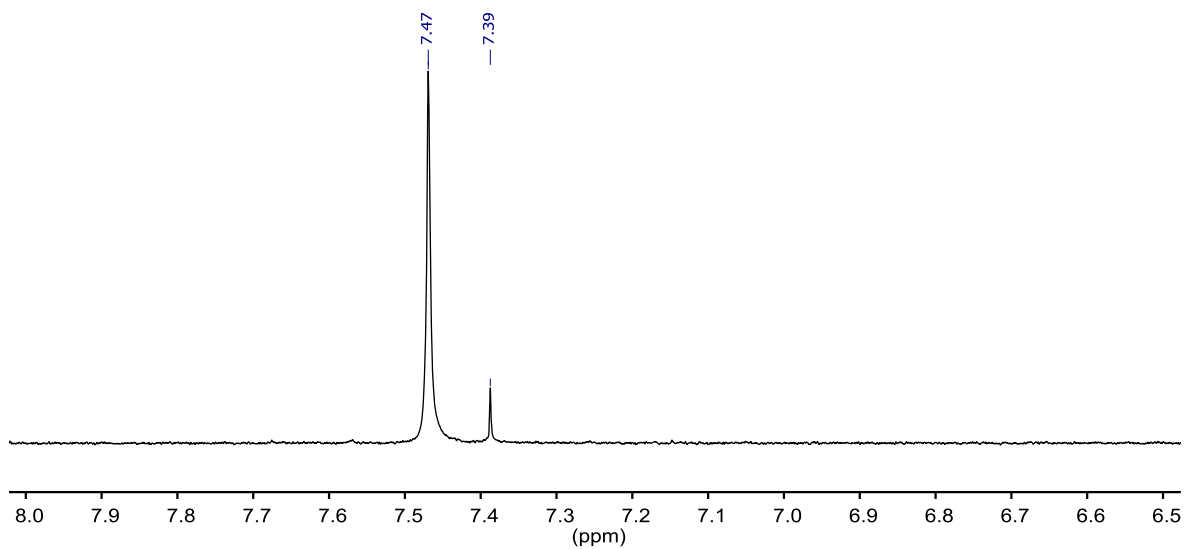


Figura 8.8 Espectro de RMN de ¹H de 300 MHz de **6** en CDCl₃.

8.3. Apéndice C (Voltamperograma cíclicos de compuestos 1, 3, 4 y 8).

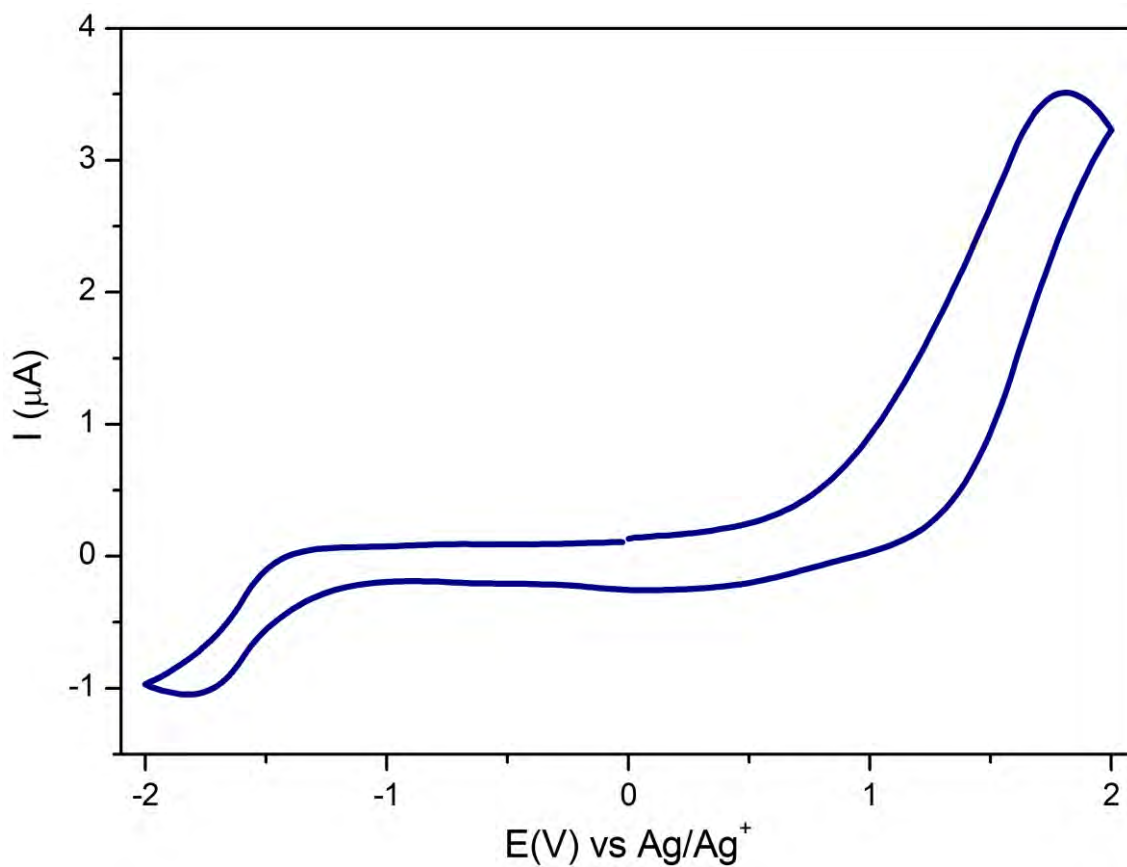


Figura 8.3.1 Voltamperograma cíclico del ligante **1** (1×10^{-3} M) en presencia de TBAP 0.1 M en CH_2Cl_2 obtenido con un electrodo de trabajo de disco de carbón vítreo en sentido positivo a 100 mVs^{-1} .

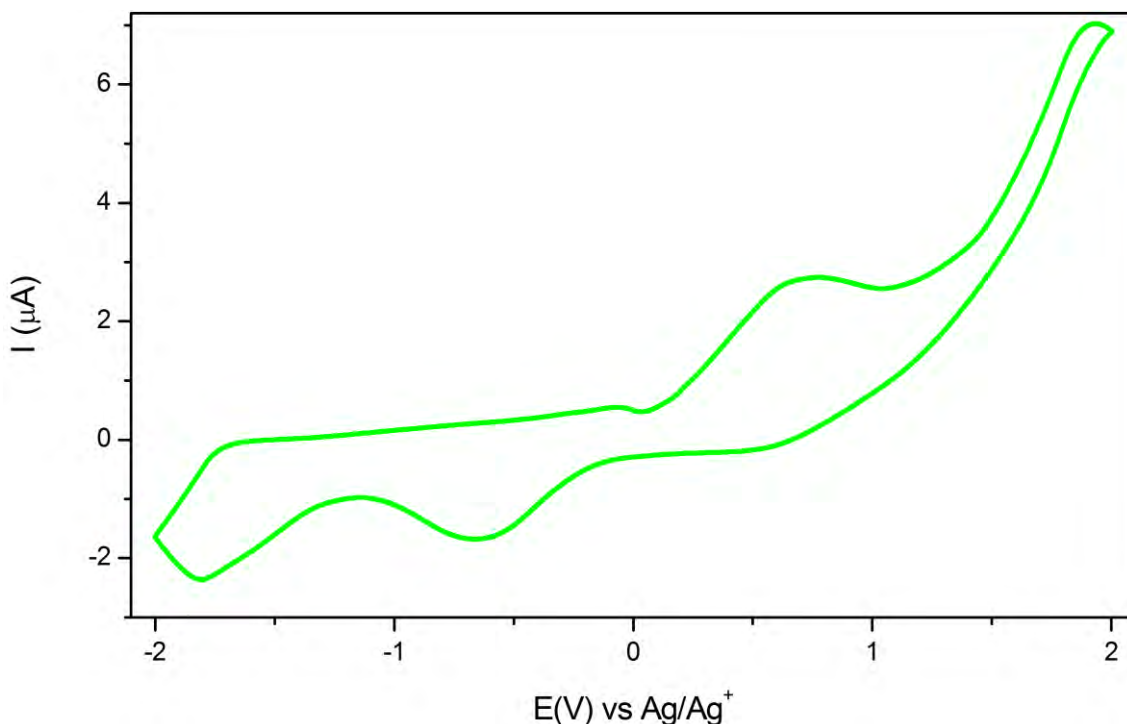


Figura 8.3.2 Voltamperograma cíclico de **3** (1×10^{-3} M) en presencia de TBAP 0.1 M en CH_2Cl_2 obtenido con un electrodo de trabajo de disco de carbón vítreo en sentido positivo a 100 mVs^{-1} .

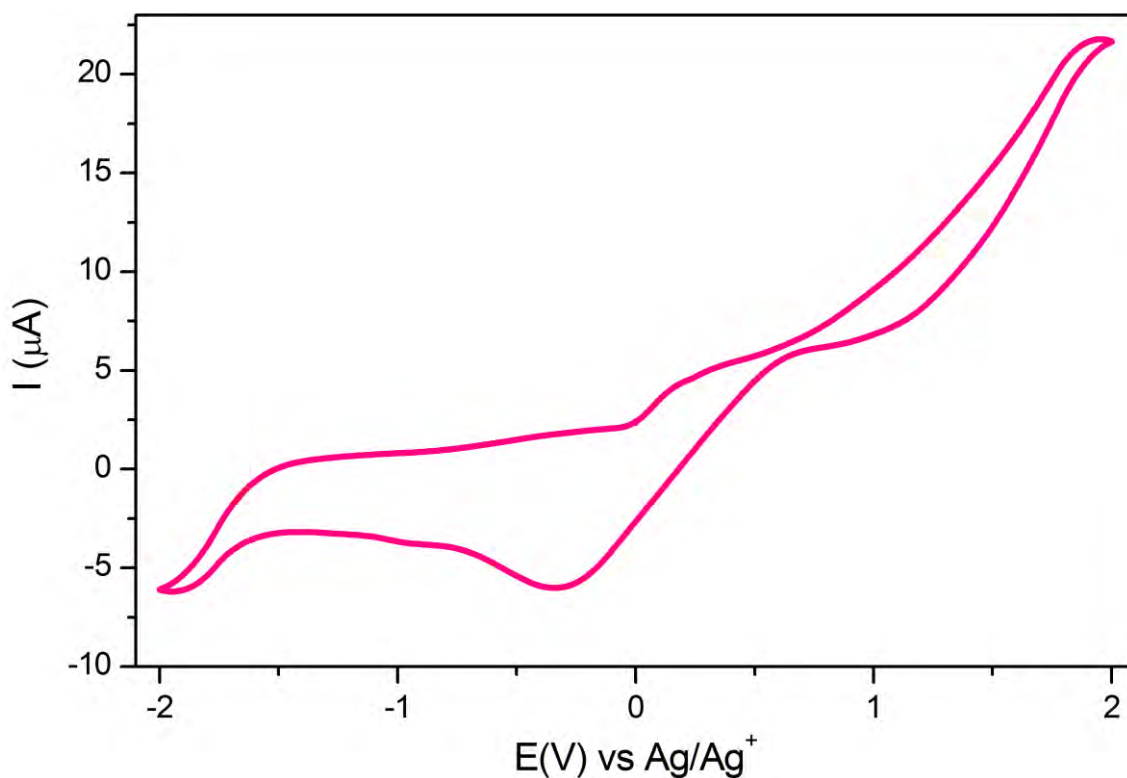


Figura 8.3.3 Voltamperograma cíclico para 1×10^{-3} M de **4** en presencia de TBAP 0.1 M en CH_2Cl_2 obtenido con un electrodo de trabajo de disco de carbón vítreo en sentido positivo a 100 mVs^{-1} .

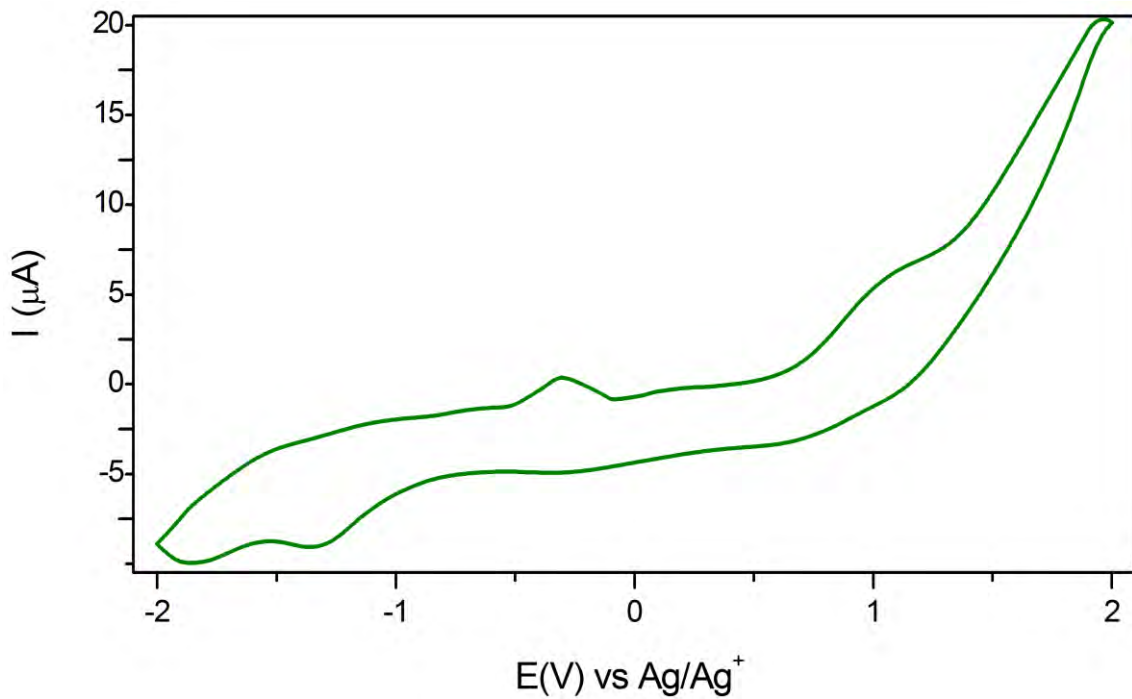


Figura 8.3.4 Voltamperograma cíclico de **8** ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) en presencia de TBAP 0.1 M en CH_2Cl_2 obtenido con un electrodo de trabajo de disco de carbón vítreo en sentido positivo a 100 mVs^{-1} .

9. Bibliografía

- 1 D. Chimie. E. N. Sutirieu, *Polyhedron*, **1998**, 7, 2441–2450.
- 2 S. K. Mandal. H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 248–259.
- 3 A. Kornienko, S. Banerjee, G. A. Kumar, R. E. Riman, T. J. Emge and J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 14008–14014.
- 4 P. Sharma, D. R. Pahls, B. L. Ramirez, C. C. Lu. L. Gagliardi, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 10139–10147.
- 5 S. Kuppuswamy, M. W. Bezpalko, T. M. Powers, M. J. T. Wilding, C. K. Brozek, B. M. Foxman. C. M. Thomas, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1617–1626.
- 6 J. Pastor-Medrano, F. R. Rodríguez-Raya, E. Bernabé-Pablo, D. A. Mireles-Chávez, V. Jancik, D. Martínez-Otero. M. Moya-Cabrera, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 6571–6580.
- 7 Sánchez-Monroy S. Síntesis de 4,5-bis(diisopropiltiofosfinoil)-1,2,3-triazol y estudio de su capacidad coordinativa en la formación de metaloescorpionatos heterobimetálicos. Universidad Autónoma del Estado de México. (2018).
- 8 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 6288–6294.
- 9 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4948–4952.
- 10 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3170–3177.
- 11 S. Trofimenko, *Polyhedron*, **2004**, 23, 197–203.
- 12 A. Otero, J. Fernández-baeza, A. Garcés, L. F. Sánchez-barba, A. Lara-sánchez, J. Martínez-ferrer, M. P. Carrión. A. M. Rodríguez. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 6654–6662.
- 13 G. P. A. Yap, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **2013**, 69, 937–938.
- 14 C. Pettinari, S. Chimiche. U. Camerino, *La Chimica e l'Industria*, **2004**, 10, 94–100.
- 15 K. Fujisawa. G. P. A. Yap, *Acta Cryst.*, **2016**, 72, 766–767.

- 16 K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Angew. Chemie*, **2016**, *55*, 12150–12162.
- 17 S. Trofimenko, *J. Chem. Edu.*, **2005**, *82*, 1715–1720.
- 18 S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 943–980.
- 19 S. Blasco, J. Cano, M. P. Clares, S. García-Granda, A. Doménech, H. R. Jiménez, B. Verdejo, F. Lloret, E. García-España, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11698–11706.
- 20 J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4455–4483.
- 21 G. C. Dismukes, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2909–2926.
- 22 M. Nabika, Y. Seki, T. Miyatake, Y. Ishikawa, K. I. Okamoto, K. Fujisawa, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4335–4337.
- 23 R. R. Reinig, A. Ellern, A. D. Sadow, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 6044–6051.
- 24 I. A. S. Matias, A. P. C. Ribeiro, E. C. B. A. Alegria, A. J. L. Pombeiro, L. M. D. R. S. Martins, *Inorganica Chim. Acta*, **2019**, *489*, 269–274.
- 25 A. P. C. Ribeiro, L. M. D. R. S. Martins, S. A. C. Carabineiro, J. G. Buijnsters, J. L. Figueiredo, A. J. L. Pombeiro, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 1821–1828.
- 26 K. H. Park, K. M. Lee, M. J. Go, S. H. Choi, H. R. Park, Y. Kim, J. Lee, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 8213–8220.
- 27 Y. J. Park, M. Pait, J. Y. Ryu, S. Hwang, S. Lee, K. M. Lee, Y. Kim, J. Lee, *Polyhedron*, **2017**, *137*, 89–96.
- 28 T. F. S. Silva, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes Da Silva, A. R. Fernandes, A. Silva, P. M. Borralho, S. Santos, C. M. P. Rodrigues, A. J. L. Pombeiro, *Dalt. Trans.*, **2012**, *41*, 12888–12897.
- 29 M. Hamid, A. A. Tahir, M. Mazhar, K. C. Molloy, G. Kociok-Köhn, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11*, 1159–1161.
- 30 A. R. Marts, J. C. Kaine, R. R. Baum, V. L. Clayton, J. R. Bennett, L. J. Cordonnier, R. Mccarrick, A. Hasheminasab, L. A. Crandall, C. J. Ziegler, D. L. Tierney, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 618–626

- 31 A. A. Pavlov, J. Nehr Korn, Y. A. Pankratova, M. Ozerov, E. A. Mikhalyova, A. V. Polezhaev, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 8201–8204.
- 32 N. M. Plugis, N. D. Rudd, J. Krzystek, D. C. Swenson, J. Telser, J. A. Larrabee, *J. Inorg. Biochem.*, **2020**, *203*, 110876.
- 33 P. J. Desrochers, J. Telser, S. A. Zvyagin, A. Ozarowski, J. Krzystek, D. A. Vicic, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8930–8941.
- 34 Z. Y. Deng, F. Y. Bai, D. M. Wei, Z. Li, Y. H. Xing, Y. Z. Cao, D. X. Ren, *Transit. Met. Chem.*, **2012**, *37*, 553–561.
- 35 H. Ma, S. Chattopadhyay, J. L. Petersen, M. P. Jensen, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7966–7968.
- 36 C. P. Kruse, T. Deb, A. M. Aboelenen, C. M. Anderson, J. L. Petersen, M. P. Jensen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *16*, 2474–2485.
- 37 J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, **1966**, *66*, 465–500.
- 38 R. M. Charles, T. W. Yokley, N. D. Schley, N. J. Deyonker, T. P. Brewster, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 12635–12645.
- 39 B. Wu, M. J. T. Wilding, S. Kuppaswamy, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 12137–12148.
- 40 J. A. Balanta-Díaz, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, T. J. Morales-Juárez, R. Cea-Olivares, *Polyhedron*, **2013**, *63*, 167–172.
- 41 J. A. Balanta-Díaz, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R. A. Toscano, T. J. Morales-Juárez, R. Cea-Olivares, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **2011**, *637*, 1346–1354.
- 42 M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R. A. Castro, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5167–5171.
- 43 Chavez-Mireles D. Universidad Autónoma del Estado de México. (2018).
- 44 H. Chemistry, *Synthesis (Stuttg.)*, **2011**, *2*, 1057–1067.
- 45 A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Angew. Chemie*, **2000**,

- 39, 3321–3324.
- 46 A. L. Rheingold, L. M. Liabe-Sands, S. Trofimenko, *Inorganica Chim. Acta*, **2002**, 330, 38–43.
- 47 S. Trofimenko, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *Angew. Chemie*, **2003**, 42, 3506–3509.
- 48 J. Pastor-Medrano, V. Jancik, E. Bernabé-Pablo, D. Martínez-Otero, M. Reyes-Lezama, T. J. Morales, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 412, 52–59.
- 49 K. A. Rufanov, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. N. Gourevitch, J. Sundermeyer, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *Polyhedron*, **2001**, 20, 379–385.
- 50 Cotton, F. A., (1999) *Advanced Inorganic Chemistry* 6° Ed. 224–230.
- 51 J. W. Steed J. L. Atwood, (2009) *Supramolecular Chemistry*, 2° Ed.
- 52 F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 400, 2003–2005.
- 53 E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 62.
- 54 D. M. E. van Niekerk, W. J. Gerber, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 455, 140–151.
- 55 Miessler, G. L. (2014) *Inorganic Chemistry*. 5° Ed.
- 56 L. Li, G. J. Clarkson, M. R. Lees, S. E. Howson, S. Y. Tan, S. S. Turner, P. Scott, *Organometallics*, **2015**, 34, 2543–2549.
- 57 M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119–4142.
- 58 B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 21, 2832.
- 59 L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.*, **2007**, 955–964.
- 60 D. F. Shriver, M. A. Drezdson, (1996) *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2°Ed.
- 61 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, **2015**, 71, 3–8.
- 62 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, **2015**, 71, 3–8.

63 G. G. Messmer, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **2002**, 8, 2750–2754.