

Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica



*Autoensamblaje de
metalosupramoléculas de
bases de Schiff*

Memoria para optar al
Grado de Doctor en Química por la
Universidad de Santiago de Compostela

Cristina Portela García
SANTIAGO DE COMPOSTELA, Junio 2013





JESÚS SANMARTÍN MATALOBOS, PROFESOR TITULAR
DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

HACE CONSTAR:

Que el trabajo que se recoge en la memoria titulada *Autoensamblaje de metalosupramoléculas de bases de Schiff* fue realizado, bajo mi dirección, por Doña **Cristina Portela García** en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y que autorizo su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Química por parte de la interesada.

Santiago de Compostela, a 21 de Junio de 2013

Jesús Sanmartín Matalobos

Cristina Portela García





Aos meus pais, irmá e Juan



Si miro años atrás, aún me cuesta entender como he llegado hasta aquí... Y por eso, después de los años, de las sensaciones y vivencias, solo me queda dar las gracias a todas esas personas que han estado o están y que de algún modo han colaborado a que esta tesis se realizara.

En primer lugar, a mi director, *Dr. Jesús Sanmartín Matalobos*, por todas esas incalculables horas de apoyo, dedicación y esfuerzo puestas en este trabajo, tanto en el trabajo de laboratorio como en el de redacción; por enseñarme pacientemente, por mostrarme que la investigación es sentimiento. Gracias *Suso*, por creer en mí, por averiguar mi estado de ánimo sin preguntarme, tan sólo mirándome a la cara, por las conversaciones y las risas, pero sobre todo por hacerme crecer tanto profesional como personalmente en estos años.

A la *Dra. Ana M. García Deibe*, por las resoluciones de las estructuras cristalinas, por los estudios de isomería y por solventar mis dudas con los programas de representación. A la *Dra. Matilde Fondo Busto*, por las correcciones. A las dos gracias, por la sinceridad, el apoyo y la ayuda que he recibido de vuestra parte en esta última etapa, por vuestra forma de ser.

Al *Dr. Manuel R. Bermejo Patiño*, por acogerme en su grupo de investigación y apoyarme.

A la *Dra. Concepción González Bello*, por su colaboración con los estudios teóricos (DFT).

A la *Dra. Isabel García Santos*, por su colaboración en los estudios de UV-vis y Fluorescencia.

Al *Dr. Antonio J. Mota Ávila*, por su colaboración en los estudios teóricos (DFT).

Al *Dr. Antonio Sousa Pedrares*, por tener siempre una solución para mis problemas experimentales, sobre todo en los primeros momentos en los que llegué al Departamento.

A todos los profesores del Departamento, por el buen ambiente.

A *Cristina Viñas* y *Juan Gil*, porque siempre que os necesité estuvisteis ahí; *Cris*, por escuchar música conmigo y solucionarme los engorrosos trámites administrativos y *Juan* por estar dispuesto a prestar ayuda cuando en el laboratorio hacía falta. Ya los "Buenos Días", no serán lo mismo.

A *Ramón, Mencha, Rita, Guillermo, Antonio, Bruno, Celina* y *demás*, por sus análisis y espectros.

A *Andrea, Carolina, Manu, Cheché* y *Pepe*, por esos cafés y conversaciones, no hay nada mejor para empezar el día.

Al *Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA)*, por el uso de la computadora Finis Terrae y al *Departamento de Química-Física de Farmacia*, por el uso del fluorímetro.

A todos mis compañeros y excompañeros de Departamento, por hacer el trabajo más ameno, porque entre risas se trabaja mejor y como no, a *Vero G., Pablo C., Magda C., Brais B.* y *Anxela A.*, por su ayuda, por su

amistad, por soportarme pacientemente durante estos años y sobre todo en estos últimos días.

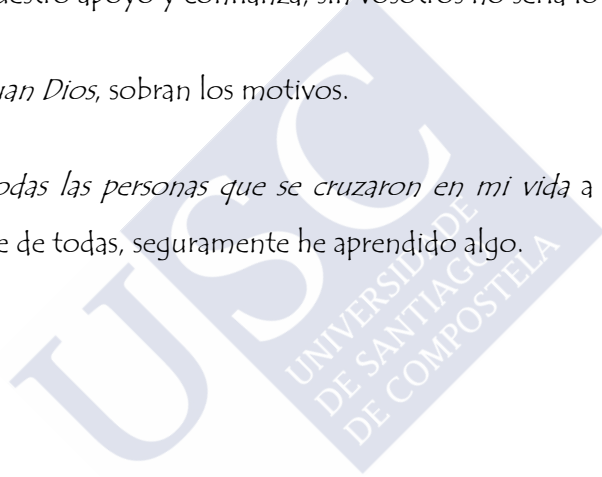
Entre los ajenos a la química, muchas gracias,

A mamá, papá y a mi hermana, por todo y por estar SIEMPRE.

A mis amigos, Bea, Fran, Betinha, Rocío, Darío, Andu, Tita,... que aunque he rozado muchas veces la "locura", gracias a vosotros sigo pisando firme, por vuestro apoyo y confianza, sin vosotros no sería lo que soy.

A Juan Dios, sobran los motivos.

A todas las personas que se cruzaron en mi vida a lo largo de los años, porque de todas, seguramente he aprendido algo.





Índice

0 Resumen	1
1 Introducción	3
1.1 Autoensamblaje	3
1.1.1 Autoensamblaje metal-ligando	8
1.1.1.1 Bases de Schiff flexibles en complejos autoensamblados	11
1.1.1.2 Bases de Schiff N-tosiladas lineales en compuestos autoensamblados	13
1.1.1.2.1 Isomería en bases de Schiff derivadas de 2-(tosilaminometil)anilina	17
1.1.1.2.2 Isomería en complejos de bases de Schiff derivadas de 2-(tosilaminometil)anilina	20
1.1.1.2.3 Influencia del metal sobre la isomería de cadena abierta-cadena cerrada	22
2 Objetivos y plan de trabajo	27
2.1 Objetivos	27
2.2 Plan de trabajo	30
3 Resultados y discusión	33
3.1 Síntesis de ligandos lineales monotópicos	33
3.2 Caracterización de los ligandos	35
3.2.1 Caracterización espectroscópica	36
3.2.2 Estructuras moleculares de los ligandos	41
3.2.2.1 Estructura molecular de $H_2L^1_{TQ}$	42
3.2.2.2 Estructura molecular de $H_2L^2_{BS}$	45
3.2.2.3 Estructura molecular de $H_2L^3_{BS}$	48
3.2.2.4 Estructura molecular de $H_2L^4_{BS}$	50
3.2.2.5 Estructura molecular de $H_2L^6_{BS}$	52
3.2.2.6 Estructura molecular de $H_2L^7_{BS}$	55
3.2.2.7 Estructura molecular de $H_2L^8_{BS}$	57
3.3 Estudio de equilibrios imina-tetrahidroquinazolina	59
3.4 Estudio de propiedades fotoquímicas	67
3.5 Síntesis de los complejos	71

3.6 Caracterización de los complejos	74
3.6.1 Caracterización espectroscópica	75
3.6.1.1 Espectrometría de masas	75
3.6.1.2 Espectrometría de IR	78
3.6.1.3 Espectrometría de RMN	84
3.6.2 Estructuras moleculares de los complejos	100
3.6.2.1 Estructura molecular de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	100
3.6.2.2 Estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2\cdot\text{Me}_2\text{CO}$	103
3.6.2.3 Estructura molecular de $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$	107
3.6.2.4 Estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2\cdot 1,75\text{MeOH}$	110
3.6.2.5 Estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$	114
3.6.2.6 Estructura molecular de	
$2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8_{\text{BS}})_4(\text{HL}^8_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4\cdot 2\text{MeOH}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	117
3.6.2.7 Estructura molecular de $\text{Cd}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2$	127
3.6.2.8 Estructura molecular de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	129
3.6.2.9 Estructura molecular de $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$	131
3.6.2.10 Estructuras moleculares de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2\cdot 4\text{MeOH}$ y	
$\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2\cdot 2\text{HOAc}$	134
3.6.2.11 Estructura molecular de $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$	139
3.6.2.12 Estructura molecular de	
$\text{Ni}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2\cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	142
3.6.2.13 Estructura molecular de	
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{MeOH}$	147
3.6.2.14 Estructura molecular de $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$	150
3.6.2.15 Estructura molecular de	
$\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2\cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{AcOEt}\cdot \text{H}_2\text{O}$	152
3.7 Estudio teórico de isómeros de enlace en complejos dinucleares	156
3.8 Estudio espectroscópico del equilibrio imina-	
tetrahidroquinazolina	161
3.9 Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos	167
3.10 Estudio de las propiedades fotoquímicas	183
3.11 Estudio de procesos oxidativos	188
3.11.1 Oxidación aeróbica de H_2L^1 mediada por Cu^{2+}	188
3.11.2 Oxidación aeróbica de metanol mediada por Cu^{2+} , Co^{2+} y	
Pd^{2+}	191

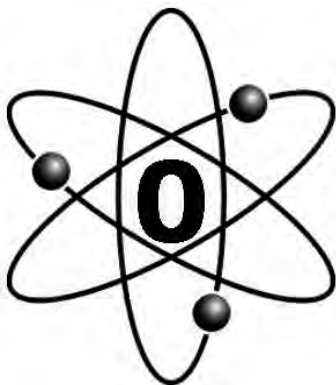
4 Conclusiones	195
5 Metodología	201
5.1 Reactivos y disolventes	201
5.2 Síntesis de ligandos	202
5.2.1 $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$	202
5.2.2 $H_2L^2_{BS}$	204
5.2.3 $H_2L^3_{BS}$	206
5.2.4 $H_2L^4_{BS}$	207
5.2.5 $H_2L^5_{BS}$	208
5.2.6 $H_2L^6_{BS}$	209
5.2.7 $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^7_{TQ}$	211
5.2.8 $H_2L^8_{BS}$	213
5.3 Síntesis de complejos	214
5.3.1 Complejos de paladio	214
5.3.1.1 $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$ y $Pd(HL^1_{BS})_2 \cdot MeOH$	214
5.3.1.2 $Pd_2(L^2_{BS})_2$ y $Pd(HL^2_{BS})_2 \cdot H_2O$	217
5.3.1.3 $Pd_2(L^3_{BS})_2$	218
5.3.1.4 $Pd_2(L^4_{BS})_2$	219
5.3.1.5 $(NH_4)[Pd(L^5_{BS})] \cdot H_2O$	220
5.3.1.6 $Pd_2(L^6_{BS})$	221
5.3.2 Complejos de Cadmio	222
5.3.2.1 $Cd_2(L^1_{BS})_2$	222
5.3.2.2 $Cd(L^2_{BS})$	223
5.3.2.3 $Cd_2(L^4_{BS})_2 \cdot 8H_2O$	225
5.3.2.4 $Cd_2(L^6_{BS})_2 \cdot 4H_2O$	226
5.3.2.5 $Cd_2(L^7_{BS})_2 \cdot 2H_2O$ y $Cd(HL^7)_2$	227
5.3.2.6 $Cd_2(L^8)(HL^8)(ClO_4)(MeOH)_2$, $Cd(HL^8)_2 \cdot H_2O$, $2[Cd_{10}(L^8)_4(HL^8)_6(ClO_4)_2(CO_3)](ClO_4)_4 \cdot 2MeOH \cdot 11H_2O$ y $Cd_2(L^8)(HL^8)(OH)$	229
5.3.3 Complejos de zinc	232
5.3.3.1 $Zn_2(L^1_{BS})_2 \cdot 2MeOH$ y $Zn(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2H_2O$	232
5.3.3.2 $Zn(L^2_{BS}) \cdot 2H_2O$	234
5.3.3.3 $Zn_2(L^4_{BS})_2$	236
5.3.3.4 $Zn_2(L^5_{BS})_2 \cdot 10H_2O$	237
5.3.3.5 $Zn(L^6_{BS}) \cdot 2H_2O$	238

5.3.3.6 $Zn_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$ y $Zn_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(OH)$	239
5.3.4 Complejos de cobalto	240
5.3.4.1 $Co_2(L^1_{BS})_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ y $Co(HL^1_{TQ})_2 \cdot H_2O$	240
5.3.4.2 $Co_2(L^2_{BS})_2(H_2O)_4$	242
5.3.4.3 $Co_2(L^4_{BS})_2(H_2O)_4$	242
5.3.4.4 $Co_2(L^5_{BS})_2(H_2O)_4$	243
5.3.4.5 $Co(HL^6_{BS})(L^6_{BS})$ y $Co(HL^6_{BS})(L^6_{BS})(H_2O)$	244
5.3.4.6 $Co_2(L^8_{BS})(HL^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$	245
5.3.5 Complejos de níquel	246
5.3.5.1 $Ni(L^1_{BS}) \cdot MeOH$ y $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$	246
5.3.5.2 $Ni_2(L^2_{BS})_2(H_2O)_4$ y $Ni(HL^2_{BS})_2$	248
5.3.5.3 $Ni_2(L^3_{BS})_2(H_2O)_4$	249
5.3.5.4 $Ni_2(L^4_{BS})_2(H_2O)_4$	250
5.3.5.5 $Ni_2(L^5_{BS})_2(H_2O)_4$	252
5.3.5.6 $Ni(HL^6_{BS})_2(H_2O)_2$	252
5.3.5.7 $Ni_2(L^7_{BS})_2(H_2O)_4$	253
5.3.5.8 $Ni_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$, $Ni(HL^8_{BS})_2 \cdot [Ni(H_2L^8_{BS})_2](ClO_4)_2$ y $Ni(HL^8_{BS})_2 \cdot H_2O$	254
5.3.6 Complejos de cobre	256
5.3.6.1 $Cu_2(L^1_{BS})_2$ y $[Cu_2(L^1_A)(L^1_Q)(MeOH)] \cdot 2MeOH$	256
5.3.6.2 $Cu_2(L^2_{BS})_2(MeOH)_2$ y $Cu(HL^2_{BS})_2$	256
5.3.6.3 $Cu(L^3_{BS}) \cdot H_2O$	257
5.3.6.4 $Cu(L^4_{BS}) \cdot H_2O$	258
5.3.6.5 $Cu(L^5_{BS}) \cdot H_2O$	260
5.3.6.6 $Cu(HL^6_{BS})_2$	260
5.3.6.7 $Cu(HL^7_{BS})_2$	261
5.3.6.8 $Cu_2(L^8_{BS})(HL^8_{BS})(ClO_4)(H_2O)_2$ y $Cu(HL^8_{BS})_2 \cdot [Cu(H_2L^8_{BS})_2](ClO_4)_2 \cdot MeCO_2Et \cdot H_2O$	262
5.4 Técnicas de caracterización	263
5.4.1 Estudios de difracción de rayos X	264
5.4.1.1 Ligandos	264
5.4.1.2 Complejos de paladio	266
5.4.1.3 Complejos de cadmio	268
5.4.1.4 Complejo de zinc	269

5.4.1.5 Complejo de cobalto	271
5.4.1.6 Complejos de níquel	272
5.4.1.7 Complejos de cobre	274
5.4.2 Estudios teóricos (DFT)	276
6 Bibliografía	279
7 Artículos científicos y comunicaciones en congresos	297







Resumen

La tesis doctoral titulada “*Autoensamblaje de metalosupramoléculas de bases de Schiff*” es un trabajo de investigación que gira en torno a la obtención de compuestos metálicos, mayoritariamente dinucleares, mediante la asociación espontánea de ligandos tridentados e iones metálicos, a través de interacciones reversibles no covalentes de diferente fortaleza (enlace de coordinación, enlace de hidrógeno, interacciones π - π y C-H \cdots π).

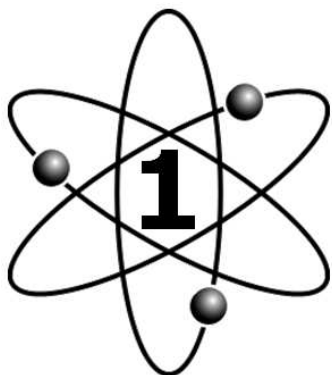
Ejemplos destacados de metalosupramoléculas obtenidas en este trabajo, los constituyen una cápsula decanuclear con estructura geométrica de antiprisma pentagonal $\text{Cd}_{10}\text{O}_{10}$ que contiene un ligando carbonato hospedado; y dos heli-catos dinucleares de cobre y níquel, jerárquicamente autoensamblados a través de enlaces de coordinación primero, enlace de hidrógeno después, y finalmente apilamiento π - π .

Además, esta investigación ha hecho aflorar el papel que el ión metálico juega en el equilibrio tautomérico anillo-cadena que siete de los ligandos empleados experimentan; y la sensibilidad del metanol y de las formas tautoméricas de uno de estos ligandos, a la

0. Resumen

oxidación aeróbica mediada por los iones metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} y Pd^{2+} . Concretamente, este trabajo ha revelado que con una adecuada selección del metal y del ligando es posible controlar el equilibrio anillo-cadena; y que la oxidación aeróbica mediada por Cu^{2+} hace posible la formación de una quinazolina a partir de una tetrahydroquinazolina y de formaldehído a partir de metanol.





Introducción

1.1 Autoensamblaje

Autoensamblaje, en su sentido más general, significa asociación espontánea de dos o más moléculas o iones para crear una especie más grande, unida a través de la formación de interacciones reversibles (generalmente de carácter supramolecular). En La fig. 1. 1 se muestra el autoensamblaje, mediante interacciones no covalentes de diferente fortaleza, de dos ligandos tridentados y un ión metálico. En su sentido más estricto, el término autoensamblaje puede aplicarse sólo a sistemas en los que el proceso de ensamblaje es cinéticamente rápido, así como completamente reversible y reproducible.¹

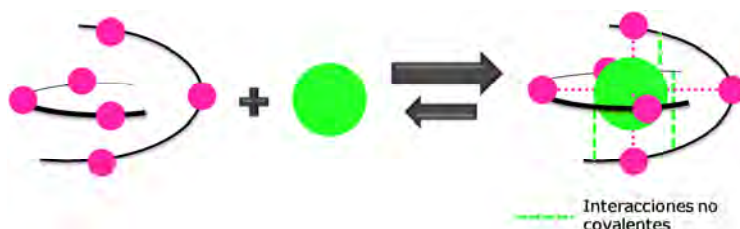


Fig. 1. 1. Proceso de autoensamblaje de dos ligandos y un ión metálico.

1.1. Autoensamblaje

Los procesos de autoensamblaje están indisolublemente unidos a la idea del reconocimiento molecular. El reconocimiento entre las unidades conduce y dirige la construcción de la supramolécula, algo que, mediante el principio de llave-cerradura, ilustra la fig. 1.2. Los procesos de autoensamblaje, habida cuenta de las contribuciones entálpicas (favorables) y entrópicas (desfavorables), dan lugar selectivamente los compuestos termodinámicamente más estables.

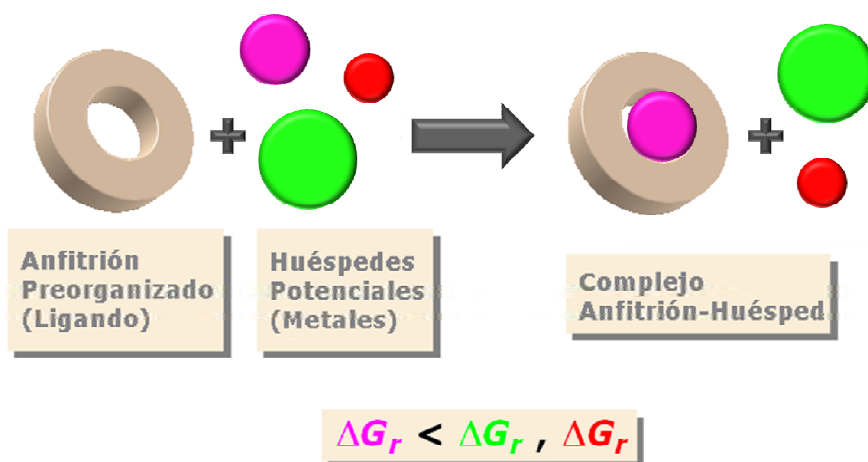


Fig. 1.2. Reconocimiento molecular: Principio de llave-cerradura.

La vía supramolecular es una ruta de obtención de compuestos con arquitecturas moleculares complejas, a partir de unidades sencillas bien definidas, lo que permite codificar las propiedades de una molécula o material, tal como ocurre en muchos sistemas biológicos. Así, el paso de moléculas (unidades sencillas) a supramoléculas oligoméricas induce un aumento de complejidad,² que da lugar a la formación espontánea de una serie de especies nuevas y fascinantes, tales como cubos,³⁻⁶ cuadrados,⁷⁻¹⁰ helicatos lineales y circulares,¹¹⁻¹³ cajas,^{14,15} rejillas,^{16,17} catenanos,^{18,19} rotaxanos,²⁰⁻²² cápsulas,^{15,23,24} etc. La fig. 1.3 muestra dos ejemplos representativos de un cuadrado $[\text{Pd}_4(\text{en})_4(4,4'\text{-bipy})_4]^{8+}$ y de una cápsula $[\text{Pd}_6(\text{en})_6(\text{tri})_4(\text{adam})_3]^{9+}$.

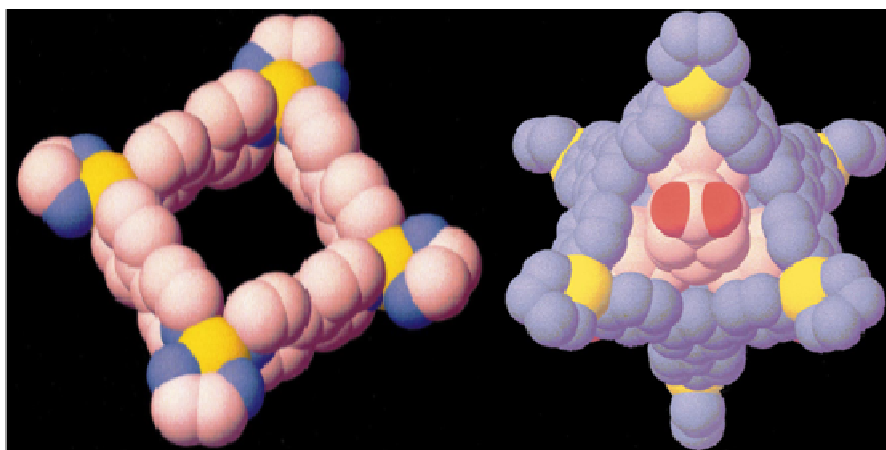


Fig. 1.3. Ejemplos de un cuadrado molecular (izquierda) y de una cápsula (derecha).

Actualmente, los materiales supramoleculares híbridos inorgánicos-orgánicos se construyen básicamente sobre dos filosofías principales. En una de ellas, se hace uso de enlaces covalentes dativos metal-ligando. Así, en general, mediante el uso de enlaces metal-ligando, los complejos de metales de transición pueden ser ensamblados en polímeros de coordinación, polígonos, poliedros, cápsulas, etc. Frecuentemente, en esta primera aproximación se utilizan unidades moleculares que pueden unirse a través de ligandos puente, extendiendo de esta forma la unidad básica en el espacio. En esta ruta programada, la unidad básica se repite, generando habitualmente supramoléculas simétricas.²⁵⁻³² La fig. 1.4 (izquierda) muestra una cápsula, conteniendo un ligando nitrato, en la que uno de los tres tipos de ligandos usados en su construcción actúa como puente entre los iones metálicos uniendo tres unidades $\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\text{ant})$. Dentro de esta estrategia, no se debe despreciar el número y variedad de arquitecturas moleculares obtenidas mediante lo que se ha dado en llamar autoensamblaje por serendipia,³³ que ha llevado a la obtención de complejos polinucleares de fascinantes estructuras y sorprendentes propiedades.

1.1. Autoensamblaje

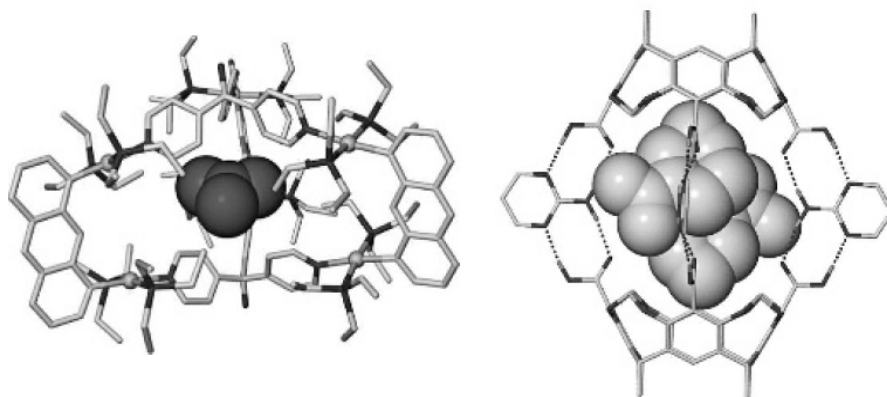


Fig. 1.4. Ejemplo de una cápsula metal-ligando (izquierda) y de cápsula H-enlazada (derecha).

La otra ruta hace uso deliberado de fuerzas intermoleculares más débiles para organizar los compuestos metálicos en una gran variedad de arquitecturas supramoleculares.^{25,34-39} Evidentemente, el uso de fuerzas intermoleculares débiles implica el diseño de ligandos orgánicos que puedan provocar dichas interacciones en una dirección concreta. Los enlaces de hidrógeno son por naturaleza muy direccionales y por consiguiente ofrecen un cierto grado de pronosticabilidad que ha de tenerse en cuenta durante el diseño de sistemas para autoensamblaje. Cuando se usan dos o más componentes para ensamblar una cápsula, es frecuente que una de las especies contenga grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno por donación y que el otro contenga átomos aceptores, lo que presenta una analogía con sistemas metal-ligando (en los que el ligando es un donador de electrones y el metal un aceptor). La fig. 1.4 (derecha), sin embargo, muestra un sistema que incorpora a los grupos dador y aceptor en ambos componentes, habiendo pares dador/aceptor $\text{NH}\cdots\text{O}$ y $\text{OH}\cdots\text{N}$ (de ácido carboxílico y 2-aminopirimidina) colocados de una manera altamente complementaria. La cavidad dentro de este recipiente puede incorporar dos moléculas del nitrobenceno.

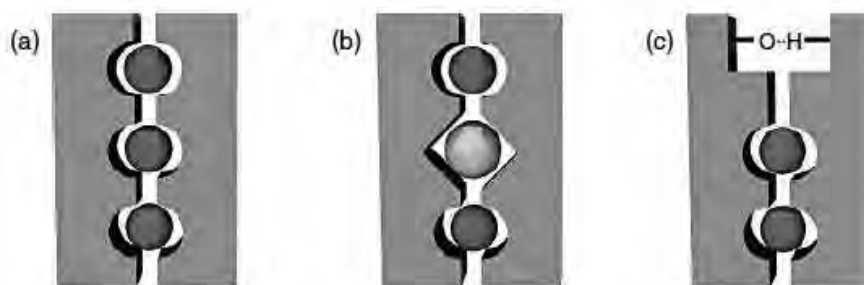


Fig. 1.5. (a) Interacción de ensamblaje única, usando un tipo específico de interacción metal-ligando; (b) interacción de ensamblaje múltiple unimediada, usando dos interacciones diferentes metal-ligando; (c) interacción de ensamblaje múltiple multimediada, usando interacciones metal-ligando y enlace de hidrógeno.

En sistemas autoensamblados es común presentar más de un tipo de interacción (Fig. 1.5). Por ejemplo, se forman ensamblajes a menudo basados en interacciones metal-ligando que se apoyan en enlaces de hidrógeno (Fig. 1.5 c). En tales casos, el sistema actúa para optimizar el producto formando aquellas estructuras que tienen la energía libre global más baja. Este proceso está dominado por las interacciones que más contribuyen a la estabilización en una jerarquía descendiente. La tabla 1.1 muestra los intervalos en los que se encuentra la fuerza de las interacciones no covalentes más importantes.

Tabla 1.1. Interacciones no covalentes.

Interacción	Fuerza ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Ejemplo
Ión - ión	200 - 300	$\text{N}(\text{Bu})_4\text{Cl}$
Ión - dipolo	50 - 200	NaCl en agua
Dipolo - dipolo	5 - 50	CH_3COCH_3
Enlace de hidrógeno	4 - 120	H_2O , CH_3OH
$\pi - \pi$	0 - 50	C_6H_6 , grafito
Van der Waals	< 5 (depende del área)	Argón con HCl

El uso de interacciones diferentes con diferentes fuerzas permite dotar al sistema de una serie de instrucciones que determinen el orden del ensamblaje, con las interacciones que ofrecen la mayor estabilidad termodinámica teniendo prioridad en el proceso. Por ejemplo, los complejos discretos metal-ligando pueden

1.1. Autoensamblaje

formarse inicialmente y luego combinarse en una arquitectura más compleja vía enlace de hidrógeno.

1.1.1 Autoensamblaje metal-ligando

Los enlaces de coordinación son interacciones más fuertes y dirigibles que los enlaces hidrógeno o las fuerzas de van der Waals. Por lo tanto, el enlace metal-ligando permite obtener más fácilmente estructuras autoensambladas predecibles y que sean estables, comparadas con las basadas en interacciones más débiles. Así, el conocimiento de los principios básicos de la *Química de Coordinación* es fundamental para el desarrollo de metalosupramoléculas basadas en interacciones metal-ligando.

En términos de *Química de Coordinación*, la elección juiciosa de centros metálicos y el adecuado diseño de ligandos pueden conducir a la formación de arquitecturas autoensambladas, algunas en la dimensión de los nanómetros. Los ligandos utilizados deben poseer diversos átomos dadores que posibiliten el reconocimiento y la unión a los centros metálicos. Los iones de metales de transición de los últimos grupos se encuentran entre los más utilizados en la construcción de compuestos de coordinación autoensamblados. Entre sus características más notables se encuentran las siguientes:

- i) Número de coordinación variable.
- ii) Geometrías bien definidas (dependientes del tamaño, carga y estructura electrónica) y predecibles, lo que facilita la unión con el ligando en una disposición determinada.
- iii) Diferente afinidad por un tipo u otro de ligando.
- iv) Propiedades específicas de tipo electrónico, magnético, etc, que condicionan las posibles propiedades del producto final.

La labilidad es crítica para el autoensamblaje, puesto que la formación reversible de enlaces permite que el sistema alcance la formación del producto termodinámicamente más estable. La naturaleza reversible de los enlaces dativos da lugar a especies controladas cinéticamente camino del producto final favorecido termodinámicamente, por esto la elección del ión metálico al causar efecto sobre la fortaleza del enlace dativo influencia tanto la estabilidad del producto final como las condiciones de reacción necesarias para generarlo eficientemente.⁴⁰ El ión Ni^{2+} , por su posición privilegiada en la serie de Irving-Williams,⁴¹ es una buena elección con el fin de obtener complejos octaédricos estables, mientras que el ión Pd^{2+} ha sido extensamente usado para obtener complejos plano-cuadrados.⁴² Los iones metálicos con geometrías de coordinación plano cuadradas son inherentemente ventajosos con respecto a la formación de estructuras discretas,⁴³⁻⁴⁶ particularmente con respecto al reconocimiento molecular.⁴⁷ No es sorprendente, entonces, que iones metálicos de transición como Pd^{2+} y Pt^{2+} , predispuestos a formar complejos plano cuadrados, se encuentre entre los más profusamente investigados en relación con ensamblajes dirigidos por iones metálicos. Esto, combinado con el conocimiento de las propiedades físicas del ión metálico, permite obtener estructuras con la funcionalidad deseada. Así, los iones metálicos pueden ser elegidos por sus propiedades electrónicas. Por ejemplo, mientras que los iones paramagnéticos pueden llevar a la obtención de compuestos con propiedades magnéticas únicas, los iones diamagnéticos pueden conducir a sus complejos a presentar interesantes propiedades fotoquímicas.

Sin embargo, más allá de la estereoquímica del ión metálico y de sus propiedades, el diseño programado de ligandos polidentados potencialmente polinucleantes, puede determinar la estructura de la metalosupramolécula. Así, la flexibilidad del ligando puede predefinir

1.1. Autoensamblaje

la nuclearidad del compuesto, algo que perfectamente ilustran los complejos $M_4L^A_4$ y ML^B representados en la fig. 1.6.^{48,49} La única diferencia entre L^A y L^B es la presencia de un grupo metileno adicional en cada brazo de L^B , lo que le confiere una mayor flexibilidad que lleva a la obtención de una especie mononuclear, mientras que con L^A , más rígido, se obtiene un complejo tetranuclear.

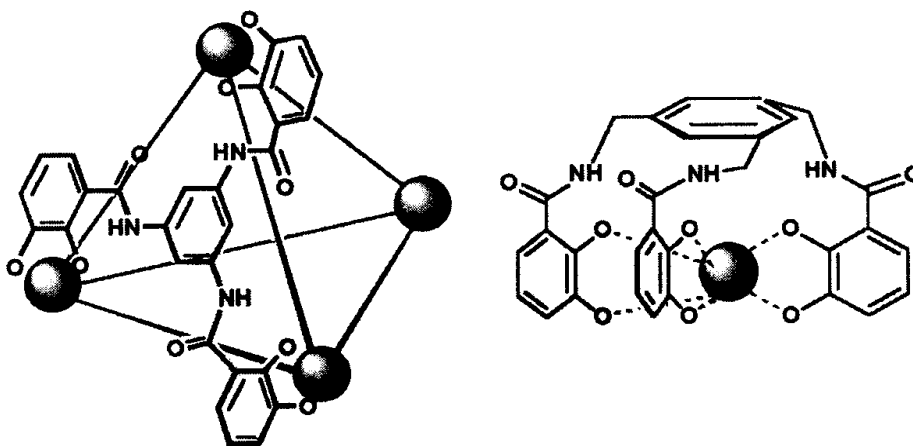


Fig. 1.6. Estructura de $M_4L^A_4$ (izquierda) y ML^B (derecha).

Las iminas, más comúnmente conocidas por bases de Schiff, en honor al primer investigador (H. Schiff⁵⁰) que las utilizó como ligandos N-dadores, son compuestos orgánicos que se caracterizan por contener el grupo imino $C=N$. Las bases de Schiff son sistemas muy atractivos porque fácilmente pueden sufrir reacciones reversibles bajo ciertas condiciones, lo que las faculta para la obtención de compuestos autoensamblados. Por ejemplo, pueden sufrir reacciones de isomerización $E-Z$, de tautomerización, de hidrólisis, de transaminación, adiciones nucleófilas, reacciones aza Diels-Alder, etc. El uso de bases de Schiff como ligandos en la síntesis de compuestos metálicos presenta dos valoradas ventajas:

- i) Su obtención consiste en una simple condensación, en una única etapa, de un aldehído y una amina primaria. Esto

contrasta con complejos procesos de obtención de ligandos⁵¹ que requieren muchas reacciones químicas reiterativas.⁵²

ii) Son muchos los complejos de bases de Schiff que presentan numerosas y variadas aplicaciones como por ejemplo, agentes bactericidas,^{53,54} fungicidas,^{52,55} antivirales,^{51,56,57} antineoplásicos,⁵⁸ pesticidas,⁵⁹ catalizadores heterogéneos y homogéneos en la oxidación y polimerización de compuestos orgánicos,⁶⁰⁻⁶³ absorción y transporte de oxígeno,⁶⁴ análisis químicos,⁶⁵ etc.

1.1.1.1 Bases de Schiff flexibles en complejos autoensamblados

Entre las bases de Schiff adecuadas para la obtención de compuestos dinucleares autoensamblados mediante interacción metal-ligando se encuentran aquellas que, por su flexibilidad, pueden actuar como ditópicas, al presentar dos dominios enlazantes separados. La fig. 1.7 muestra la estructura de dos bishelicatos con ligandos N-tosilados actuando como N,N-dadores bisbidentados.^{66,67}

Se ha demostrado que la presencia de grupo tosilo en el ligando juega un importante papel en la emisión de fluorescencia mediante la transferencia intramolecular de un protón⁶⁸⁻⁷² por lo que bases de Schiff N-tosiladas podrían constituir una buena elección para favorecer la formación de estructuras autoensambladas discretas luminiscentes. Un ejemplo en el que se puede apreciar la estructura de un complejo dinuclear fluorescente de doble hélice⁶⁷ se muestra en la fig. 1.7 (abajo).

1.1. Autoensamblaje

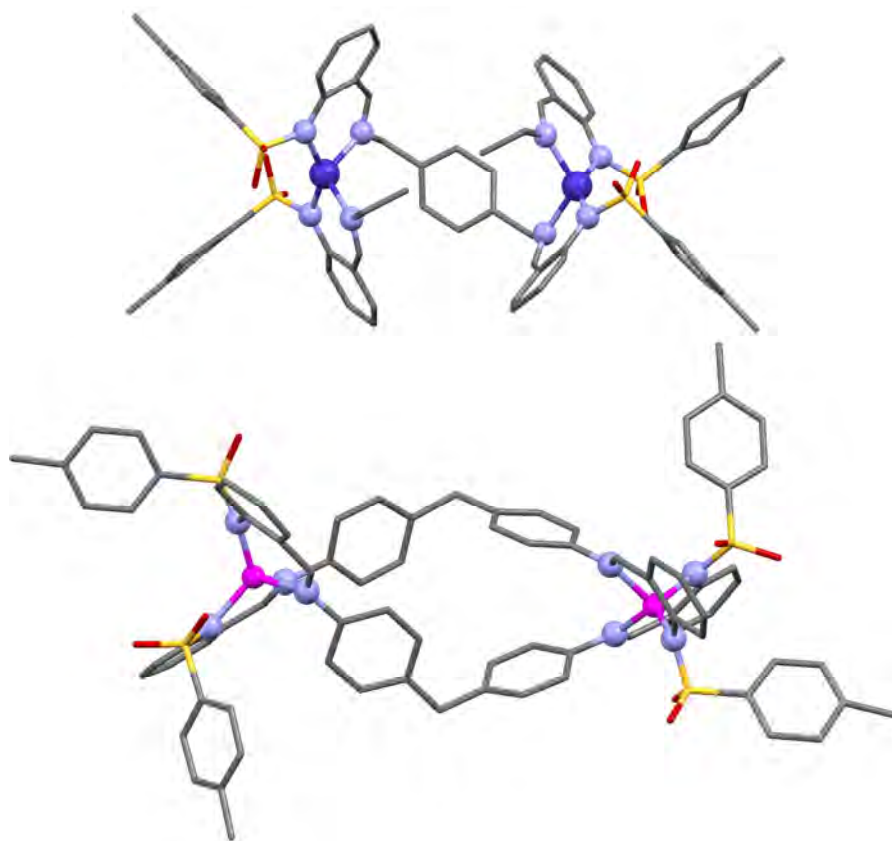


Fig. 1.7. Estructura de dos bishelicatos: Co_2L_2^f (arriba), y Zn_2L_2^g (abajo).

Las bases de Schiff flexibles portadoras de átomos de $\text{O}_{\text{fenólicos}}$, al actuar estos como puentes entre dos o más centros metálicos, permiten la formación de compuestos metálicos polinucleares autoensamblados, algunos de ellos con destacadas propiedades fotoquímicas y otros con interesantes propiedades magnéticas.⁷³⁻⁸⁰ Además, la presencia de un $\text{N}_{\text{imínico}}$ junto con un $\text{O}_{\text{fenólico}}$ (en el dominio enlazante del ligando) hace compatibles a estas bases de Schiff con la gran mayoría de los metales de los períodos 3 y 4 de la tabla periódica. La fig. 1.8 muestra dos destacados ejemplos de complejos en los que un ligando N,O-dador potencialmente hexadentado actuando como di- y tritópico es responsable del ensamblaje, de un

complejo trinuclear y de otro octanuclear, mediante puentes μ -fenoxo.⁸¹⁻⁸³

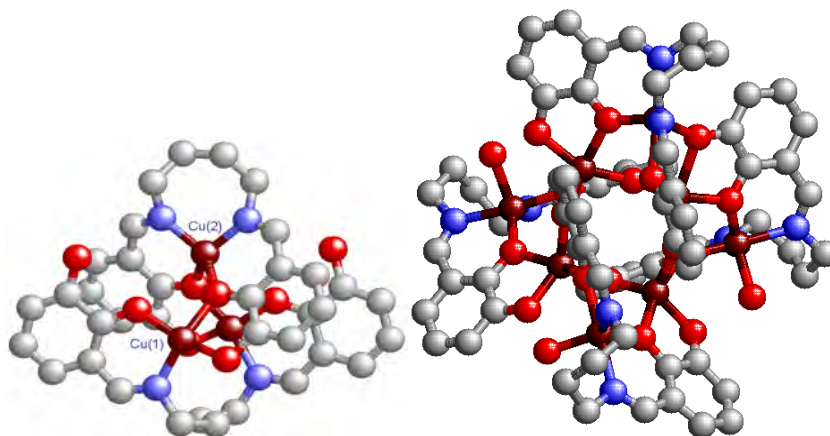


Fig. 1.8. Bishelicato trinuclear Cu₃L₂, y caja octanuclear Zn₈L₄(H₂O)₃ con un ligando flexible N,O-dador potencialmente hexadentado.

1.1.1.2 Bases de Schiff N-tosiladas lineales en compuestos autoensamblados

Un estudio bibliográfico⁸⁴⁻⁸⁸ ha puesto de manifiesto que bases de Schiff lineales y monotópicas actuando como N,N,S-, O,N,N-, N,N,O- y N,N,N-dadoras son adecuadas para la obtención de compuestos M₂L₂. La fig. 1.9 muestra una serie de ligandos derivados de la condensación de 2-(tosilamino)anilina con diferentes aldehídos.

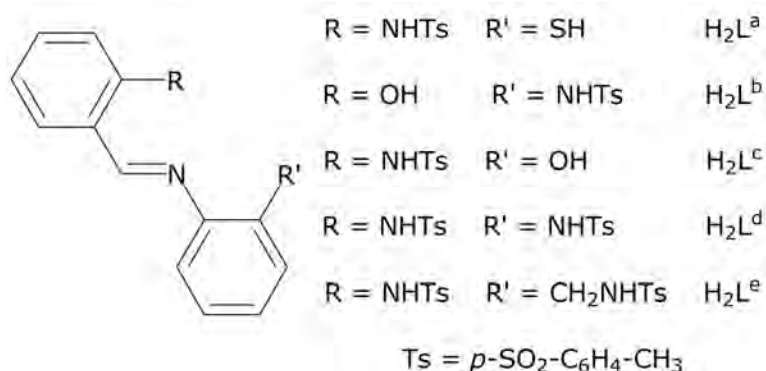


Fig. 1.9. Esquema de algunas bases de Schiff lineales, monotópicas y tridentadas empleadas en la obtención de complejos M₂L₂.

1.1. Autoensamblaje

Esta estrategia, comúnmente usada en la obtención de estructuras polinucleares autoensambladas³³, explota, por una parte, la imposibilidad de que los ligandos por si mismos puedan alcanzar un índice de coordinación 4 en el entorno de un único metal, y por otra parte, su capacidad para establecer puentes M-S-M, M-N-M o M-O-M entre dos centros metálicos. Así, se ha descrito que H_2L^a actuando como N,N,S-dador, ha dado lugar a $Cu_2(L^a)_2$, representado en la fig. 1.10, un complejo con conducta ferromagnética, donde los dos iones Cu^{2+} están conectados por puentes μ_2 -mercapto con ángulos Cu-S-Cu próximos a 76° . La geometría de coordinación podría describirse como piramidal tetragonal, puesto que un átomo de O de cada grupo tosilo interactúa con un centro metálico vecino.⁸⁶

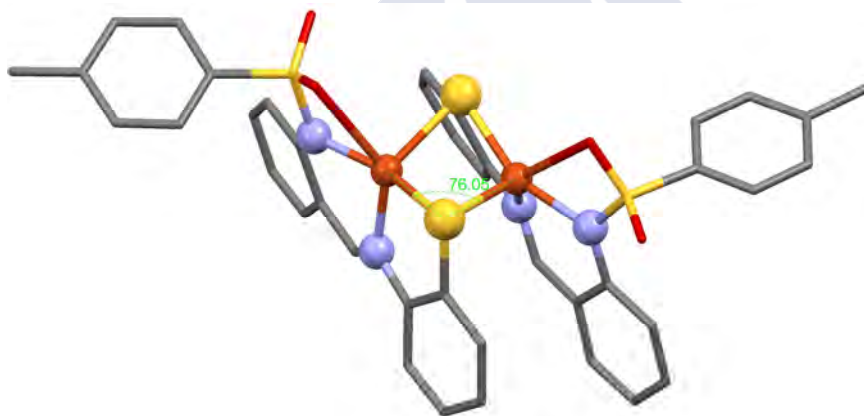


Fig. 1.10. Esquema de $Cu_2(L^a)_2$ mostrando la existencia de puentes μ_2 -mercapto entre los metales.

Por su parte, H_2L^b y H_2L^c son también ligandos tridentados, pero O,N,N- y N,N,O-dadores, respectivamente. En los compuestos dinucleares formados $Ni_2(L^b)_2(MeOH)_4 \cdot 2MeCN$ (fig. 1.11) y $Ni_2(L^c)_2(phen)_2$ (fig. 1.12), dos $O_{fenólicos}$ actúan como puentes entre los centros metálicos dando lugar a ángulos Ni-O-Ni próximos a 101° . El entorno coordinativo octaédrico distorsionado lo completan dos átomos dadores pertenecientes a ligandos exógenos, 1,10-fenantrolina⁸⁷ y metanol.⁸⁸

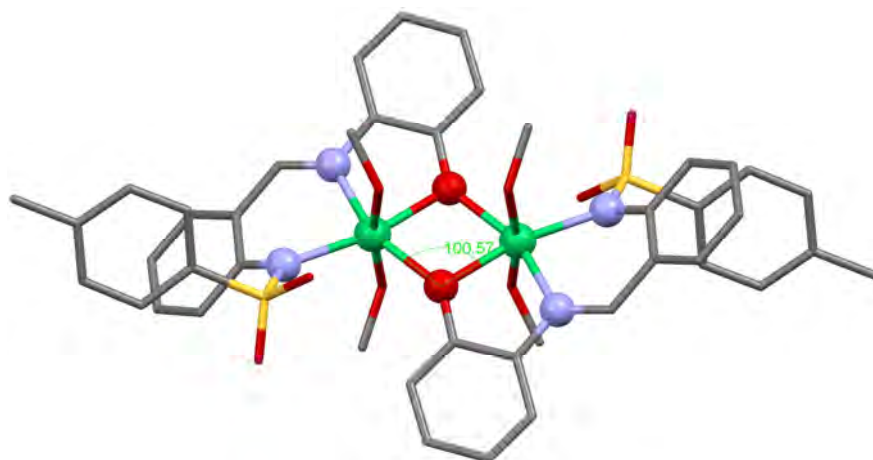


Fig. 1.11. Estructura molecular de $\text{Ni}_2(\text{L}^{\text{b}})_2(\text{MeOH})_4 \cdot 2\text{MeCN}$.

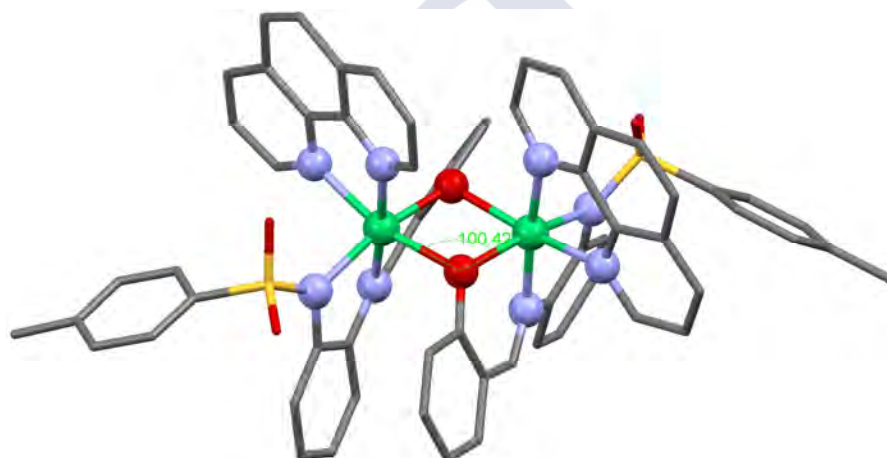


Fig. 1.12. Estructura molecular de $\text{Ni}_2(\text{L}^{\text{c}})_2(\text{phen})_2$.

Por su parte, $\text{H}_2\text{L}^{\text{d}}$ actuando como dianiónico ha conducido a la obtención de diversos complejos metálicos tanto dinucleares $\text{M}_2\text{L}^{\text{d}}_2\text{L}'_2$ como mononucleares $\text{ML}^{\text{d}}\text{L}'$ (fig. 1.13), en los que la geometría de coordinación se completa con ligando exógenos L' (2-aminopiridina).⁸⁴

1.1. Autoensamblaje

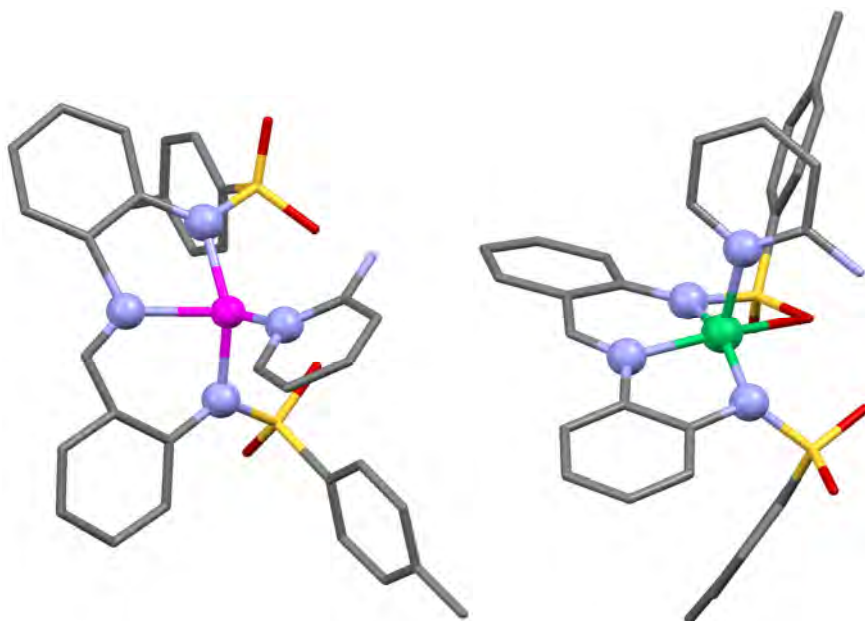


Fig. 1.13. Estructuras moleculares de ZnL^dL' (izquierda) y NiL^dL' (derecha).

La buena disponibilidad que los ligandos lineales tridentados y monotípicos derivados de 2-(tosilamino)anilina tienen para la formación de compuestos dímeros dinucleares ha impulsado el estudio de H_2L^e .⁸⁹ Esta base de Schiff derivada de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina con 2-tosilaminobenzaldehído es muy semejante a H_2L^d , pero dotada de una mayor flexibilidad al incorporar un grupo metileno adicional, confiriéndole así mayor grado de libertad para adaptarse a las preferencias coordinativas del ión metálico y también una mejorada capacidad dadora del átomo de $N_{\text{sulfonamídico}}$ enlazado a un grupo metileno, puesto que este grupo equilibra parcialmente la retirada de carga electrónica causada por el grupo sulfonilo vecino.

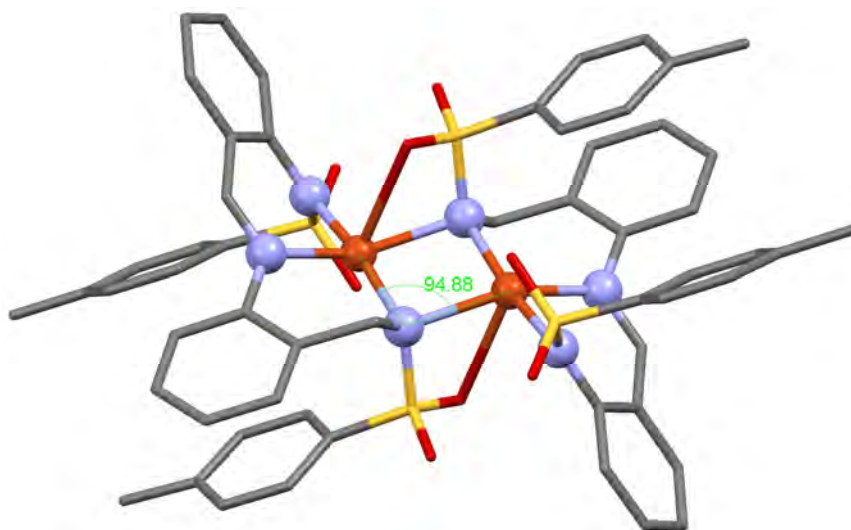


Fig. 1.14. Estructura molecular de Cu_2L^e_2 que muestra la existencia de puentes $\text{N}_{\text{sulfonamido}}$ entre los iones metálicos.

La reacción de H_2L^e con Cu^{2+} ha conducido a la obtención de Cu_2L^e_2 (fig. 1.14), donde el ligando actúa como dianiónico tridentado estableciendo puentes entre los centros metálicos a través de sendos átomos de $\text{N}_{\text{sulfonamídico}}$.⁹⁰ Cu_2L^e_2 es el primer ejemplo cristalográficamente caracterizado de dímero de cobre a través de $\text{N}_{\text{sulfonamídicos}}$. Es destacable que la disposición espacial derivada de la participación de los $\text{N}_{\text{sulfonamídicos}}$ en sendos puentes determina ángulos Cu-N-Cu próximos a 95° lo que induce una interacción ferromagnética entre los centros metálicos. Así pues, complejos paramagnéticos de bases de Schiff derivadas de 2-(tosilaminometil)anilina podrían ser de interés en el campo del magnetismo molecular.

1.1.1.2.1 Isomería en bases de Schiff derivadas de 2-(tosilaminometil)anilina

Los ligandos que como ocurre con H_2L^e derivan de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina con un aldehído RCHO , presentan isomería de cadena, es decir, cadena abierta vs cadena

1.1. Autoensamblaje

cerrada (anillo). Esta forma de isomería, donde las moléculas con la misma fórmula molecular, tienen una diferente distribución de los enlaces entre sus átomos, se conoce como constitucional o estructural. La fig. 1.15 muestra los isómeros estructurales del equilibrio imina-tetrahidroquinazolina en ligandos derivados de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina y RCHO.

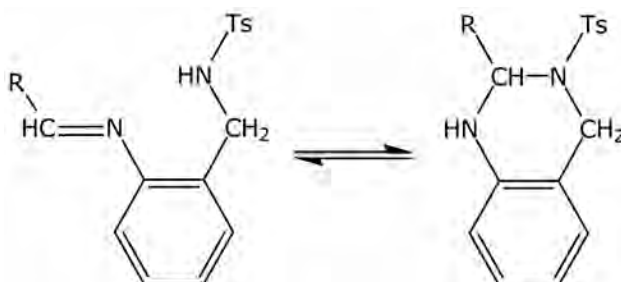


Fig. 1.15. Isomería de cadena abierta (base de Schiff) vs cadena cerrada (anillo de tetrahidroquinazolina) en ligandos derivadas de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina y RCHO.

La formación de anillos de imidazolidinas,^{91,92} bencimidazolininas,^{93,94} hexahidropirimidinas⁹² y tetrahidroquinazolininas⁹⁵⁻⁹⁷ a partir de las bases de Schiff adecuadas, es decir, de sus isómeros estructurales, ocurre como resultado de una adición nucleófila intramolecular del átomo de N^{δ-} del grupo amino al centro electrófilo C^{δ+} de la imina. Como consecuencia la hibridación del C imínico pasa de sp² a sp³ en los anillos correspondientes, lo que supone una pérdida energética en el isómero de cadena cerrada en relación con el de cadena abierta, al dejar de existir la contribución del efecto de conjugación.

Las tetrahidroquinazolininas derivadas de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina y RCHO al presentar un centro quiral en la posición 2 de anillo, permiten la formación de dos variedades distintas llamadas estereoisómeros ópticos, enantiómeros, formas enantiomórficas o formas quirales. Los enantiómeros R (sentido horario) y S (sentido anti-horario), como ocurre con las manos

derechas e izquierda, no se pueden superponer y uno es como la imagen especular del otro (fig. 1.16). Las formas quirales presentan las mismas propiedades físicas y químicas pero se diferencian en que desvían el plano de la luz polarizada en diferente dirección.

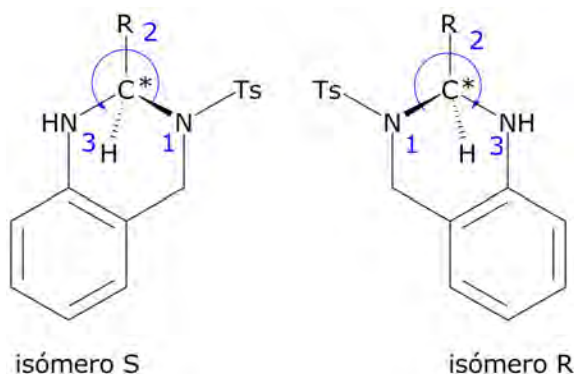


Fig. 1.16. Isomería óptica en tetrahidroquinazolin derivadas de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina y RCHO.

Además, las bases de Schiff derivadas de salicilaldehído, presentan tautomería ceto-enol. Los dos isómeros se diferencian sólo en la posición de un grupo funcional y entre las dos formas existe un equilibrio tautomérico en el que hay migración de un átomo (fig. 1.17). Generalmente se trata de un equilibrio con predominio de la forma ceto aunque la cantidad de cada forma depende de la estabilidad relativa de ambos tautómeros, algo que se ve afectado por la capacidad de formación de puentes de hidrógeno (intra- o intermoleculares) y una posible conjugación de los dobles enlaces.⁹⁸

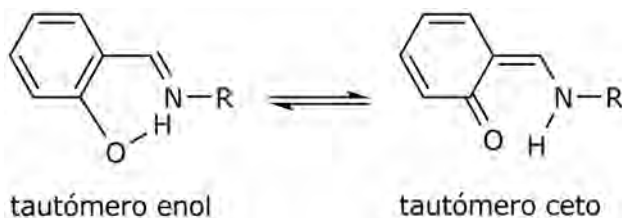


Fig. 1.17. Tautomería ceto-enol en bases de Schiff derivadas de salicilaldehído.

Esta tautomería muestra un comportamiento termo- y fotocromico. Así, suele observarse una significativa pérdida de

1.1. Autoensamblaje

intensidad en el color de las iminas, típicamente amarillo-anaranjado, al enfriar los sólidos a bajas temperaturas. Se considera que a bajas temperaturas el taútómero enólico es el más favorecido, en tanto que a mayores temperaturas la forma ceto, más coloreada, es la favorecida.⁹⁹

La rotación impedida alrededor del enlace C=N faculta a las bases de Schiff para presentar isomería configuracional *Z-E* (del alemán Zusammen, "juntos" y Entgegen "opuestos"). Los isómeros *Z* y *E*, al presentar generalmente una elevada barrera energética de interconversión, son difícilmente interconvertibles, mostrando la mayoría de las bases de Schiff configuración *E*.¹⁰⁰ La fig. 1.18 muestra los isómeros configuracionales del equilibrio *Z-E* en las bases de Schiff.

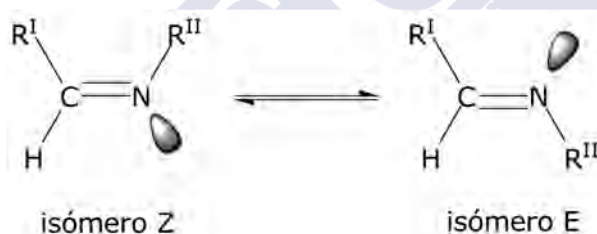


Fig. 1.18. Isomería configuracional en las bases de Schiff.

1.1.1.2.2 Isomería en complejos de bases de Schiff derivadas de 2-(tosilaminometil)anilina

Además de los tipos de isomería citados en la sección anterior (cadena abierta-cadena cerrada, R-S, ceto-enol y Z-E), cuando la estructura de complejos mono- o polinucleares se puede describir como helicoidal estos compuestos pueden presentar isomería óptica lambda-delta.¹⁰¹ Tal como se muestra en la fig. 1.19 (izquierda), se utiliza el símbolo Λ (lambda) para describir la hélice con giro a la izquierda, mientras que, de manera similar, el símbolo Δ (delta) se utiliza como prefijo para describir la hélice con giro hacia la derecha. La fig. 1.19 (derecha) muestra los isómeros Λ y Δ de un complejo

octaédrico $M(HL)_2$ en el que HL es lineal (plano) y actúa como ONN tridentado dando lugar a una disposición espacial helicoidal de sus átomos dadores.

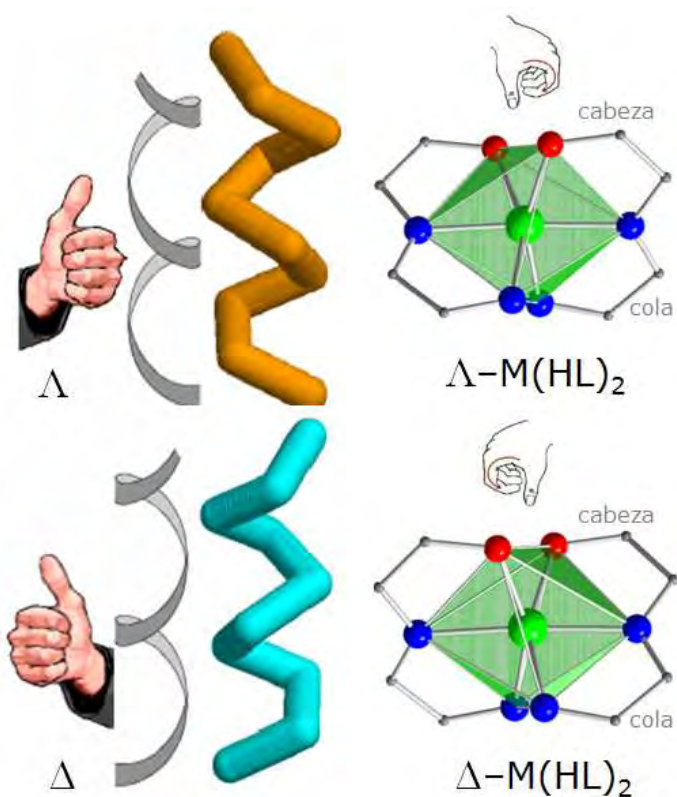


Fig. 1.19. Isomería lambda-delta en complejos helicoidales.

Los complejos octaédricos y plano-cuadrados de bases de Schiff derivadas de salicilaldehído, cuando dos ligandos ocupan posiciones relativas diferentes uno con respecto a otro, pueden presentar, isomería geométrica. Así cuando dos átomos dadores iguales se encuentran opuestos uno al otro se dice que son *trans* y cuando son mutuamente adyacentes se dice que son *cis* (fig. 1.20).

1.1. Autoensamblaje

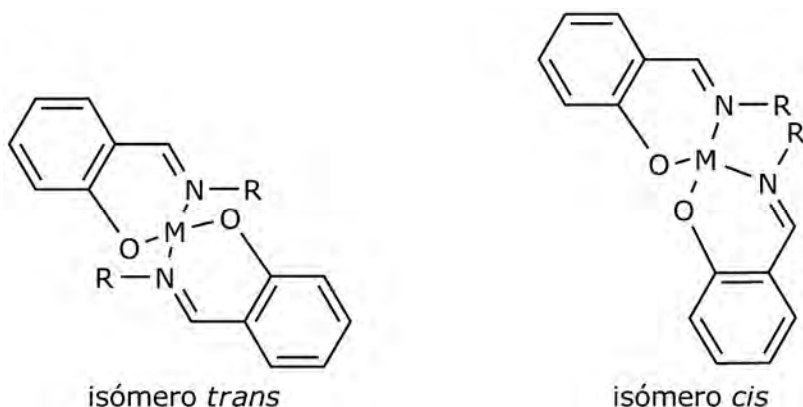


Fig. 1.20. Isomería *cis-trans* en complejos plano-cuadrados de bases de Schiff derivadas de salicilaldehído.

1.1.1.2.3 Influencia del metal sobre la isomería de cadena abierta-cadena cerrada

La influencia que diferentes iones metálicos, generalmente de la 1ª serie de transición, ejercen sobre el equilibrio de isomerización de cadena abierta-cadena cerrada ha sido estudiada en sistemas en los que imidazolidinas,^{91,92,102-105} bencimidazolininas,^{93,94} hexahidropirimidinas⁹² y tetrahidroquinazolininas^{97,106} proceden de la ciclación de las correspondientes bases de Schiff.

Uno de estos estudios⁹¹, centrado en ligandos derivados de imidazolininas, ha puesto de manifiesto que en presencia de iones metálicos tales como Fe^{3+} y Zn^{2+} rápidamente se forman los correspondientes complejos en los que se observa la apertura del anillo en el ligando. Por el contrario, iones metálicos como Fe^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} son incapaces (o solo parcialmente capaces) de abrir el anillo imidazolidina. La fig. 1.21 muestra las estructuras del ligando libre, del complejo de zinc con el ligando totalmente abierto y del complejo de cobre con el ligando parcialmente cerrado. Boca et al.⁹¹ han postulado que la acidez del ión metálico atacante M^{n+} compite con la acidez del $\text{C}^{\delta+}$ por la interacción con $\text{N}^{\delta-}$, de manera que hay un equilibrio entre el anillo de imidazolidina y la base de Schiff. La

dirección que el sistema tome dependerá de la importancia relativa de la acidez de los centros $C^{\delta+}$ y M^{n+} . Ácidos de Lewis débiles (como ocurre con Fe^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+}) son incapaces (o solo parcialmente capaces) de abrir el anillo de imidazolidina, mientras que ácidos de Lewis más fuertes (como ocurre con Fe^{3+} y Zn^{2+}) pueden hacerlo fácilmente.

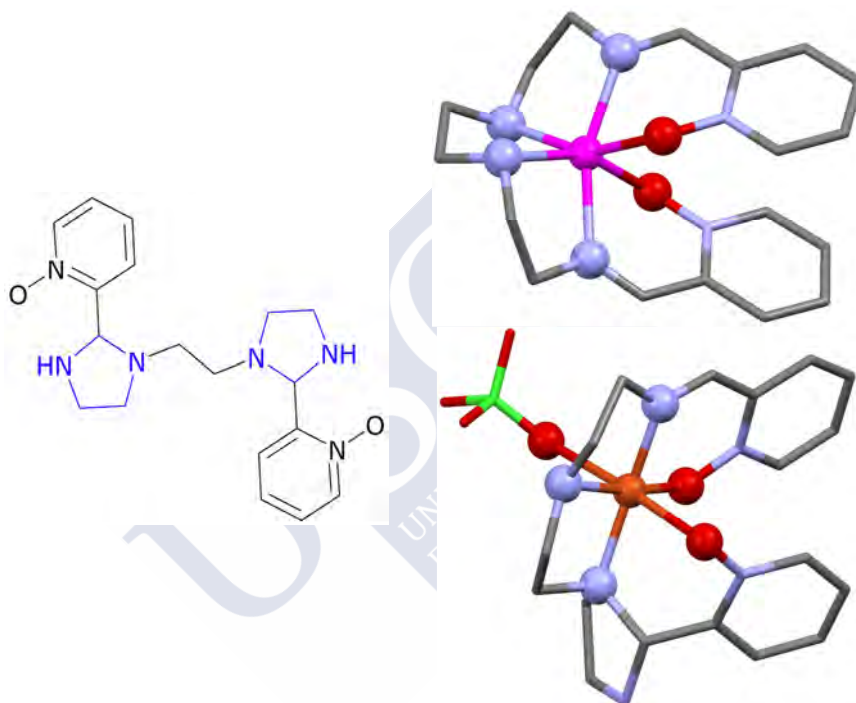


Fig. 1.21. Estructuras del ligando libre (izquierda), del complejo $[ZnL_{BS}]^{2+}$ con el ligando totalmente abierto (arriba) y del complejo $[CuL_{Im-BS}(ClO_4)]^+$ con el ligando parcialmente cerrado (abajo).

Contrariamente, un segundo estudio realizado por Tuchagues et al., centrado en ligandos derivados de imidazolininas y hexahidropirimidinas⁹², ha concluido que el tamaño del ión metálico juega un papel destacado en el desplazamiento del equilibrio hacia la forma tautomérica más apropiada para cada catión específico. Así, el ión Fe^{2+} en campo bajo tiene un tamaño suficientemente pequeño (75 pm) para estabilizar la forma isomérica abierta (base de Schiff) en su complejo, mientras que el tamaño de Ni^{2+} (83 pm) es

1.1. Autoensamblaje

probablemente demasiado grande para permitir la coordinación del tautómero en forma de cadena abierta y así estabiliza el isómero imidazolidina.

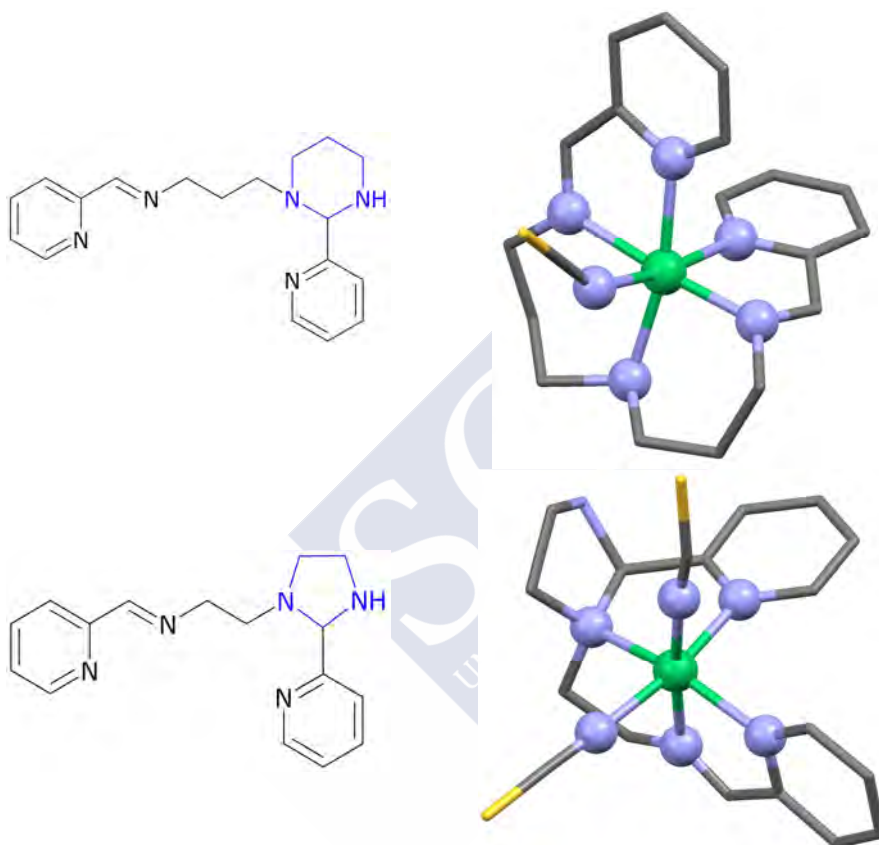


Fig. 1.22. Estructuras de los ligando libres (izquierda) y de los correspondientes complejos $[\text{NiL}_{\text{BS}}(\text{NCS})]^+$ con el ligando abierto (arriba) y del complejo $[\text{NiL}_{\text{HP}}(\text{NCS})_2]$ con el ligando cerrado (abajo).

Estos autores han demostrado, así mismo, que los iones Fe^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} pueden coordinarse a un ligando derivado de la hexahidropirimidina en forma de cadena cerrada cuando éste presenta un entorno coordinativo adaptado al tamaño del ión metálico. En caso contrario se produce la apertura del anillo de hexahidropirimidina. La fig. 1.22 ilustra este comportamiento.

En otros estudios centrados en la química de coordinación de ligandos derivados de bencimidazolin^{93,94} y tetrahidroquinazolin^{97,106} se ha descrito la apertura de éstos anillos como consecuencia de la coordinación, pero no se ha investigado cual es el papel de los iones metálicos en el proceso de apertura. La fig. 1.23 ilustra la apertura de un anillo de tetrahidroquinazolina motivado por la coordinación del ligando al ión Ni^{2+} . Tampoco se ha investigado en ninguno de estos estudios la posibilidad de que se produzca el cierre del anillo como resultado de la coordinación al metal, algo que de producirse, ayudaría a controlar, a través del metal, la isomerización de estos ligandos.

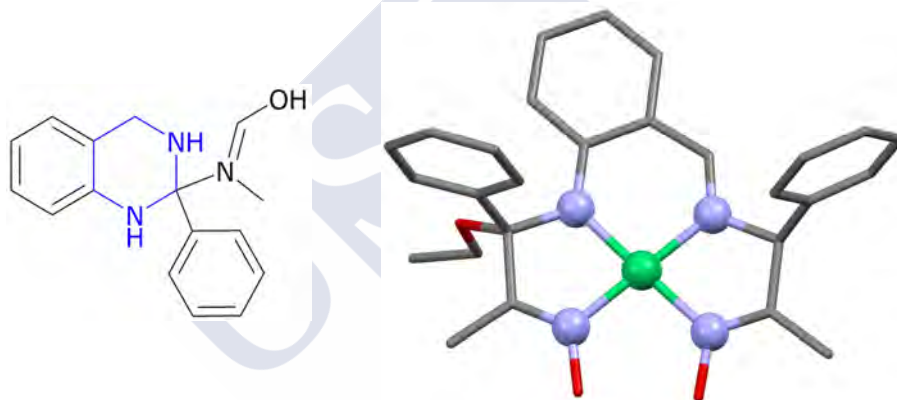


Fig. 1.23. Estructuras del ligando en forma de cadena cerrada (izquierda) y del complejo $\text{Ni}(\text{L})(\text{L}')$ con el ligando en forma de cadena abierta (derecha).





Objetivos y plan de trabajo

2.1 Objetivos

En este trabajo se pretende la obtención de complejos dinucleares de ligandos lineales tridentados monotópicos usando para ello la vía del autoensamblaje metal-ligando. En la fig. 2.1 se muestra como el autoensamblaje de dos ligandos N,N,O-dadores con dos iones metálicos, que tienen preferencia por la geometría plana, podrían dar lugar a dímeros dinucleares con puentes a través de dos átomos de N (azul) o de dos átomos de O (rojo). La disposición espacial derivada de la participación de los átomos de N en sendos puentes podría determinar ángulos M-N-M más cerrados que los esperados para M-O-M, lo que, a su vez, podría inducir una interacción ferromagnética entre los centros metálicos, objetivo éste de permanente interés en el campo del magnetismo molecular.

2.1. Objetivos

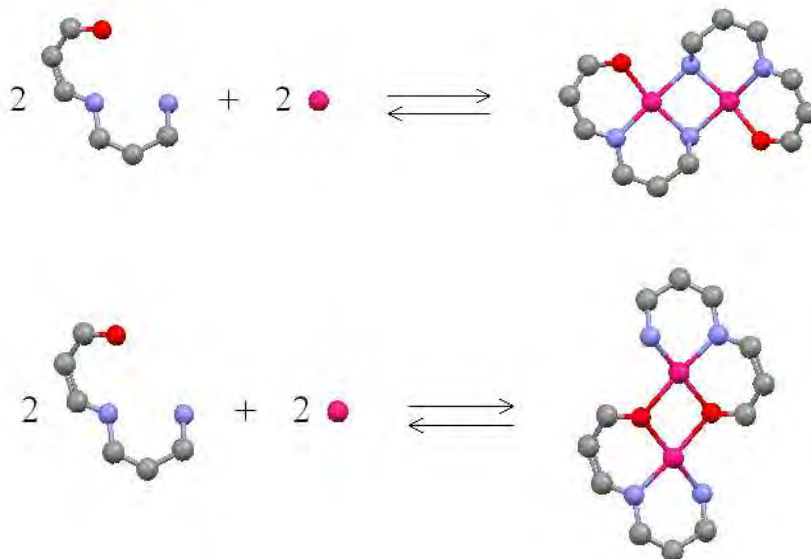


Fig. 2.1. Autoensamblaje de dos ligandos N,N,O-dadores con dos iones metálicos con preferencia por la geometría plana. Arriba: N puente. Abajo: O puente.

De entre los ligandos lineales tridentados monotópicos han despertado nuestro interés los derivados de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina y diferentes aldehídos. Dichos ligandos pueden, mediante isomerización cadena-anillo, dar lugar a ligandos basados en tetrahydroquinazolininas 2,3-disustituidas H_2L_{TQ} , que presenta un C quiral en la posición 2 del anillo o a bases de Schiff aquirales H_2L_{BS} . Nuestra intención es estudiar estos sistemas en ausencia y presencia de iones metálicos, tanto desde el plano experimental como desde el teórico, con el fin de conocer los factores que influyen en el proceso de cierre/apertura del anillo conducente a tetrahydroquinazolininas/bases de Schiff. Sería, particularmente interesante, establecer si la coordinación al metal puede ser usada para dirigir no solo la reacción de apertura del anillo sino también su cierre. Con esta meta nos hemos propuesto explorar la reacción de condensación, en relación molar 1:1, de 2-(tosilaminometil)anilina con los siguientes aldehídos: 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído,

2-hidroxibenzaldehído, 2,3-dihidroxibenzaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, ácido 4-formil-3-hidroxibenzoico, pirrol-2-carboxaldehído e imidazol-2-carboxaldehído. La variedad estructural así inducida podría permitirnos establecer si el residuo del aldehído juega algún papel, vía interacciones π - π o enlace de H en la estabilidad relativa de los isómeros de cadena-anillo. Aún cuando el estudio del equilibrio tetrahydroquinazolininas/bases de Schiff es el objetivo principal de este trabajo, no se perderá la oportunidad de realizar un estudio fotoquímico de aquellos sistemas que, por sus características, puedan resultar fluorescentes.

Por otra parte y rompiendo con la uniformidad que supone utilizar 2-(tosilaminometil)anilina como única amina en la obtención de los ligandos lineales trinucleares monotópicos nos hemos propuesto emplear 2-aminofenol. La condensación de 2-aminofenol con imidazol-2-carboxaldehído da lugar a un ligando lineal que por efecto de la conjugación es un sistema más rígido y plano que cualquiera de los ligandos anteriores. La ausencia de grupos tosilo resta versatilidad coordinativa, pero la presencia de un O fenólico que puede actuar como puente entre dos o incluso tres centros metálicos garantiza su utilidad en la obtención de complejos polinucleares vía autoensamblaje metal-ligando.

Si bien nuestro objetivo es obtener y estudiar sistemas dinucleares, no dejaremos pasar la oportunidad de estudiar otros sistemas de menor o mayor nuclearidad que se obtengan fortuita o planificadamente con el objeto de determinar la influencia de la estequiometría u otras condiciones de reacción sobre los productos obtenidos.

2.2 Plan de trabajo

Con el fin de alcanzar los objetivos indicados, se llevará a cabo el plan de trabajo que a continuación se detalla.

1. Síntesis de ligandos lineales monotópicos que puedan actuar como bi- o tridentados y, excepcionalmente, como tetradentados. Se preparan estos ligandos mediante una condensación, a temperatura de reflujo, de un aldehído y una amina en relación molar 1:1. La fig. 2.1 muestra los ligandos, en forma de bases de Schiff, objeto del presente estudio.

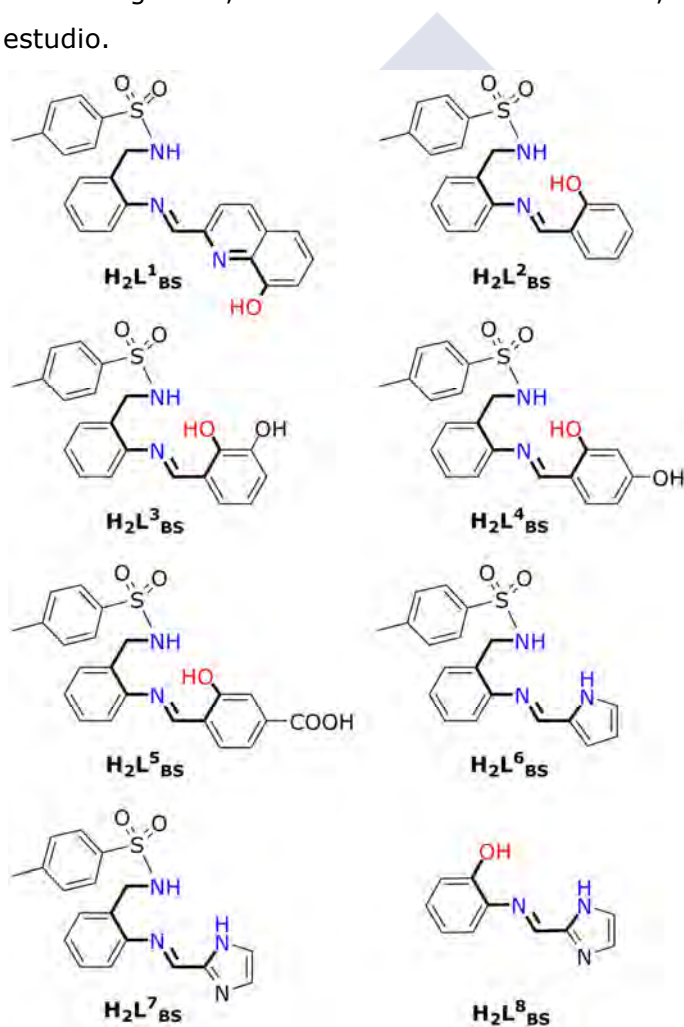


Fig. 2.1. Ligandos, en forma de bases de Schiff, objeto de este estudio.

2. Objetivos y plan de trabajo

2. Caracterización de los nuevos ligandos mediante las técnicas habituales, tanto en estado sólido y en disolución. Esto es, difracción de rayos X de monocristal (cuando se obtengan cristales adecuados), RMN de ^1H y ^{13}C , FT-IR, UV-Vis, espectrometría de masas y análisis elemental.

3. Estudio del equilibrio base de Schiff-tetrahidroquinazolina en ausencia de iones metálicos mediante seguimientos espectroscópicos de las reacciones analizando el efecto del tiempo de reacción.

4. Estudio de las propiedades fotoquímicas de algunos de los ligandos así como de sus reactivos de partida, 2-aminobencilamina y 2-(tosilaminometil)anilina.

5. Síntesis de complejos metálicos. Se llevará a cabo la obtención de los complejos de Pd^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} tratando de analizar la influencia que la estequiometría, tiempo o temperatura ejercen sobre la reacción.

6. Caracterización de los nuevos complejos preparados. Los compuestos se caracterizarán mediante las técnicas habituales en el área de la química inorgánica, esto es, difracción de rayos X de monocristal (cuando se obtengan cristales adecuados), RMN de ^1H y ^{13}C (en compuestos diamagnéticos), UV-Vis (en compuestos paramagnéticos), FT-IR, espectrometría de masas y análisis elemental.

7. Estudio teórico con el fin de determinar cuál de los isómeros de enlace de algunos de los nuevos complejos preparados (con puentes M-N-M o M-O-M) son termodinámicamente más favorables.

8. Estudio del equilibrio imina-tetrahidroquinazolina en presencia de iones metálicos mediante seguimientos espectroscópicos (RMN de ^1H y UV-Vis) de las reacciones analizando el efecto del tiempo de reacción y la estequiometría.

2.2. Plan de trabajo

9. Estudio teórico usando cálculos DFT con el fin de determinar cuáles de los isómeros constitucionales (cadena-anillo) y ópticos (R-S) son termodinámicamente más favorables.

10. Estudio de las propiedades fotoquímicas de algunos de los complejos de ligandos derivados 2-(tosilaminometil)anilina.





Resultados y discusión

3.1 Síntesis de ligandos lineales monotópicos

En la preparación de los ligandos para este estudio se ha empleado un método tradicional que se caracteriza por su sencillez y buenos resultados. El método consiste en la condensación de un aldehído y de una amina, en cloroformo o un alcohol, de acuerdo con la reacción $RCHO + R'NH_2 \rightarrow RC=NR' + H_2O$ (fig. 3.1).^{107,108} En la síntesis de los ligandos H_2L^n ($n=1-7$) se ha empleado la diamina 2-(tosilaminometil)anilina, mientras que en la preparación de H_2L^8 se ha partido de 2-aminofenol. Los aldehídos empleados han sido 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído (H_2L^1), 2-hidroxibenzaldehído (H_2L^2), 2,3-dihidroxibenzaldehído (H_2L^3), 2,4-dihidroxibenzaldehído (H_2L^4), ácido-4-formil-3-hidroxibenzoico (H_2L^5), pirrol-2-carboxaldehído (H_2L^6) e imidazol-2-carboxaldehído (H_2L^7 y H_2L^8). Los ligandos derivados de 2-(tosilaminometil)anilina H_2L^n ($n=1-7$), pueden presentar isomería de cadena abierta-cadena cerrada, motivo

3.1. Síntesis de ligandos lineales monotópicos

por el cual pueden obtenerse en forma de base de Schiff $H_2L^n_{BS}$ o de tetrahydroquinazolina $H_2L^n_{TQ}$, aunque la proporción de esta última forma, sólo ha sido importante cuando $n=1$ y 7.

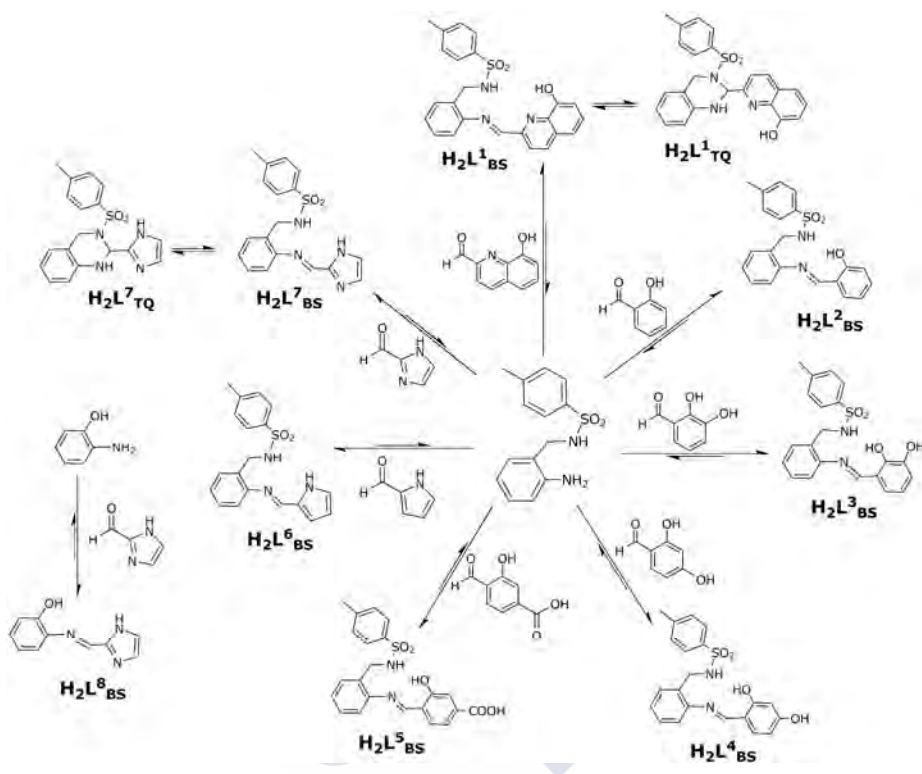


Fig. 3.1. Ligandos sintetizados en este estudio junto con sus reactivos de partida.

En todos los casos la reacción se ha realizado a temperatura de reflujo empleando una relación molar 1:1, sin embargo el disolvente y el tiempo de reacción, aún con ciertas coincidencias, son particulares de cada caso. Se han empleado disolventes con bajo contenido en agua, tales como cloroformo (máx. 0,03%), etanol absoluto (máx. 0,1%) o metanol (máx. 0,1%), con el fin de no obstaculizar una condensación en la que se libera agua. Se ha comprobado que, excepto en el caso de H_2L^1 , la utilización de cloroformo conlleva la observación en el bruto de reacción, del aldehído y la amina de partida junto con el ligando formado. La causa de esto, cuando menos, en las síntesis de H_2L^7 y H_2L^8 , ha sido la

limitada solubilidad del aldehído (imidazol-2-carboxaldehído) en cloroformo, motivo por el cual ha sido reemplazado por etanol absoluto (H_2L^7) y metanol (H_2L^8).

El tiempo necesario para completar la condensación, que generalmente se logra en el intervalo 3,0-4,5 h, se ha determinado mediante cromatografía en capa fina o seguimiento espectroscópico (RMN de 1H) sobre el bruto de reacción. Al finalizar la reacción se han observado rendimientos que, en su mayoría, se encuentran dentro del rango 83-93%. Cabe destacar el bajo rendimiento obtenido en la síntesis de H_2L^6 (58%), a pesar de que la reacción se mantenido a reflujo durante 24h y de que se ha duplicado la proporción de aldehído con el fin de asegurar la completa reacción de 2-(tosilaminometil)anilina. La razón por la que los rendimientos se alejan del 100%, es el establecimiento de equilibrios (fig. 3.1), consecuencia de los cuales se observan en disolución no sólo los reactivos de partida de los ligandos (aldehídos y aminas) sino también sus isómeros estructurales (cadena abierta-cadena cerrada).

3.2 Caracterización de los ligandos

La caracterización de los ligandos se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido. La combinación de los resultados obtenidos mediante RMN de 1H y ^{13}C , IR, espectrometría de masas y análisis elemental, ha permitido conocer la estructura molecular de la totalidad de los ligandos. Adicionalmente, empleando difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura molecular de todos los ligandos, excepto H_2L^5 .

3.2. Caracterización de los ligandos

3.2.1 Caracterización espectroscópica

La completa relación de los datos obtenidos con el fin de caracterizar los ligandos mediante espectrometría de masas, RMN e IR se recoge en la sección experimental.

Espectrometría de masas. De los espectros, realizados empleando las técnicas FAB⁺, ESI⁺ o MALDI-TOF⁺, lo único destacable es la observación del pico del ión molecular [H₂Lⁿ+H]⁺ en todos los ligandos. La fig. 3.2 ilustra lo anterior.

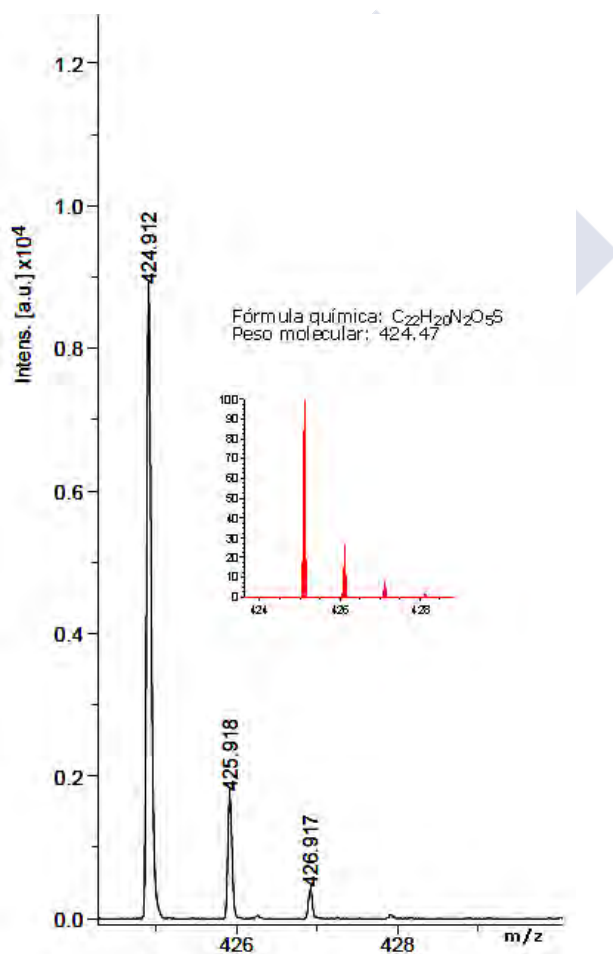


Fig. 3.2. Perfil isotópico hallado (negro) y calculado (rojo) del pico del ión molecular en el espectro (MALDI-TOF⁺) de H₂L⁵.

Espectrometría IR. También la espectrofotometría IR permite diferenciar el isómero de cadena abierta $H_2L^{n}_{BS}$ del isómero de cadena cerrada $H_2L^{n}_{TQ}$.

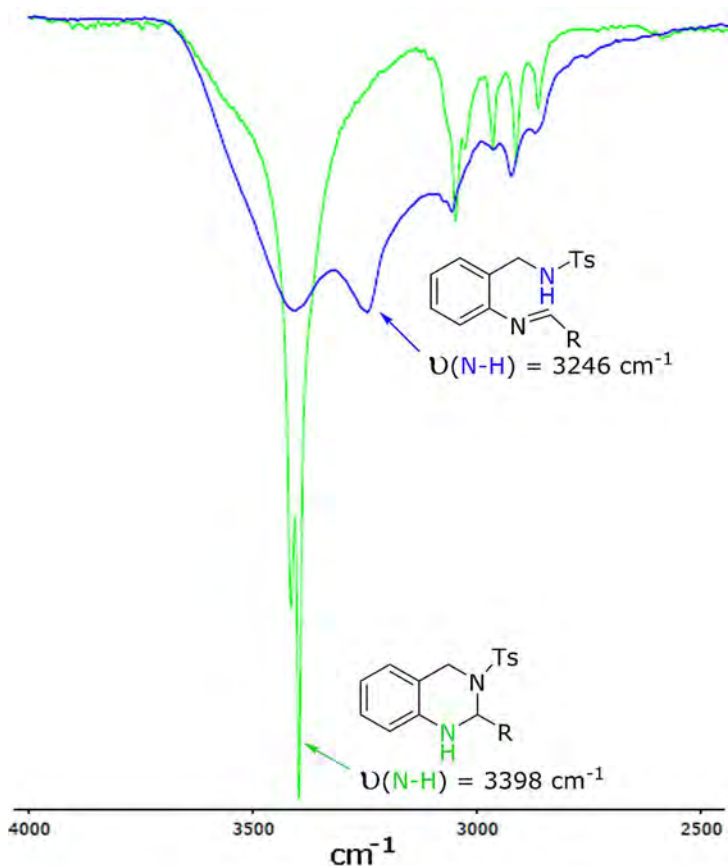


Fig. 3.3 Vista parcial de los espectros IR de $H_2L^{1}_{BS}$ (azul) y $H_2L^{1}_{TQ}$ (verde) mostrando ν_{NH} (3246 en $H_2L^{1}_{BS}$ y 3398 cm^{-1} en $H_2L^{1}_{TQ}$) y ν_{OH} (3416 cm^{-1} en $H_2L^{1}_{BS}$ y $H_2L^{1}_{TQ}$).

Las bandas más características de ambos isómeros corresponden al modo de vibración ν_{NH} ,^{109,110} que en la base de Schiff $H_2L^{1}_{BS}$ se observa a aproximadamente 3246 cm^{-1} , mientras que en la tetrahydroquinazolinona se halla a 3398 cm^{-1} (fig. 3.3). Esta diferencia de 152 cm^{-1} se fundamenta en el hecho de que como consecuencia del equilibrio isomérico se produce la migración de un átomo de H desde un $N_{\text{sulfonamídico}}$ (3246 cm^{-1}) a un $N_{\text{amínico}}$ (3398 cm^{-1}).

3.2. Caracterización de los ligandos

Espectrometría de RMN. De entre las técnicas espectroscópicas empleadas en la caracterización de los ligandos, ha resultado especialmente útil la resonancia magnética nuclear, tanto de ^1H como de ^{13}C , al revelar datos que permiten la determinación de su estructura molecular. La realización de experimentos COSY, NOESY, HSQC, HMBC, NOE y DEPT ha permitido la completa asignación de los espectros de RMN obtenidos tanto para la forma de base de Schiff $\text{H}_2\text{L}^{\text{n}}_{\text{BS}}$ como de tetrahidroquina $\text{H}_2\text{L}^{\text{n}}_{\text{TQ}}$. Así, se ha constatado que si bien el equilibrio base de Schiff-tetrahidroquinazolina se observa en los ligandos $\text{H}_2\text{L}^{\text{n}}$ ($n=1-7$), la proporción de la tetrahidroquinazolina, sólo ha sido importante cuando $n=1$ y 7 .

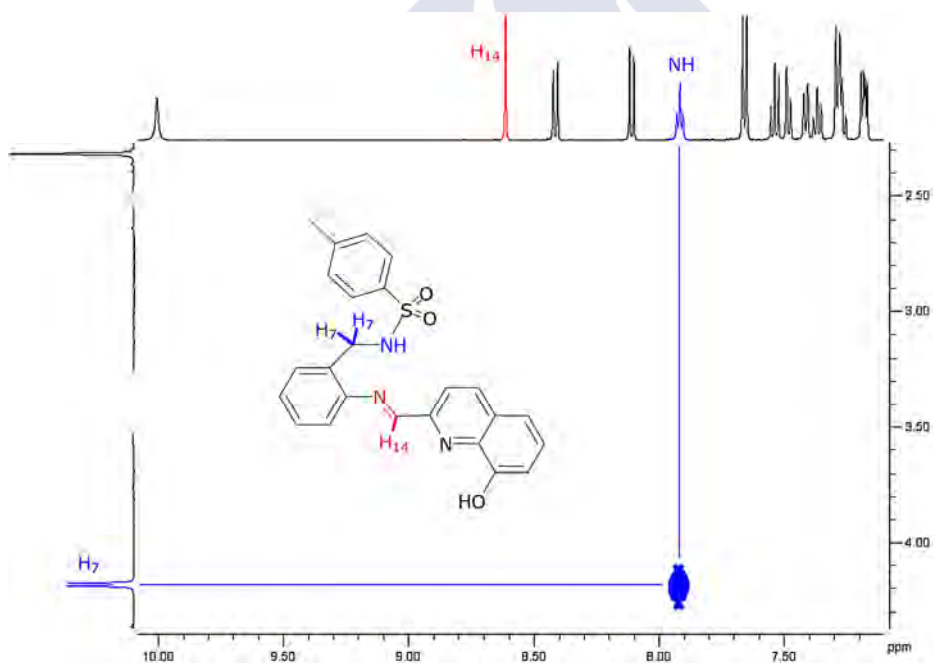


Fig. 3.4 Vista parcial del espectro bidimensional obtenido en el COSY de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$. Las señales correspondientes a $\text{dms}\text{-d}_6$ (2,5 ppm) y agua (3,3 ppm) han sido suprimidas, mientras que algunas de las señales más características han sido destacadas.

La señal más característica de los ligandos $\text{H}_2\text{L}^{\text{n}}$ ($n=1-8$) en forma de base de Schiff es el protón imínico que se observa como un singlete bien definido en el intervalo 8,2-8,8 ppm.^{66,84} Además, todos

los ligandos derivados de 2-(tosilaminometil)anilina presentan un doblete ($J=6$ Hz) en el intervalo 4,1-4,2 ppm que corresponde a los dos protones metilénicos acoplados con el protón del $N_{\text{sulfonamídico}}$ observable como un triplete a aproximadamente 8,0 ppm.⁸⁹ La fig. 3.4 muestra una vista parcial del espectro bidimensional obtenido en el COSY de $H_2L^1_{\text{BS}}$, donde puede observarse claramente el acoplamiento entre los protones pertenecientes a los grupos $-CH_2-$ y $-SO_2NH-$.

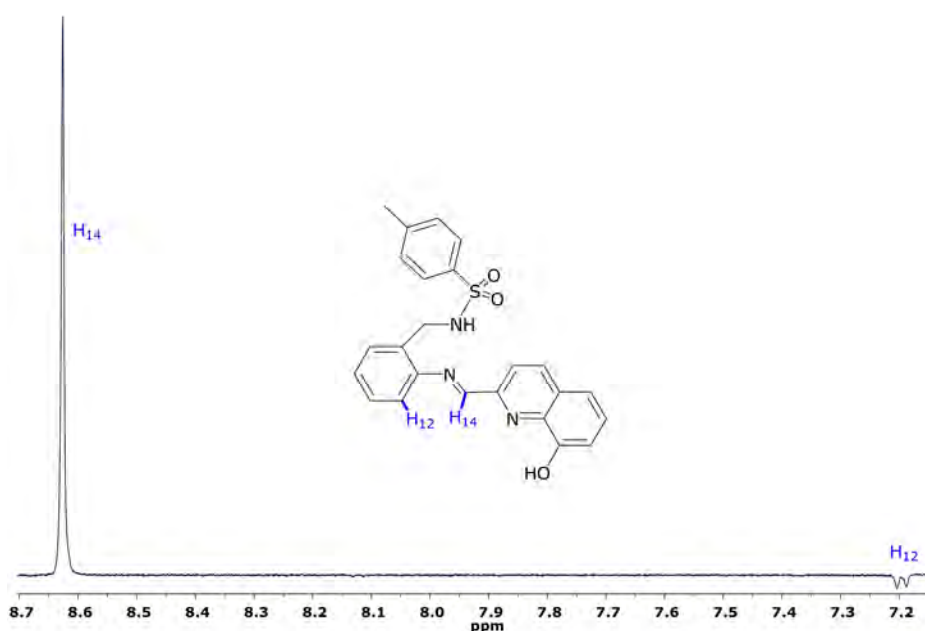


Fig 3.5. Espectro NOE de $H_2L^1_{\text{BS}}$ obtenido por irradiación del protón del grupo HCN.

Los experimentos NOE y NOESY, además de ser muy útiles en la completa asignación de los espectros, han permitido concluir que, en disolución, los ligandos base de Schiff adoptan una configuración *E* respecto del enlace $C=N$. La fig. 3.5 muestra un espectro monodimensional NOE de $H_2L^1_{\text{BS}}$ en el que el fuerte acoplamiento $H_{14}\cdots H_{12}$ (4,7%) indica la proximidad espacial de estos átomos, algo que ocurre cuando la configuración es *E*, pero no cuando es *Z*. La ausencia de acoplamiento entre H_{14} y H_{16} es coherente con una

3.2. Caracterización de los ligandos

conformación *anti* de los residuos aldehído y amina en $H_2L^1_{BS}$, dando lugar, de esta forma, a dos dominios enlazantes separados, *N,O* y *N,N*. Esta disposición espacial de $H_2L^1_{BS}$ contrasta con la de $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$, $H_2L^4_{BS}$, $H_2L^6_{BS}$, $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^8_{BS}$, que por presentar acoplamiento $H_{12}\cdots H_{14}\cdots H_{16}$, puede describirse como *sin* (con el $O_{\text{fenólico}}$ apuntando hacia el $N_{\text{imínico}}$). Además, $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$ y $H_2L^4_{BS}$, por presentar acoplamiento $H_6\cdots OH\cdots H_7$, adoptan una conformación molecular *exo* en la que el $N_{\text{sulfonamídico}}$ ocupa una posición externa al dominio enlazante. La fig. 3.6 muestra los acoplamientos $H_6\cdots OH\cdots H_7$ y $H_{12}\cdots H_{14}\cdots H_{16}$ en el NOESY de $H_2L^2_{BS}$.

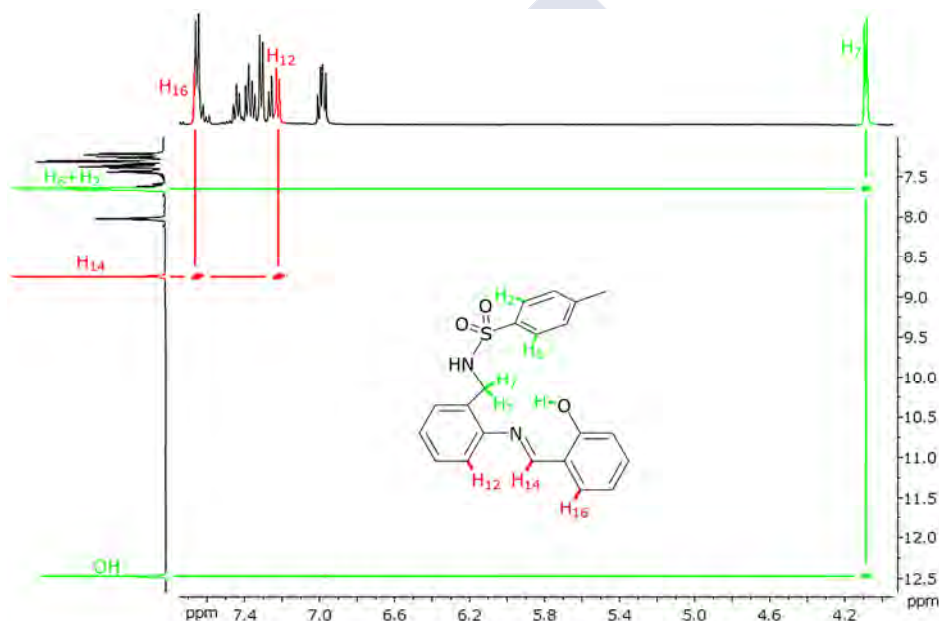


Fig. 3.6 Vista parcial del espectro bidimensional obtenido en el NOESY de $H_2L^2_{BS}$.

La señal más característica de los ligandos en forma de tetrahydroquinazolina es el doblete (J=6 Hz) observado en el intervalo 6,2-6,4 ppm que corresponde al protón de la posición 2 del anillo de tetrahydroquinazolina acoplado con el protón del N situado en la posición 1 del anillo (6,5-7,1 ppm).⁹⁶

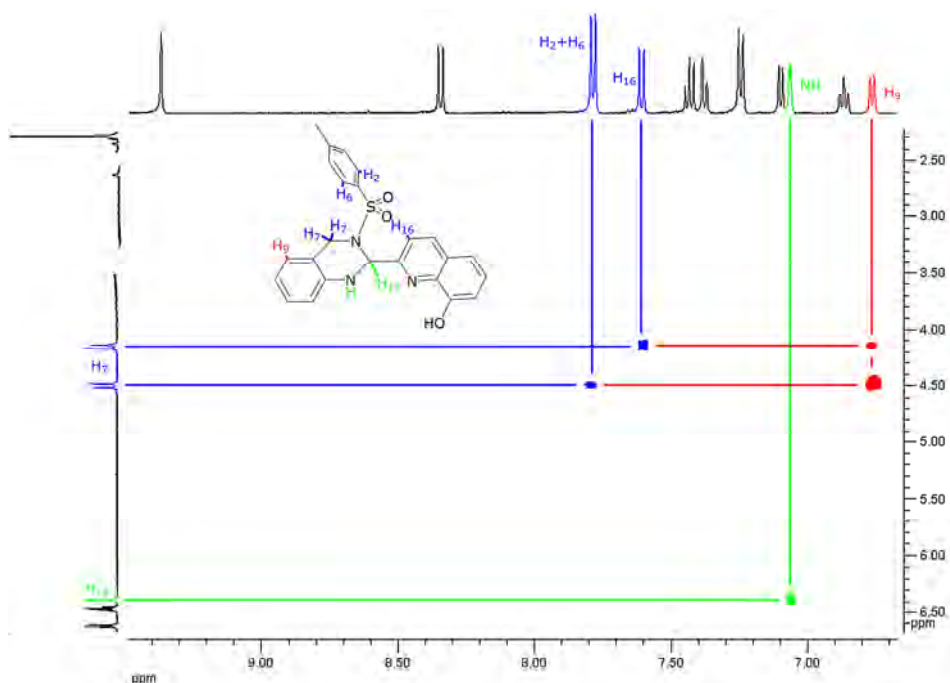


Fig. 3.7 Vista parcial del espectro bidimensional obtenido en el NOESY de $H_2L^1_{TQ}$. Las señales correspondientes a $dms\text{-}d_6$ (2,5 ppm) y agua (3,3 ppm) han sido suprimidas.

Igualmente, es un rasgo característico la observación de dos dobletes ($J \sim 17$ Hz) situados aproximadamente a 4,2 y 4,5 ppm y que corresponden a los protones geminales del grupo $-\text{CH}_2-$ acoplados entre sí. La fig. 3.7 muestra una vista parcial del espectro bidimensional obtenido en el NOESY de $H_2L^1_{TQ}$, donde pueden observarse claramente los acoplamientos descritos. La existencia de los acoplamientos $H-7 \cdots H-16$ y $\text{OH} \cdots \text{NH}$ es una evidencia de que tres de los átomos dadores de $H_2L^1_{TQ}$ constituyen un potencial dominio enlazante N,N,O .

3.2.2 Estructuras moleculares de los ligandos

Todos los ligandos sintetizados, excepto H_2L^5 , han dado lugar a cristales adecuados para su medida empleando difracción de rayos X de monocristal. De los seis ligandos derivados de 2-(tosilaminometil)anilina que han cristalizado, únicamente H_2L^1 lo ha

3.2. Caracterización de los ligandos

hecho en forma de tetrahydroquinazolina ($H_2L^1_{TQ}$), mientras que los restantes lo han hecho en forma de base de Schiff ($H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$, $H_2L^4_{BS}$, $H_2L^6_{BS}$ y $H_2L^7_{BS}$).

3.2.2.1 Estructura molecular de $H_2L^1_{TQ}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha confirmado que los cristales prismáticos amarillos obtenidos de una disolución de $H_2L^1_{TQ}$ en metanol, corresponden a moléculas cristalográficamente independientes del isómero de anillo (fig. 3.8).

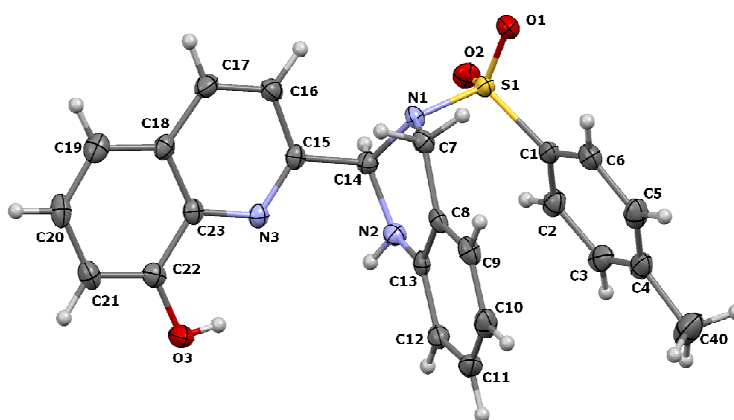


Fig. 3.8 Estructura molecular de $H_2L^1_{TQ}$. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

La conformación de la molécula está claramente influenciada por la interacción π - π que existe entre los dos anillos aromáticos de los residuos tosilo y anilina (3,7 Å entre sus respectivos centroides). Aunque existe enlace de H intramolecular O3-H3...N3 (2,20 Å entre H3 y N3), éste no parece jugar un papel clave en la conformación. Por el contrario, los enlaces de H intermoleculares N2-H2...O_{tosilo} y O3-H3...O_{tosilo}, son cruciales en la formación de un polímero de cadena doble (fig. 3.9).

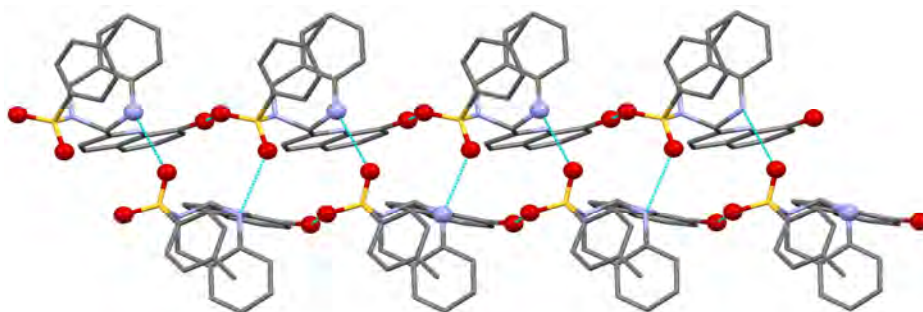


Fig. 3.9 Estructura polimérica de doble cadena, por enlace de H, en $H_2L^1_{TQ}$.

La fig. 3.10 muestra la conformación adoptada por la tetrahidroquinazolina, la cual puede describirse como una media silla.¹¹¹ Los grupos quinolina y tosilo están claramente en una disposición *trans*-diaxial, al tiempo que los átomos C14 y N1 ocupan posiciones opuestas respecto del plano formado por N2, C7 y el anillo aromático C13-C8.

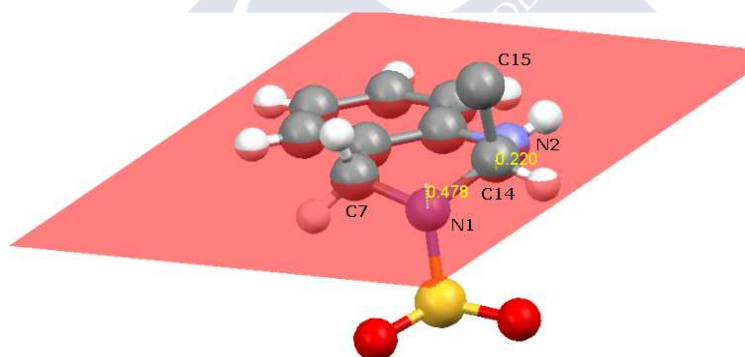


Fig. 3.10. Anillo de 1,2,3,4-tetrahidroquinazolina en $H_2L^1_{BS}$ con las distancias (Å) de C14 y N1 al plano constituido por el anillo aromático junto con N2 y C7.

Como resultado, los dos átomos de H unidos a C7 ocupan lados opuestos del mencionado plano, encontrándose que uno de ellos presenta una disposición más próxima a la verticalidad (H_{axial}), mientras que el otro se aproxima más a la horizontalidad ($H_{ecuatorial}$), algo que también es detectable en disolución mediante RMN de 1H . Es digno de mención que, a pesar de la presencia de un par electrónico

3.2. Caracterización de los ligandos

solitario en N2, el átomo de H de N2 (H2A) y el residuo quinolina están en disposición *cis* y no *trans*.

El porqué de esta disposición, aparentemente menos favorecida, podría ser la participación de H2A en un enlace de H bifurcado con O1^{#1} y N1^{#2} de moléculas vecinas. La tabla 3.1 (*vide infra*) muestra las distancias de estos enlaces junto a los principales ángulos y distancias de H₂L¹_{TQ}, los cuales se encuentran dentro de los rangos esperados.¹¹²⁻¹²¹

Tabla 3.1. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de H₂L¹_{TQ}.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
N3-C15	1,316(3)	C15-N3-C23	117,5(2)
N3-C23	1,374(3)	N3-C15-C16	123,5(2)
C22-O3	1,355(3)	C14-N2-C13	118,6(2)
C14-N2	1,443(3)	C14-N1-C7	112,4(2)
N2-C13	1,382(4)	C14-N1-S1	118,62(17)
C14-N1	1,470(3)	C7-N1-S1	116,54(17)
C8-C7	1,512(4)	C8-C7-N1	111,0(2)
C7-N1	1,476(3)	N1-S1-C1	107,72(12)
N1-S1	1,645(2)		
S1-C1	1,765(3)		
Enlace de H			
D-H...A	d(D-H)		
O3-H3...N3	0,80(5)		
O3-H3...O1 ^{#1}	0,80(5)		
N2-H2A...N1 ^{#2}	0,82(3)		
N2-H2A...O1 ^{#1}	0,82(3)		

^{#1} x, y, z-1; ^{#2} x, -y+ 1/2, z- 1/2

Habida cuenta de que los cristales de H₂L¹_{TQ} pertenecen al grupo espacial centrosimétrico *P2₁/n*, el compuesto cristaliza como un racemato, coexistiendo, por tanto, ambos enantiómeros, (R)-H₂L¹_{TQ} y (S)-H₂L¹_{TQ}. En estado sólido, H₂L¹_{TQ}, presenta tres átomos estereogénicos N2, C14 y N1 con la misma configuración (*R,R,R*) o (*S,S,S*), como muestra la fig. 3.11. En disolución, sin embargo, las barreras energéticas son demasiado bajas como para impedir la interconversión entre los diferentes conformeros.

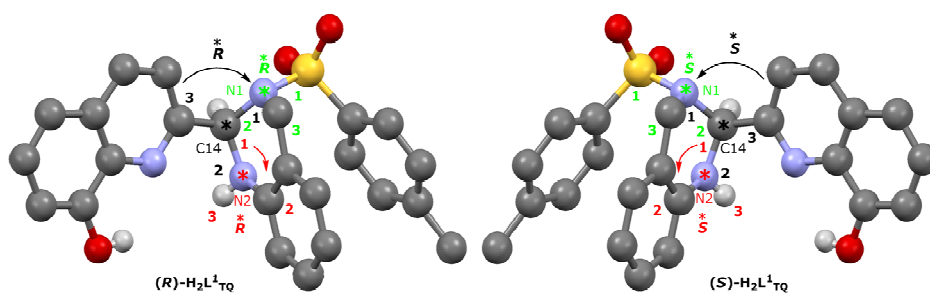


Fig. 3.11. (R)-H₂L¹_{TQ} y (S)-H₂L¹_{TQ} mostrando la configuración de los tres átomos estereogénicos N2 (rojo), C14 (negro) y N1 (verde).

3.2.2.2 Estructura molecular de H₂L²_{BS}

La técnica de difracción de rayos X de monocristal, a través de la medida de la celda unidad, ha permitido establecer que los cristales de color amarillo encontrados en sendas disoluciones de H₂L²_{BS}, en etanol y cloroformo, eran idénticos, por lo que únicamente se recogieron los datos correspondientes a un cristal obtenido de la disolución de cloroformo.

La estructura molecular de H₂L²_{BS} se ha podido determinar y se muestra en la fig. 3.12. H₂L²_{BS}, por ser una base de Schiff que deriva de salicilaldehído, podría experimentar tautomería ceto-enólica⁹⁹, si bien los datos cristalográficos, recogidos a 100 K, claramente indican que se trata del tautómero enólico, la forma más favorecida a bajas temperaturas. Las distancias y los ángulos de enlace más importantes (tabla 3.2, *vide infra*) se encuentran en los intervalos que para este tipo de bases de Schiff N-tosiladas establece la bibliografía.^{84,89,109,112-116,122-129} Estos parámetros geométricos indican que considerado el doble enlace -HC=N- la molécula presenta configuración *E*. Esta configuración, y por extensión la propia forma tautomérica de cadena, están claramente estabilizadas por la existencia de un enlace de H intramolecular^{89,112-116,122-124,132} O3-H3⋯N2 (1,72 Å entre H3 y N2), que se muestra en la Fig. 3.12.

3.2. Caracterización de los ligandos

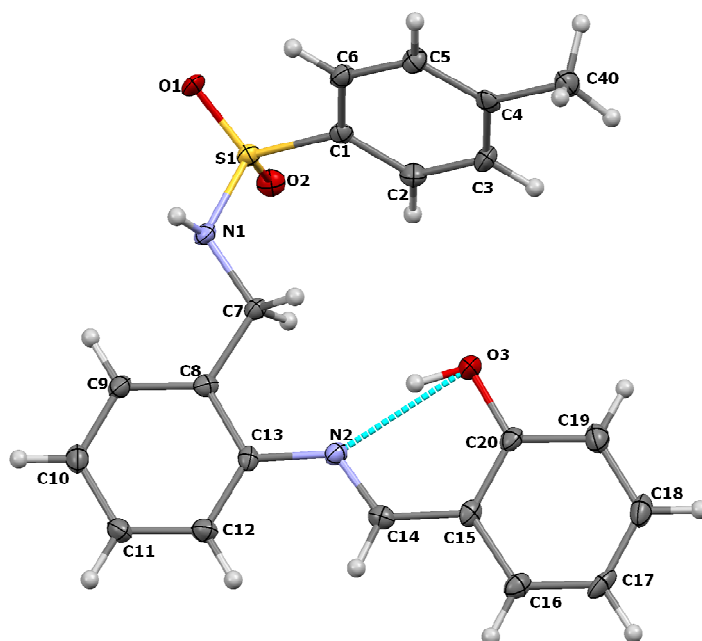


Fig. 3.12. Estructura molecular de H₂L²_{BS} mostrando la existencia de enlace de H intramolecular O3-H3...N2. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

La conformación molecular *sin-exo* adoptada por H₂L²_{BS}, que se caracteriza por la disposición de O3 apuntando hacia N2 (*sin*) mientras que N1 ocupa una posición externa al dominio enlazante (*exo*), contrasta con lo descrito para otras bases de Schiff derivadas de anilina⁹⁶ en las que se observan conexiones intramoleculares N-H...N. De hecho, la preferencia por el tautómero de cadena frente al tautómero de anillo se explica en las anteriormente citadas bases de Schiff,⁹⁶ por la existencia de enlace de H intramolecular entre los hidrógenos del grupo -NH₂ y el nitrógeno del grupo -HC=N- (fig. 3.13).

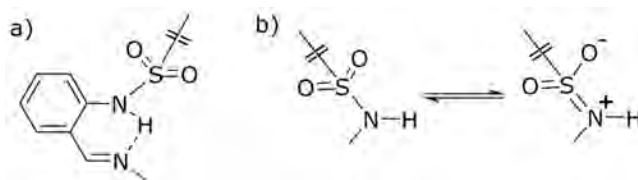


Fig. 3.13. (a) Enlaces de H intramoleculares encontrados en otras bases de Schiff N-tosiladas; (b) formas de resonancia para grupos sulfonamido.

3. Resultados y discusión

La unidad asimétrica de $H_2L^2_{BS}$ únicamente contiene una molécula cristalograficamente independiente. Sin embargo, en la celda unidad, por tratarse de un grupo centrosimétrico, *P-1*, coexiste con esta molécula, un conformero invertido, estando ambas moléculas relacionadas por dos enlaces de H (fig. 3.14). La capacidad de $H_2L^2_{BS}$ para formar conformeros diferentes está relacionada con un significativo grado de libertad de torsión, que está especialmente asociado a los enlaces simples que corresponden a los grupos metileno y sulfonamida. En $H_2L^2_{BS}$ el $NH_{sulfonamídico}$ está involucrado en enlaces de H intermoleculares $N1-H \cdots O_{tosil}^{\#}$, que son responsables de la existencia de dímeros (fig. 3.14).

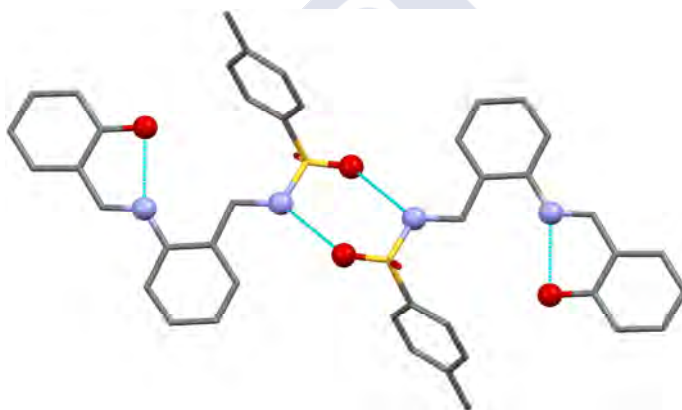


Fig. 3.14. Estructura dimérica, por enlace de H, en $H_2L^2_{BS}$.

Tabla 3.2. Distancias de enlaces (Å) y ángulos ($^\circ$) encontrados para $H_2L^2_{BS}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
C1-S1	1,767(3)	C1-S1-N1	107,69(11)
N1-S1	1,624(2)	C7-N1-S1	117,28(17)
N1-C7	1,461(3)	O1-S1-O2	119,41(11)
C7-C8	1,506(3)	N1-C7-C8	113,2(2)
C13-N2	1,422(3)	N2-C14-C15	121,6(2)
N2-C14	1,284(3)	C13-N2-C14	121,9(2)
C20-O3	1,350(3)	O3-C20-C15	121,6(2)
Enlace de H			
D-H \cdots A	d(D-H)		
N1-H1A \cdots O1 $^{\#1}$	0,81(3)		
O3-H3 \cdots N2	0,93(3)		

$^{\#1}$ $-x+1, -y, -z$

3.2. Caracterización de los ligandos

La existencia de estos contactos N-H...O puede contribuir a la polarización de los enlaces $\text{NH}_{\text{sulfonamídico}}$, facilitando su desprotonación. Esta polarización puede ocurrir debido al flujo de carga de los enlaces π , que podría estar apoyado por la naturaleza sp^2 de los átomos de $\text{N}_{\text{sulfonamídico}}$. Este tipo de interacciones es típica de derivados de amidas,^{89,109,128-135} y pueden ser también consideradas como un ejemplo de enlaces π -cooperativos,¹³³ o de enlaces de H asistidos por resonancia (RAHB).¹³⁶ La polarización del enlace N-H podría aumentar la capacidad donadora de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ en su comportamiento como ligando, puesto que también favorece formas de resonancia zwitteriónicas (fig. 3.13, b), aunque el peso de las formas neutras es siempre predominante.¹³³⁻¹³⁵

3.2.2.3 Estructura molecular de $\text{H}_2\text{L}^3_{\text{BS}}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha confirmado que un cristal de color fuertemente anaranjado y forma prismática (0,32 x 0,28 x 0,18 mm) obtenido de una disolución de $\text{H}_2\text{L}^3_{\text{BS}}$ en metanol corresponde al tautómero de cadena. La unidad asimétrica consta de una única molécula del ligando $\text{H}_2\text{L}^3_{\text{BS}}$. En la celda unidad, sin embargo, por tratarse de un grupo centrosimétrico, *P*-1, coexiste con esta molécula, un confórmero invertido. La fig. 3.15 muestra un diagrama ORTEP de una de estas moléculas. $\text{H}_2\text{L}^3_{\text{BS}}$ presenta conformación *E* respecto del grupo imino, estabilizada por la presencia del enlace de H intramolecular O3-H3...N2 (1,65 Å entre H3 y N2), cuya intensidad se puede calificar de moderada.¹²⁸ Además, $\text{H}_2\text{L}^3_{\text{BS}}$ adopta una conformación molecular *sin-exo* en la que O3 apunta hacia N2 (*sin*), mientras que N1 ocupa una posición externa al dominio enlazante (*exo*).

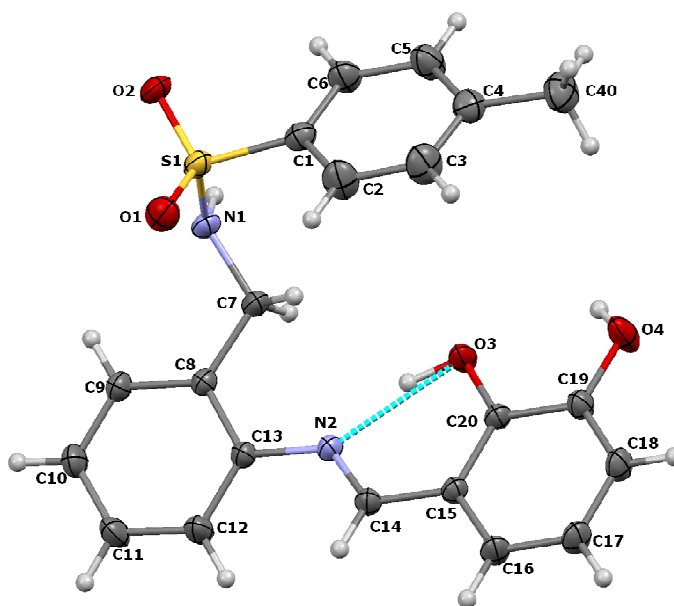


Fig. 3.15. Estructura molecular de $H_2L^3_{BS}$ mostrando la existencia de enlace de H intramolecular $O3-H3\cdots N2$. Los elipsoides se han representado al 20% del nivel de probabilidad.

Como ya ocurriera con $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$ por ser una base de Schiff que deriva de salicilaldehído, podría experimentar tautomería ceto-enólica,⁹⁹ si bien los datos cristalográficos, recogidos a temperatura ambiente, claramente indican que se trata del tautómero enólico. Las distancias y los ángulos de enlace más importantes (tabla 3.3, *vide infra*) se encuentran en los intervalos que para este tipo de bases de Schiff N-tosiladas establece la bibliografía.^{84,89,109,112,113,115-117,122-129}



Fig. 3.16. Interacciones de enlace de H entre dos moléculas de $H_2L^3_{BS}$ vecinas.

3.2. Caracterización de los ligandos

En $H_2L^3_{BS}$, O3 y O4 están involucrados en enlaces de H intermoleculares $O3-H3\cdots O4^{\#}$ y $O4-H4\cdots O3^{\#}$, que son responsables de la formación de dímeros (Fig. 3.16). Así mismo, el átomo de N sulfonamídico está involucrado en un enlace intermolecular $N1-H\cdots O_{tosil}$ con una molécula vecina lo que sirve para propagar las interacciones tridimensionalmente.

Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos de enlace más significativos para $H_2L^3_{BS}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
C1-S1	1,760(2)	O1-S1-O2	120,12(9)
S1-O1	1,4279(15)	O1-S1-N1	106,86(10)
S1-O2	1,4355(14)	O2-S1-N1	105,98(9)
S1-N1	1,6181(19)	O1-S1-C1	107,85(10)
N1-C7	1,474(2)	N1-S1-C1	106,65(8)
C7-C8	1,506(2)	C7-N1-S1	116,99(13)
C12-C13	1,389(2)	N1-C7-C8	114,60(14)
C13-N2	1,421(2)	C12-C13-N2	122,14(15)
C14-N2	1,286(2)	C8-C13-N2	117,61(14)
C20-O3	1,3311(19)	N2-C14-C15	121,38(14)
C19-O4	1,353(2)	O3-C20-C15	122,23(15)
Enlace de H		O3-C20-C19	118,65(14)
D-H \cdots A	d(D-H)	O4-C19-C18	119,61(16)
N1-H1 ^a \cdots O1 ^{#1}	0,79(3)	C9-C8-C13	118,18(15)
O3-H3 \cdots N2	1,02(4)		
O4-H4 \cdots O3 ^{#2}	0,81(4)		

^{#1} -x+2, -y-1, -z+1; ^{#2} -x+2, -y, -z

3.2.2.4 Estructura molecular de $H_2L^4_{BS}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha confirmado que un cristal de color amarillo obtenido de una disolución de $H_2L^4_{BS}$ en éter dietílico corresponde al tautómero de cadena. La fig. 3.17 muestra un diagrama ORTEP de esta molécula. $H_2L^4_{BS}$ presenta conformación *E* estabilizada por la presencia del enlace de H intramolecular $O3-H\cdots N2$ (1,83 Å entre H y N2). Como ya ocurriera con $H_2L^2_{BS}$ y $H_2L^3_{BS}$ la preferencia por el tautómero de cadena frente al tautómero de anillo se apoya en la existencia de la interacción $O3-H\cdots N2$. Además, $H_2L^4_{BS}$ adopta una conformación molecular *sin-exo*

en la que O3 apunta hacia N2 (*sin*), mientras que N1 ocupa una posición externa al dominio enlazante (*exo*).

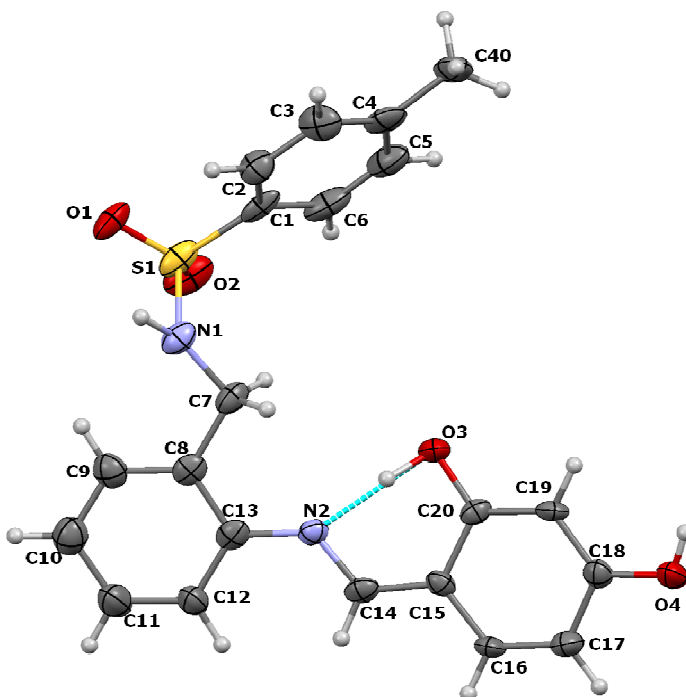


Fig. 3.17. Estructura molecular de $H_2L^4_{BS}$ mostrando la existencia de enlace de H intramolecular $O3-H \cdots N2$. Los elipsoides se han representado al 40% del nivel de probabilidad.

En $H_2L^4_{BS}$, N1, O3 y O4 están involucrados en enlaces de H intermoleculares $N1-H \cdots O3^\#$, $O3 \cdots O4^\#-H$ y $O4-H \cdots O3^\#$, que son responsables de la formación de polímeros 3-D (fig. 3.18).

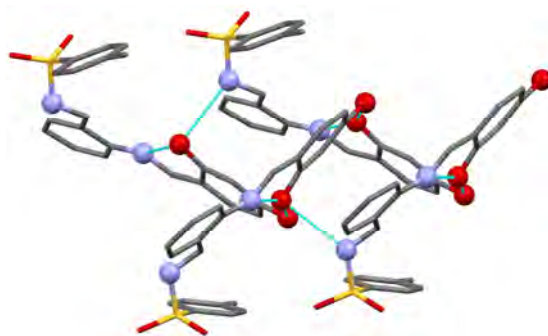


Fig. 3.18. Estructura polimérica 3-D, por enlace de H, en $H_2L^4_{BS}$.

3.2. Caracterización de los ligandos

Las distancias y los ángulos de enlace más importantes (tabla 3.4) se encuentran en los intervalos que para este tipo de bases de Schiff N-tosiladas, en forma enólica, establece la bibliografía. 84,89,109,112,113,115-117,122-129

Tabla 3.4. Distancias (Å) y ángulos de enlace más significativos en H₂L⁴_{BS}.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
C1-S1	1,765(7)	O2-S1-O1	121,9(3)
S1-O2	1424(4)	O2-S1-N1	104,3(3)
S1-O1	1,442(5)	O1-S1-N1	106,9(3)
S1-N1	1,623(5)	N1-S1-C1	109,2(3)
N1-C7	1,461(8)	C7-N1-S1	120,6(4)
C8-C13	1,393(8)	N1-C7-C8	113,0(5)
C12-C13	1,415(9)	N2-C13-C8	119,0(6)
C13-N2	1,391(7)	N2-C13-C12	122,3(5)
N2-C14	1,333(7)	N2-C14-C15	122,9(6)
C20-O3	1,311(6)	O3-C20-C19	121,9(5)
C18-O4	1,339(7)	O3-C20-C15	120,1(5)
Enlace de H		O4-C18-C19	123,7(6)
D-H...A	d(D-H)	O4-C18-C17	115,6(5)
N1-H1...O3 ^{#1}	1,02(6)		
O3-H3...N2	1,06		
O4-H4...O3 ^{#2}	0,84		

^{#1} x, y, z-1; ^{#2} x, -y+ 1/2, z- 1/2

3.2.2.5 Estructura molecular de H₂L⁶_{BS}

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha confirmado que un cristal de color beige obtenido de una disolución de H₂L⁶_{BS} en metanol corresponde al tautómero de cadena. La unidad asimétrica consta de dos moléculas, que en su esquema de nomenclatura se diferencian en el primer dígito, 1 ó 2. Estas moléculas (1 y 2) son ligeramente diferentes en su disposición espacial, lo que las hace diferentes, desde el punto de vista cristalográfico. De esta forma, la celda unidad triclinica contiene cuatro moléculas completas, relacionadas por simetría a través de un centro de inversión situado en el centro de la celda unidad. En la fig. 3.19, en la que se muestra un diagrama ORTEP de H₂L⁶_{BS}, se observa que la molécula presenta configuración E. La existencia de un enlace

de H intramolecular N1-H...N2 (2,39 Å entre H y N2) contribuye a la estabilización de la citada disposición espacial. Además, $H_2L_{BS}^6$ adopta una conformación molecular *sin-endo* en la que N3 apunta hacia N2 (*sin*), y N1 ocupa una posición del dominio enlazante (*endo*).

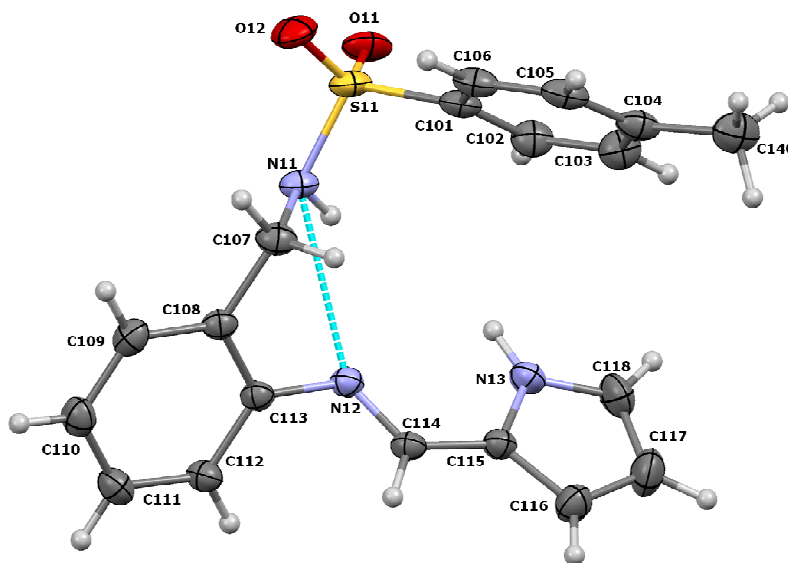


Fig. 3.19. Estructura molecular de $H_2L_{BS}^6$ mostrando la existencia de enlace de H intramolecular N1-H...N2. Los elipsoides se han representado al 20% del nivel de probabilidad.

Adicionalmente, existen enlaces de H intermoleculares entre los H pirrólicos y átomos de O de grupos tosilo vecinos que ocasionan la formación de dímeros (fig. 3.20). La existencia de estos enlaces intermoleculares pudiera ser la causa de la considerable torsión de los anillos pirrólicos, con respecto al anillo central de anilina ($62,2^\circ$ y $53,1^\circ$, para las moléculas 1 y 2, respectivamente), a pesar del efecto de la conjugación a través del grupo imino.

Entre las múltiples interacciones adicionales de carácter no covalente que dan lugar al empaquetamiento cristalino, cabe destacar la relativamente intensa interacción que existe entre los anillos aromáticos centrales de moléculas vecinas en la unidad asimétrica. Así se ha observado que la distancia entre los centroides de los

3.2. Caracterización de los ligandos

planos correspondientes los anillos de anilina es 3,62 Å, y que estos planos forman un ángulo muy cerrado (5,9°). Adicionalmente, existen un par de interacciones de tipo CH... π significativas, que también colaboran al esquema de empaquetamiento cristalino.

Las distancias y los ángulos de enlace más importantes (tabla 3.5, *vide infra*) se encuentran en los intervalos que para este tipo de bases de Schiff N-tosiladas establece la bibliografía.^{84,89,109,112,113,115-117,122-129}

Tabla 3.5. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativos para H₂L⁶_{BS}.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
C101-S11	1,761(2)	O12-S11-O11	119,54(11)
S11-O12	1,4221(17)	O12-S11-C101	108,39(10)
S11-O11	1,4395(17)	N11-S11-C101	108,47(8)
S11-N11	1,6261(16)	C107-N11-S11	116,45(13)
N11-C107	1,480(3)	N11-C107-C108	110,88(15)
C113-N12	1,416(2)	C114-N12-C113	117,90(15)
N12-C114	1,276(2)	C118-N13-C115	108,8(2)
C114-C115	1,419(3)	O22-S21-O21	119,18(9)
C115-N13	1,374(2)	O22-S21-C201	108,25(8)
C118-N13	1,347(3)	N21-S21-C201	108,10(7)
C201-S21	1,7685(16)	C207-N21-S21	116,13(12)
S21-O22	1,4227(14)	N21-C207-C208	110,60(14)
S21-O21	1,4386(13)	C214-N22-C213	119,03(15)
S21-N21	1,6289(14)	C218-N23-C215	109,05(18)
N21-C207	1,483(2)		
C213-N22	1,414(2)		
N22-C214	1,275(2)		
C214-C215	1,427(3)		
C215-N23	1,372(2)		
C218-N23	1,343(3)		
Enlace de H			
D-H...A	d(D-H) (Å)		
N11-H11...N12	0,86(2)		
N13-H13...O11 ^{#1}	0,88(3)		
N21-H21...N22	0,88(3)		
N23-H23...O21 ^{#2}	0,85(3)		

^{#1} -x+2, -y-1, -z+1; ^{#2} -x+2, -y, -z

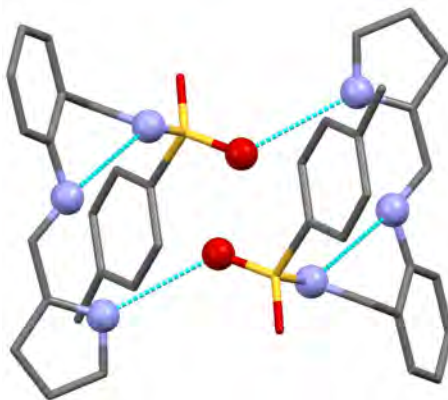


Fig. 3.20. Estructura dimérica por enlace de H en H₂L⁶_{BS}, mostrando las principales interacciones del empaquetamiento.

3.2.2.6 Estructura molecular de H₂L⁷_{BS}

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha confirmado que un cristal de color beige y forma prismática (0,52 x 0,10 x 0,09 mm) obtenido de una disolución de H₂L⁷_{BS} en etanol absoluto corresponde al tautómero de cadena.

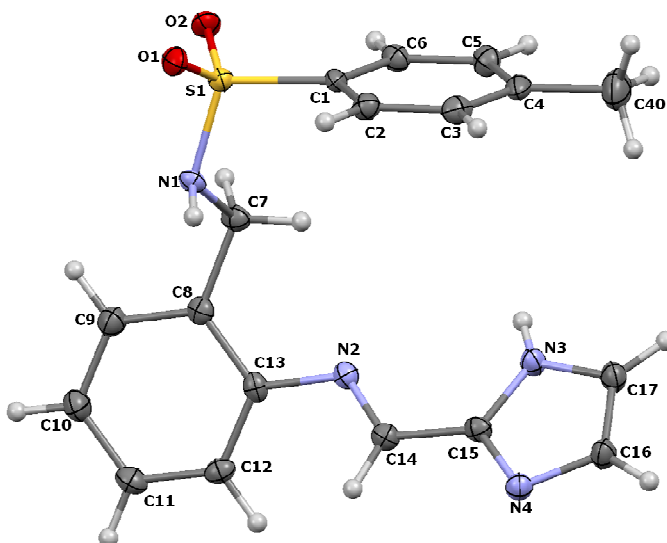


Fig. 3.21. Estructura molecular de H₂L⁷_{BS}. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

3.2. Caracterización de los ligandos

La fig. 3.21 muestra un diagrama ORTEP de esta molécula. $H_2L^7_{BS}$ adopta una conformación molecular *sin-exo* en la que N3 apunta hacia N2 (*sin*), mientras que N1 ocupa una posición externa al dominio enlazante (*exo*).

$H_2L^7_{BS}$, a pesar de las diferencias estructurales con $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$ y $H_2L^4_{BS}$, adopta también una conformación molecular *exo*. Sin embargo, $H_2L^6_{BS}$, a pesar de las semejanzas estructurales con $H_2L^7_{BS}$ adopta una conformación molecular *endo*. La superposición de las estructuras moleculares de $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^6_{BS}$, en la que se han hecho coincidir los residuos anilina de ambos ligandos (fig. 3.22), muestra claramente que la causa de la diferente conformación es un giro del enlace C7-C8, que posibilita la formación del enlace intramolecular N1-H \cdots N2 en $H_2L^6_{BS}$.

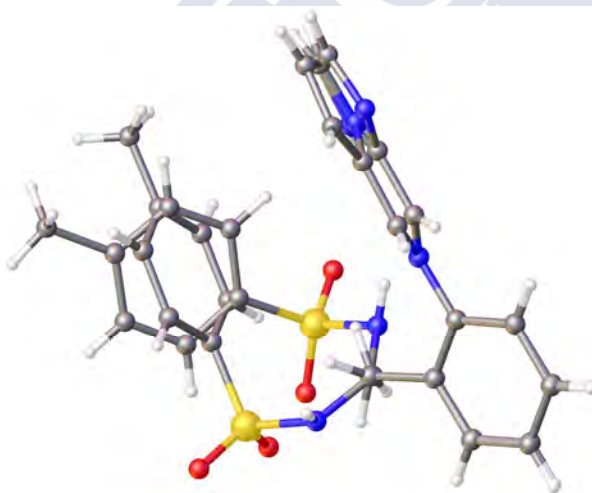


Fig. 3.22. Superposición de las estructuras moleculares de $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^6_{BS}$ en la que se han hecho coincidir los residuos anilina de ambos ligandos.

Es destacable que $H_2L^7_{BS}$, a pesar de la ausencia de enlace intramolecular N1-H \cdots N2, adopta conformación *E*. Existen, sin embargo, enlaces de H intermoleculares N3-H \cdots N4[#] así como N1-H \cdots O_{sulfonamídico}[#] entre moléculas vecinas que ocasionan la formación de polímeros lineales (fig. 3.23).

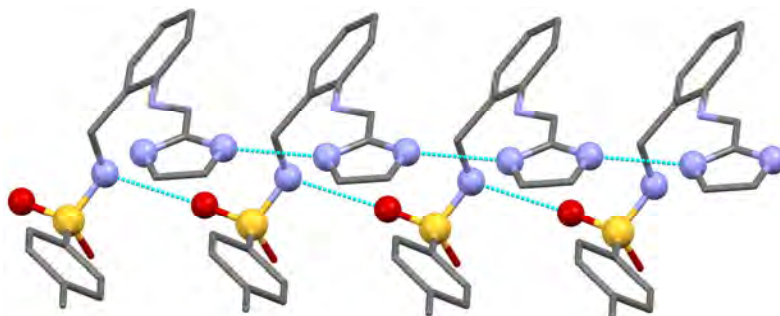


Fig. 3.23. Estructura polimérica en cadena, por enlace de H, en $H_2L^7_{BS}$, mostrando las principales interacciones del empaquetamiento.

La tabla 3.6 muestra los valores de distancias y ángulos de enlace más significativos. Puede decirse que tanto estos valores, como los restantes encontrados para $H_2L^7_{BS}$, se encuentran en el rango habitual para este tipo de bases de Schiff tosiladas y caracterizadas cristalográficamente.¹³⁷

Tabla 3.6. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativos para $H_2L^7_{BS}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
C1-S1	1,756(2)	O1-S1-O2	119,76(10)
S1-O1	1,4258(17)	O1-S1-N1	106,37(10)
S1-O2	1,4429(17)	O2-S1-N1	105,84(10)
S1-N1	1,629(2)	O1-S1-C1	109,03(10)
C15-N4	1,330(3)	O2-S1-C1	107,60(11)
C15-N3	1,353(3)	N1-S1-C1	107,66(10)
C15-C14	1,446(3)	N4-C15-N3	111,2(2)
N1-C7	1,486(3)	N4-C15-C14	123,7(2)
C13-N2	1,417(3)	N3-C15-C14	125,1(2)
N2-C14	1,276(3)	C7-N1-S1	116,58(16)
C17-N4	1,367(3)	C14-N2-C13	119,1(2)
Enlace de H			
D-H...A	d(D-H)		
N1-H1A...O2 ^{#1}	0,85(3)		
N3-H3A...N4 ^{#2}	0,81(4)		

^{#1}= x, y-1, z; ^{#2}= x, y+1, z

3.2.2.7 Estructura molecular de $H_2L^8_{BS}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha confirmado que un cristal de color amarillo y forma prismática (0,32 x 0,14 x 0,01 mm) obtenido de una disolución de $H_2L^8_{BS}$ en metanol corresponde a una base de Schiff. La estructura molecular de $H_2L^8_{BS}$

3.2. Caracterización de los ligandos

se caracteriza por la existencia de un enlace C=N como se deduce de los valores encontrados para la distancia N1-C7 (1,273 Å) y el ángulo N1-C7-C8 (119,07°). En la tabla 3.7 (*vide infra*) se recogen los datos y ángulos de enlace más significativos.

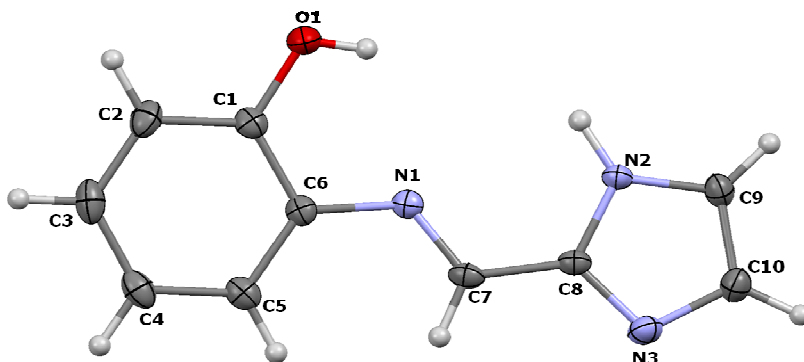


Fig. 3.24. Estructura molecular de H_2L^8 . Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

La fig. 3.24 muestra la estructura molecular de $H_2L^8_{BS}$ junto con el esquema de numeración. La disposición espacial de $H_2L^8_{BS}$ respecto del enlace $-HC=N-$, nos permite describirla como *E*. Esta configuración es facilitada por una interacción intramolecular mediante enlace de hidrógeno (tabla 3.7) $O1-H1 \cdots N1$ ¹³⁸⁻¹⁴¹.

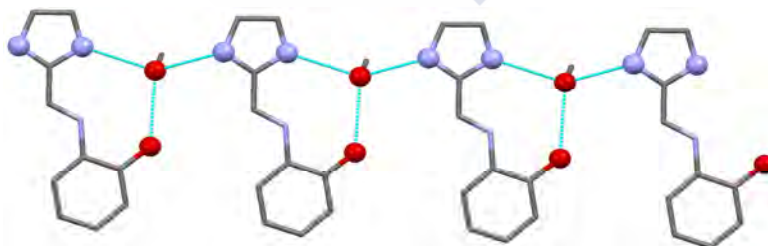


Fig. 3.25. Estructura polimérica en cadena por enlace de H en $H_2L^8_{BS}$, mostrando las principales interacciones del empaquetamiento.

La conformación *sin* de $H_2L^8_{BS}$, que es topológicamente equivalente a una línea recta, da como resultado un dominio enlazante convergente $O1N1N2$ estabilizado a través de interacciones intermoleculares $O1-H \cdots O1S \cdots H-N2$ con una molécula de metanol solvatado. La fig. 3.25 muestra la estructura polimérica en cadena

por enlace de H de $H_2L^8_{BS}$. Además, existen otras interacciones adicionales de carácter no covalente, como son las interacciones π - π y $C-H\cdots\pi$, que dan lugar al empaquetamiento cristalino.

Tabla 3.7. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más significativos para H_2L^8 .

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
N1-C7	1,273(2)	N1-C7-C8	119,07(17)
N1-C6	1,405(2)	C7-N1-C6	123,03(16)
O1-C1	1,365(2)	C9-N2-C8	107,69(15)
N2-C9	1,354(2)	C8-N3-C10	105,29(15)
C8-N3	1,334(2)	N2-C9-C10	106,33(17)
C10-N3	1,368(3)		
Enlace de H			
D-H \cdots A	d(D-H)		
O1-H1H \cdots N1	0,83(3)		
N2-H2A \cdots O1S	0,95(2)		
O1-H1H \cdots O1S	0,83(3)		
O1S-H1S \cdots N3 ^{#1}	0,88(3)		

^{#1} x-1, y, z

3.3 Estudio de equilibrios imina-tetrahydroquinazolina

Los ligandos H_2L^n ($n=1-7$), al ser derivados de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina con un aldehído, tienen la posibilidad de presentar isomería de cadena abierta-cadena cerrada. El seguimiento espectroscópico de la evolución del equilibrio imina-tetrahydroquinazolina, a temperatura de reflujo (61-78 $^\circ$ C), ha sido usado para conocer la influencia que ejerce el tiempo de reacción sobre estos sistemas. Así, se ha realizado un seguimiento mediante RMN de 1H de los brutos de reacción correspondientes a las síntesis de H_2L^1 , y H_2L^7 en las que se ha observado que, aún sin haberse completado la reacción, a medida que el tiempo aumenta también lo hace la proporción del isómero de anillo respecto del de cadena. Con el fin de estudiar la influencia que sobre la evolución del equilibrio de tautomerización de $H_2L^2_{BS}$ a temperatura ambiente ejerce el tiempo,

3.3. Estudio de equilibrios imina-tetrahidroquinazolina

se ha realizado un seguimiento mediante RMN de ^1H . A continuación se analizan en detalle estos seguimientos.

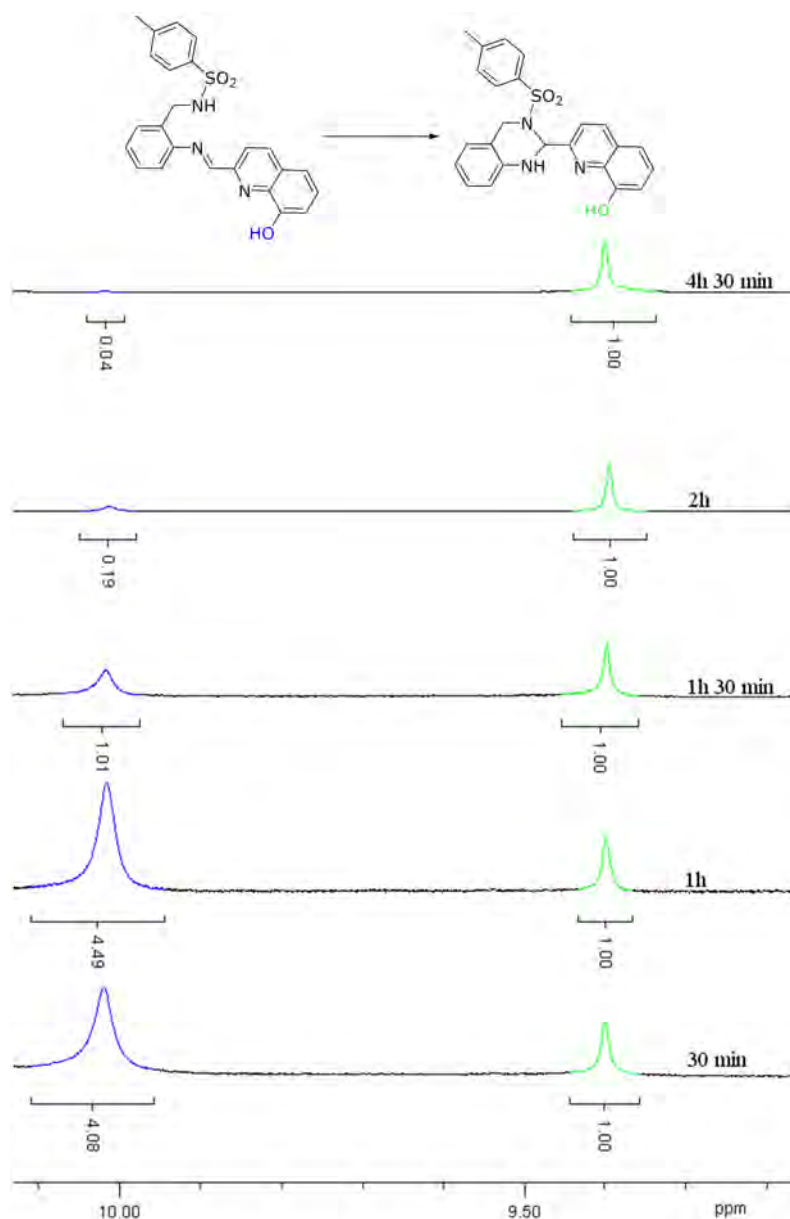


Fig. 3.26. Secciones de los espectros de RMN de ^1H (en $\text{dms-}d_6$) correspondientes a muestras sucesivas de material crudo extraído de la reacción de condensación entre 2-(tosilaminometil)anilina y 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído.

Síntesis de H_2L^1 . La fig. 3.26 muestra que transcurridos 30 min de reacción ya se han formado los dos tautómeros de H_2L^1 ,

siendo $H_2L^1_{BS}$ el predominante. Transcurrida 1 h de reacción, todavía existe un claro predominio del isómero de cadena (82%) sobre el isómero de anillo (18%), sin embargo transcurridas 1 h 30 min. ambos isómeros se encuentran en equilibrio. Después de 2 h de reacción el isómero predominante es $H_2L^1_{TQ}$ (84%) y transcurridas 4 h y 30 min el isómero de anillo es prácticamente la única forma de H_2L^1 en disolución (96%). Se han elegido como señales características de $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$ las correspondientes a sus protones fenólicos (10,0 ppm y 9,4 ppm, respectivamente). En todos los espectros, los valores de integración de la señal del protón fenólico de $H_2L^1_{BS}$ se han considerado 1,00 para facilitar la comparación visual. Los valores porcentuales de las formas $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$ se han obtenido a partir de sus correspondientes valores de integración.

Síntesis de H_2L^7 . La fig. 3.27 muestra que transcurridos 30 min de reacción, y sin que ésta haya finalizado, ya se han formado los dos tautómeros de H_2L^7 , aunque $H_2L^7_{BS}$ es mucho más abundante (85%) que $H_2L^7_{TQ}$ (15%). Transcurridas 2 h de reacción, y aunque ésta no ha finalizado, todavía existe un claro predominio del isómero de cadena (66%) sobre el isómero de anillo (34%).

Después de 17 h de reacción los reactivos de partida han desaparecido y ambos isómeros se encuentran prácticamente en equilibrio (52% de $H_2L^7_{BS}$ y 48% de $H_2L^7_{TQ}$). Transcurridas 43 h el isómero de anillo es la forma predominante en disolución (73%). Se han elegido como señales características las correspondientes a sus protones metilénicos de $H_2L^7_{BS}$ (4,1 ppm) y $H_2L^7_{TQ}$ (4,3 y 4,5 ppm). En todos los espectros, los valores de integración de la señal del protón metilénico de $H_2L^7_{BS}$ se han considerado 1,00 para facilitar la comparación visual. Los valores porcentuales de las formas $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^7_{TQ}$ se han obtenido a partir de sus correspondientes valores de integración, teniendo en cuenta que la señal a 4,1 ppm corresponde a

3.3. Estudio de equilibrios imina-tetrahidroquinazolina

2H mientras que la señales a 4,3 y 4,5 ppm corresponde a 1H, cada una.

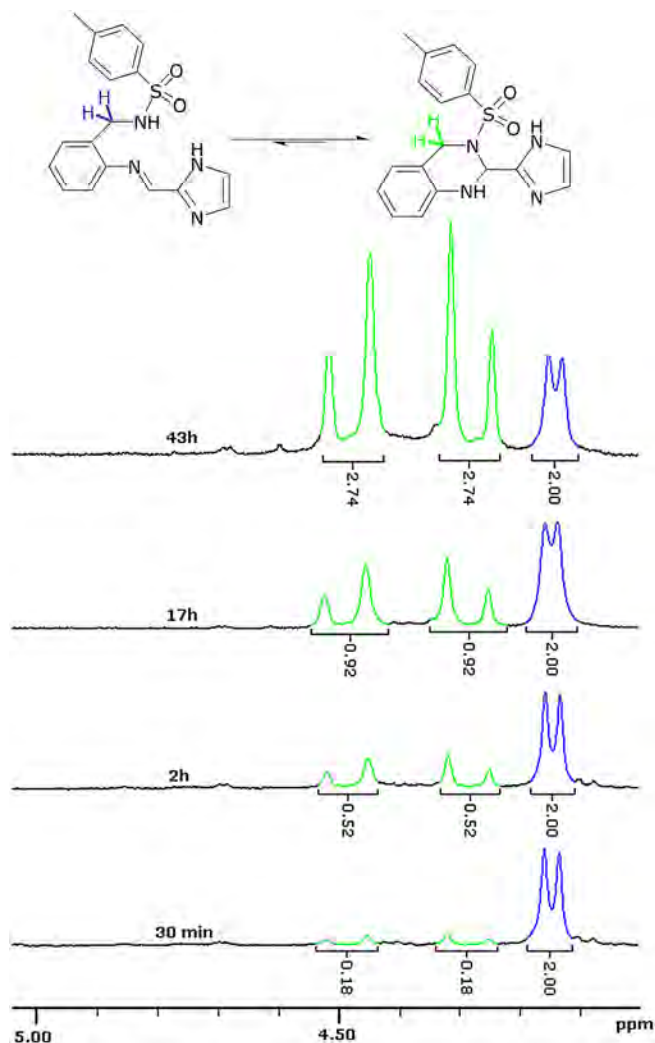


Fig. 3.27. Secciones de los espectros de RMN de ^1H (en $\text{dms}\text{-}d_6$) correspondientes a muestras sucesivas de material crudo extraído de la reacción de condensación entre 2-(tosilaminometil)anilina e imidazol-2-carboxaldehído que da lugar a H_2L^7 .

Evolución de una disolución de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$. La realización paulatina de espectros de RMN de ^1H sobre la misma muestra durante 14 días ha permitido observar la evolución de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ con el tiempo (fig 3.28). Se ha elegido como señal característica de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ la correspondiente al protón fenólico (12,47 ppm) comprobándose que ya desde el

primer momento se detecta, en la región 12,5-9,5 ppm, la presencia de una pequeña señal a 9,73 ppm, que pone de manifiesto la presencia de un nuevo protón fenólico correspondiente a $H_2L^2_{TQ}$.

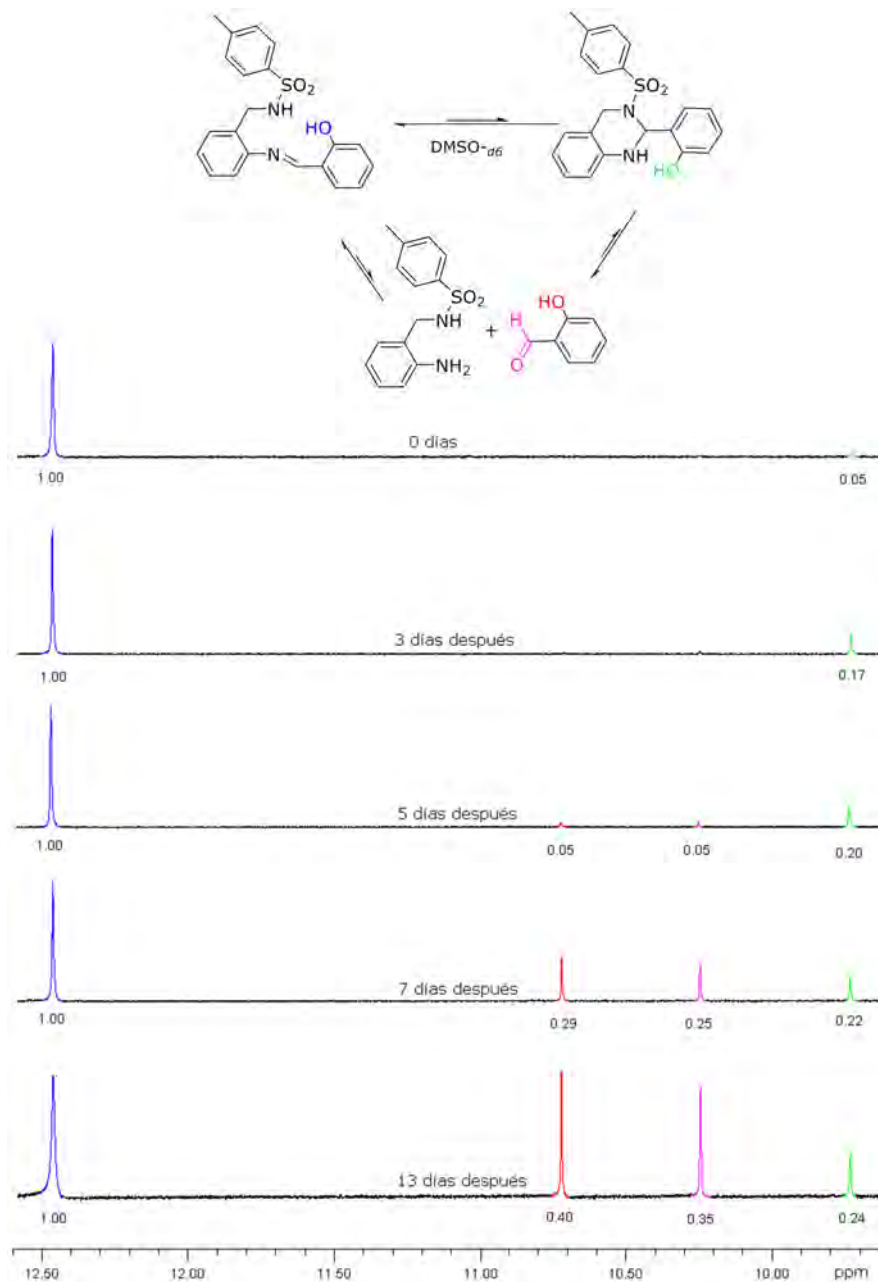


Fig. 3.28. Seguimiento mediante RMN de 1H de la evolución de H_2L^2 en $DMSO-d_6$ a lo largo de 14 días.

3.3. Estudio de equilibrios imina-tetrahidroquinazolina

La intensidad de esta señal aumenta paulatinamente con el paso del tiempo, indicando que la proporción del isómero de anillo crece desde el 5% hasta el 19%, al cabo de 13 días. Así mismo, es destacable que transcurridos 5 días comienza a ser evidente la presencia de dos nuevas señales a 10,23 y 10,73 ppm, atribuidas a los protones de los grupos -OH y -HCO del salicilaldehído. Esto, claramente, indica la lenta y paulatina descomposición de H_2L^2 en los reactivos de partida, como consecuencia de la hidrólisis del enlace -HC=N-, por acción del agua contenida en la disolución de dmsó. Así, se ha puesto de manifiesto la reversibilidad de la reacción de formación de la base de Schiff.

Los seguimientos espectroscópicos realizados, tanto a temperatura de reflujo como ambiente, apuntan hacia una mayor estabilidad termodinámica del isómero de anillo respecto del de cadena, el cual, en contraste, se forma más rápidamente. Con el fin de realizar un estudio sobre la estabilidad relativa de los diferentes isómeros estructurales (cadena-anillo) y configuracionales (R-S) de H_2L^1 y H_2L^2 se han llevado a cabo cálculos energéticos teóricos (DFT).

Cálculos DFT para el sistema $H_2L^1_{BS}$ - $H_2L^1_{TQ}$. La adecuación de los cálculos teóricos (DFT) para estimar la conformación de menor energía en el estudio de estos sistemas es patente en la fig. 3.29, en la que es clara la coincidencia entre los parámetros geométricos encontrados y los estimados mediante DFT para $H_2L^1_{TQ}$.

Los cálculos han puesto de manifiesto que la conformación de mínima energía del isómero de anillo $H_2L^1_{TQ}$ (fig. 3.30, derecha) es más estable ($\Delta E = -7,93 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G = -5,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la conformación de mínima energía del isómero de cadena (*E*)- $H_2L^1_{BS}$ (fig. 3.30, izquierda). La conformación *anti* de los residuos aldehído y amina en $H_2L^1_{BS}$, dando lugar a dos dominios enlazantes O,N y N,N

separados, es acorde con la deducción realizada mediante un experimento NOE (*vide supra*).

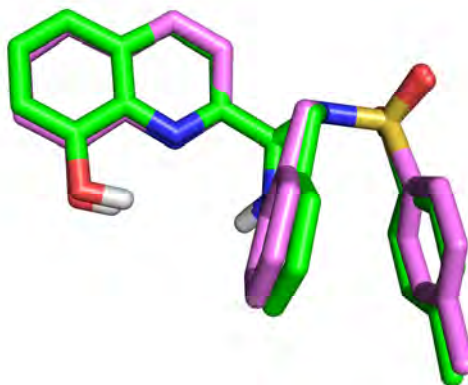


Fig. 3.29. Superposición de la estructura molecular de H₂L¹_{TQ} calculada usando DFT/M06, en metanol (verde) y la experimentalmente obtenida mediante difracción de rayos X (violeta).

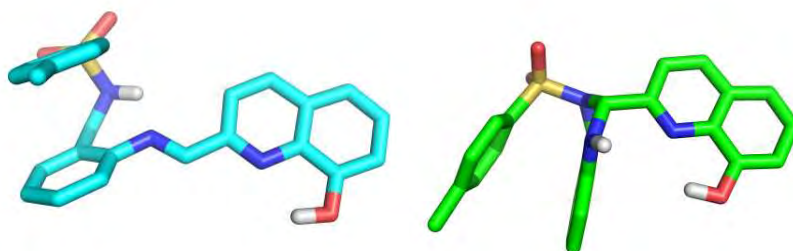


Fig. 3.30. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT/M06) de (E)-H₂L¹_{BS} (izquierda) y H₂L¹_{TQ} (derecha).

Otras conformaciones del isómero de cadena (E)-H₂L¹_{BS} con los dominios enlazantes O,N y N,N en posición *sin* han demostrado ser menos estables que en disposición *anti*. La fig. 3.31 muestra dos de estas conformaciones con diferente torsión del grupo tosilo. La conformación *sin* con el tosilo plegado hacia el residuo anilina (derecha) es 4,4 kcal·mol⁻¹ menos estable que la conformación *anti*, mientras que con el tosilo hacia delante (izquierda) la conformación resulta 3,8 kcal·mol⁻¹ menos estable.

3.3. Estudio de equilibrios imina-tetrahydroquinazolina

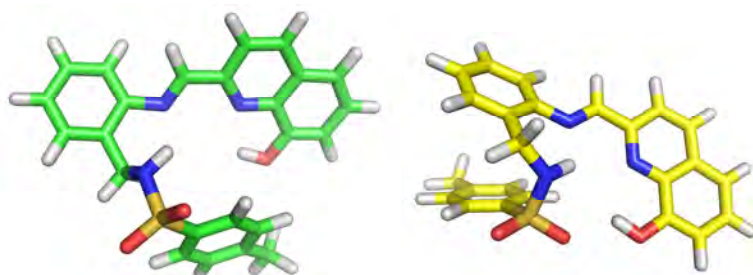


Fig. 3.31. Conformaciones (calculadas usando DFT/M06) de $(E)\text{-H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ con los dominios enlazantes O,N y N,N en *sin* y con el tosilo hacia atrás (derecha) y hacia delante (izquierda).

Cálculos DFT para $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$. Los cálculos realizados para $(E)\text{-H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ han dado como resultado que el conformero más estable de este tautómero (fig. 3.32, izquierda) es el que coincide con el hallado experimentalmente mediante difracción de rayos X (fig. 3.32, derecha). $(E)\text{-H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ adopta una conformación molecular que se caracteriza por la disposición del $\text{O}_{\text{fenólico}}$ apuntando hacia el $\text{N}_{\text{imínico}}$ (*sin*) mientras que el $\text{N}_{\text{sulfonamídico}}$ ocupa una posición externa al dominio enlazante (*exo*). Esta conformación *sin-exo* es acorde con la deducción realizada mediante un experimento NOESY (*vide supra*).



Fig. 3.32. Estructura molecular de $(E)\text{-H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ calculada usando DFT/M06 (izquierda) y la experimentalmente obtenida mediante difracción de rayos X (derecha).

Otras conformaciones de $(E)\text{-H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$, como la *sin-endo*, con el $\text{N}_{\text{sulfonamídico}}$ apuntando hacia del dominio enlazante O,N, o la *anti-endo*, con el $\text{O}_{\text{fenólico}}$ en una posición externa al dominio enlazante N,N, han demostrado ser menos estables que la configuración *sin-exo*

antes citada. La fig. 3.33 muestra dos de estas conformaciones. La conformación *sin-endo* (izquierda) es 3,0 kcal·mol⁻¹ menos estable que la conformación *sin-exo*, mientras que la conformación *anti-endo* (derecha) resulta 1,8 kcal·mol⁻¹ menos estable.



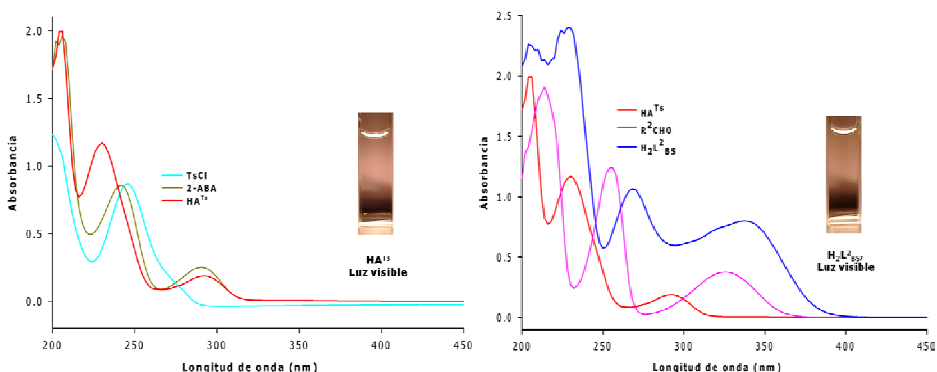
Fig. 3.33. Conformaciones calculadas (usando DFT/M06) de $H_2L^2_{BS}$: *sin-endo* (izquierda) y *anti-endo* (derecha).

3.4 Estudio de propiedades fotoquímicas

La espectrometría UV-Vis nos permite observar no sólo las bandas de absorción más características de los ligandos y de sus reactivos de partida, sino también las λ_{exc} más adecuadas para el estudio de emisión de fluorescencia. A continuación se detalla el estudio de las propiedades fotoquímicas de $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$.

Espectro de absorción de $H_2L^2_{BS}$. De entre las intensas bandas de absorción de $H_2L^2_{BS}$, la que se observa a aproximadamente 204 nm claramente tiene su origen en el residuo anilina, puesto que tanto 2-aminometilanilina (2-ABA) como 2-(tosilaminometil)anilina (HA^{Ts}) presentan esta banda que, por el contrario, está ausente en el reactivo 2-hidroxibenzaldehído (R^2CHO). Las bandas a 228 y 338 nm probablemente tienen su origen en la región aromática del residuo aldehído, puesto que éste también las presenta, aunque sus $\lambda_{máx}$ son ligeramente menores (214 y 326 nm, respectivamente).

3.4. Estudio de propiedades fotoquímicas



La banda que se observa a aproximadamente 268 nm podría corresponder al grupo -HC=N- .¹⁴² La banda que en el reactivo 2-hidroxibenzaldehído se observa a 255 nm desaparece como resultado de la condensación con 2-(tosilaminometil)anilina, por lo que ha sido atribuida al grupo C=O .¹⁴³

Espectros de absorción de H₂L¹_{BS} y H₂L¹_{TQ}. Los espectros de H₂L¹_{BS} y H₂L¹_{TQ} (fig. 3.35) se caracterizan por presentar dos bandas intensas a 206 y 248 nm, la primera de ellas con origen en el residuo anilina HA^{Ts} (205, 226, 287 nm) y la segunda en el residuo aldehído R¹CHO (210, 242, 263 y 309 nm). Además, H₂L¹_{BS} presenta una tercera banda a 267 nm, que supone la diferencia más notable con H₂L¹_{TQ}, lo que es coherente con su asignación al grupo -HC=N- . La banda que en el reactivo 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído se observa a 263 nm desaparece como resultado de la condensación con 2-(tosilaminometil)anilina, por lo que ha sido atribuida al grupo C=O .¹⁴³

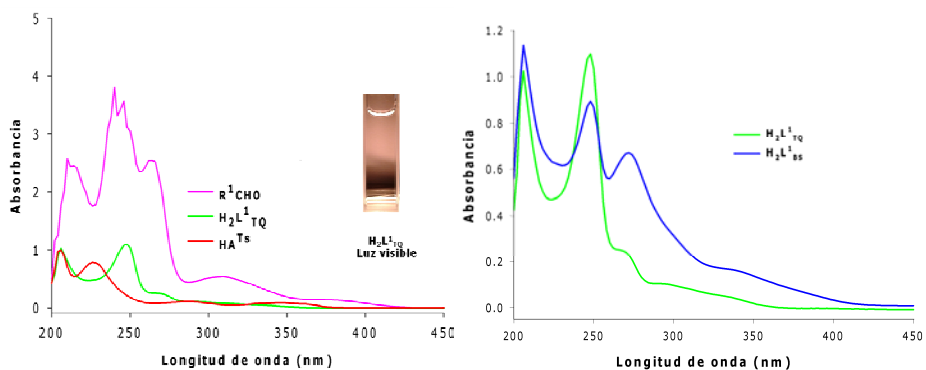


Fig. 3.35. Izq.: espectro de absorción (en MeOH, 10^{-4} M) de $H_2L^1_{BS}$, junto con sus reactivos de partida, HA^{Ts} y R^1CHO . Der.: superposición de los espectros UV-Vis de $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$.

Espectros de emisión de fluorescencia de $H_2L^1_{TQ}$ y $H_2L^2_{BS}$. El espectro de $H_2L^1_{TQ}$, excitado con $\lambda_{exc} = 300$ y con $\lambda_{exc} = 324$ nm, muestra tres máximos de emisión a 347, 402 y 510 nm (fig 3.36) aunque las intensidades relativas de las dos primeras varían con λ_{exc} . Cuando $\lambda_{exc} = 300$ nm, la emisión más intensa es la de $\lambda = 347$ nm, mientras que cuando $\lambda_{exc} = 324$ nm, la emisión más intensa es la de $\lambda = 402$ nm. Estas dos bandas de emisión de fluorescencia, con toda probabilidad, tienen su origen en los residuos 2-(tosilaminometil)anilina (HA^{Ts}) y 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído (R^1CHO), respectivamente. La banda con $\lambda_{max} = 510$ nm podría originarse en una transferencia intramolecular de un protón dando lugar a una molécula biradicálica.⁷²

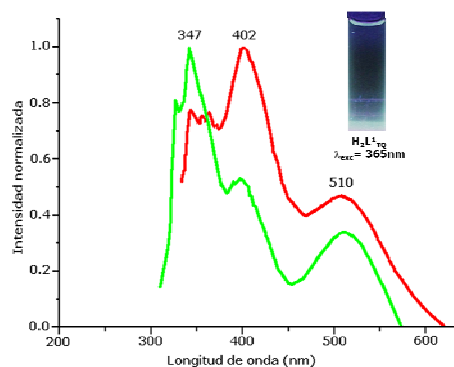


Fig. 3.36. Espectros de emisión $H_2L^1_{TQ}$ (en MeCN) obtenidos con $\lambda_{exc} = 300$ nm (verde) y con $\lambda_{exc} = 324$ nm (rojo).

3.4. Estudio de propiedades fotoquímicas

En la fig. 3.37 se muestran los espectros de HA^{Ts} en MeCN (izquierda) y R¹CHO en MeOH (derecha), los cuales se caracterizan por presentar sendas bandas de emisión con $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 292 \text{ nm}$) y $\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$), respectivamente.^{144,145}

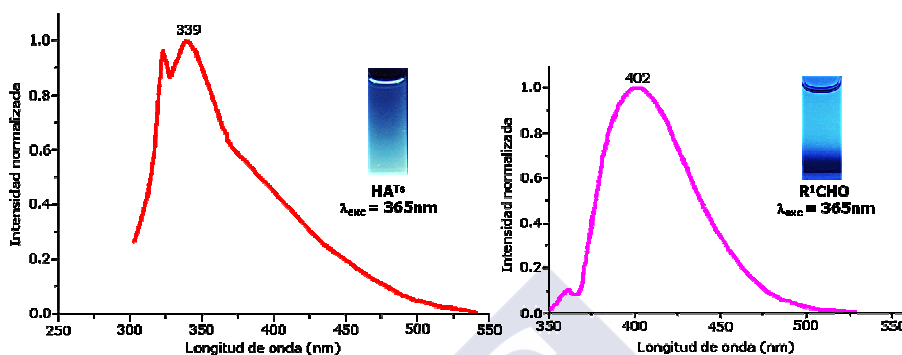


Fig. 3.37. Espectros de emisión de HA^{Ts} (izquierda) y R¹CHO (derecha).

Con el fin de determinar cuál es el origen de la banda de emisión de HA^{Ts} ($\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$) se ha medido la emisión de sus reactivos de partida 2-ABA y cloruro de tosilo hallándose que este último no emite. Por el contrario, una disolución de 2-ABA en MeCN excitada con $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ da lugar a un espectro de emisión con un máximo a $\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$ (fig. 3.38) que destaca por su elevado rendimiento cuántico (0,118). Así, se puede afirmar que la banda de emisión más energética de H₂L¹_{TQ} tiene su origen en una molécula excitada derivada de la anilina.

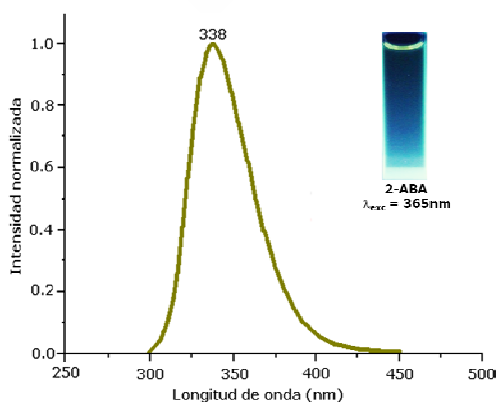


Fig. 3.38. Espectro de emisión de 2-ABA en MeCN.

El estudio de una disolución de $H_2L^2_{BS}$ en acetonitrilo puso de manifiesto la ausencia de emisión de fluorescencia a temperatura ambiente. Así, la condensación de 2-hidroxibenzaldehído (R^2CHO) con 2-(tosilaminometil)anilina (HA^{Ts}) determina la pérdida de emisión fluorescente del residuo anilina.

3.5 Síntesis de los complejos

En la selección de los iones metálicos para este estudio se han tenido en cuenta sus geometrías de coordinación preferentes, al ser éste un factor que pudiera influir en el control de la estequiometría del complejo formado. Así, la geometría octaédrica, como la requerida frecuentemente por Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , es adecuada para la formación de $M(HL^n_{BS})_2$, mientras que la geometría plano-cuadrada, como la comúnmente adoptada por Pd^{2+} , es más adecuada para la formación de $M_2(L^n_{BS})_2$ aunque no impide la formación de $M(HL^n_{BS})_2$.

Los ligandos empleados en la obtención de $M_2(L^n_2)$ y $M(HL^n)_2$ han sido diseñados para actuar como mono- o dianiónicos, al presentar, cuando menos, dos protones con diferente acidez relativa. Así, el ligando $H_2L^7_{BS}$ al combinar un protón de un grupo -NH-sulfonamídico ($pK_a \approx 10,2$)¹⁴⁶ y un protón de un grupo -NH-imidazólico ($pK_a \approx 14,3$),¹⁴⁷ muestra una mayor resistencia a la pérdida del segundo protón. $H_2L^6_{BS}$ combina un protón de un grupo -NH-sulfonamídico ($pK_a \approx 10,2$) y un protón de un grupo -NH-pirrólico ($pK_a \approx 17,5$)¹⁴⁸ por lo que el segundo de estos protones se perderá con mucha mayor dificultad.

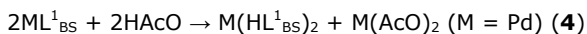
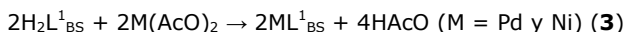
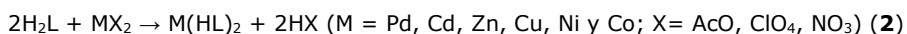
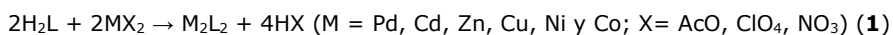
Sin embargo, la dificultad para la pérdida de dos protones en los ligandos $H_2L^n_{BS}$ ($n=1-5$) podría ser semejante al combinar un protón de un grupo -OH y un protón de un grupo -SO₂NH-. Así, $H_2L^1_{BS}$ combina un protón de un grupo -OH quinolínico ($pK_a \approx 9,8$)¹⁴⁹ y un protón de un grupo -NH-sulfonamídico ($pK_a \approx 10,2$) por lo que, aún

3.5. Síntesis de los complejos

presentando una acidez semejante, el primero de estos protones se perderá con mayor facilidad. Habida cuenta de la acidez de los dos protones mencionados, cualquiera de estos ligandos está facultado para bidesprotonarse en presencia de una base de Bronsted débil, como sucede con el ión acetato, e incluso en su ausencia. Así, se han podido obtener complejos como $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$, en los que las moléculas de ligando se hallan mono- y bidesprotonadas, sin que se haya añadido base de Bronsted alguna.

En la obtención de los compuestos metálicos se han empleado dos procedimientos ampliamente conocidos, la reacción de H_2L con una sal metálica MX_2 ($\text{X} = \text{AcO}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$), y alternativamente, la oxidación electroquímica del metal (M) sumergido en una disolución de H_2L . A continuación se analiza la influencia de algunas de las condiciones de reacción (temperatura, relación molar y tiempo) empleadas en la obtención de los complejos M_2L_2 y $\text{M}(\text{HL})_2$.

Reacción de H_2L con MX_2 . Las reacciones **(1)** y **(2)**, en las que se han empleado las relaciones molares 1:1 y 2:1 ($\text{H}_2\text{L}:\text{MX}_2$), respectivamente, se han llevado a cabo en metanol, tanto a temperatura ambiente como de reflujo (fig. 3.39).



De este estudio se desprende que a temperatura de reflujo se acortan los tiempos de reacción necesarios para la obtención de M_2L_2 y $\text{M}(\text{HL})_2$. Sin embargo, el uso de temperatura ambiente o de reflujo no discrimina entre la formación de uno u otro tipo de complejo. La

relación molar empleada en la reacción, en cambio, juega un papel crucial en la estequiometría del compuesto metálico, esto es, la relación molar 1:1 conduce generalmente a M_2L_2 , mientras que la relación molar 2:1 ($H_2L:MX_2$) conduce a $M(HL)_2$. Se debe mencionar que, los rendimientos de estos procesos son ocasionalmente bajos al formarse junto con M_2L_2 una cantidad variable de $M(HL)_2$, que por ser muy poco soluble en metanol permite su separación por filtración.

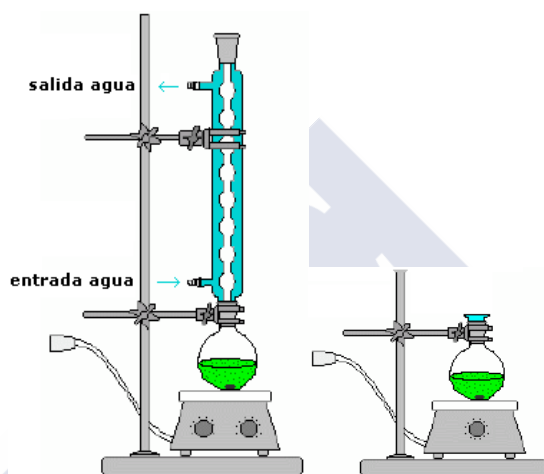


Fig.3.39. Montajes de reacción a temperatura ambiente (der.) y de reflujo (izq.).

Seguimientos espectroscópicos realizados durante la obtención de $Ni(L^{1_{BS}})$ y $Pd(L^{1_{BS}})$ han puesto de manifiesto que transcurridos 5 min de reacción, e incluso antes, ya se detecta su formación (*vide infra*), lo que indica la rápida bidesprotonación de $H_2L^{1_{BS}}$ (reacción **3**).¹⁵⁰ Uno de estos seguimientos ha mostrado, también, que siendo 5,5 el pH de la disolución y encontrándose en la misma exceso de ligando, $Pd(L^{1_{BS}})$ evoluciona a $Pd(HL^{1_{BS}})_2$. Por tanto, es plausible que sea el pH decreciente, al liberarse paulatinamente ácido acético, el factor determinante de la evolución de $Pd(L^{1_{BS}})$ a $Pd(HL^{1_{BS}})_2$ por protonación del N sulfonamídico (reacción **4**).

Oxidación electroquímica de M. Por su sencillez y buenos resultados en ocasiones precedentes,^{110,115} se ha elegido este procedimiento (fig. 3.40) como alternativa en la preparación de

3.5. Síntesis de los complejos

algunos de los compuestos metálicos de este trabajo. Las reacciones (5) y (6) se han llevado a cabo en acetonitrilo, a temperatura ambiente, empleando voltajes y amperajes que aseguran la viabilidad de los procesos a velocidades razonables.^{129,137} Manteniendo invariables el número de moles de H_2L y el amperaje, se han empleado los tiempos de reacción (t) para controlar la obtención de $M(HL)_2$ (t) y M_2L_2 ($2t$).

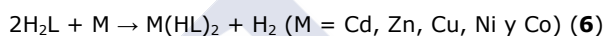
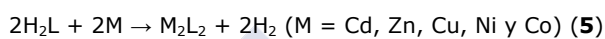
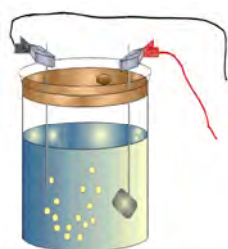


Fig. 3.40. Celda electroquímica.

La oxidación electroquímica es un procedimiento particularmente adecuado para la obtención de compuestos de los tipos $M(L^n_{BS})$ y $M_2(L^n_{BS})_2$ ($n=1-5$), puesto que los protones liberados por el ligando en su desprotonación no acidifican el medio, sino que son reducidos generándose hidrógeno. De esta forma, se evita la evolución de $M(L^n_{BS})$ y $M_2(L^n_{BS})_2$ a $M(HL^n_{BS})_2$, que es una de las principales causas de los bajos rendimientos en las síntesis de $M_2(L^n_{BS})_2$ vía reacción de MX_2 con $H_2L^n_{BS}$ ($n=1-5$). La semejante acidez de los protones en $H_2L^n_{BS}$ ($n=1-5$) favorece su bidesprotonación y, en consecuencia, la formación de $M_2(L^n_{BS})_2$, algo que no ocurre en $H_2L^n_{BS}$ ($n=6-8$).

3.6 Caracterización de los complejos

La caracterización de los complejos se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido. La combinación de los resultados obtenidos mediante RMN de 1H y ^{13}C , IR, espectrometría de masas y análisis elemental, ha permitido la

caracterización de la totalidad de los complejos. Adicionalmente, empleando difracción de rayos X de monocristal, se ha determinado la estructura molecular de los siguientes complejos: $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2\cdot 1,75\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, $\text{Cd}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2$, $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8_{\text{BS}})_4(\text{HL}^8_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2\cdot 4\text{MeOH}$, $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2\cdot 2\text{HOAc}$, $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Ni}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2\cdot[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{Amida}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, y $\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2\cdot[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{AcOEt}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.6.1 Caracterización espectroscópica

La completa relación de los datos obtenidos con el fin de caracterizar los complejos mediante espectrometría de masas, RMN e IR se recoge en la sección experimental.

3.6.1.1 Espectrometría de masas

Los espectros de masas, realizados empleando las técnicas FAB^+ , ESI^+ o MALDI-TOF^+ , son cruciales en la identificación de la estequiometría del compuesto metálico como ML , M_2L_2 o $\text{M}(\text{HL})_2$.

Los diferentes espectros realizados han puesto de manifiesto que los aductos $[\text{M}(\text{HL}^n)_2+\text{H}(\text{Na,K})]^+$, $[\text{M}(\text{L}^n)+\text{H}(\text{Na,K})]^+$ y $[\text{M}_2(\text{L}^n)_2+\text{H}(\text{Na,K})]^+$ son visibles con las técnicas FAB^+ y ESI^+ , aunque estas señales se caracterizan por su baja intensidad relativa. Las técnicas MALDI-TOF^+ o NALDI-TOF^+ permiten la observación de los citados picos, con una mayor intensidad relativa. La fig. 3.41 ilustra lo anterior. Así, se ha observado la existencia de aductos $[\text{M}_2\text{L}_2+\text{H}(\text{Li,Na,K})]^+$ en casos en los que estos picos no eran visibles empleando las técnicas FAB^+ y ESI^+ .

El perfil isotópico de metal, muy diferente en especies mono- y dinucleares de paladio, cadmio, zinc, níquel y cobre, ha posibilitado

3.6. Caracterización de los complejos

una asignación rigurosa de las señales correspondientes a los aductos. En la fig. 3.42 se muestran los perfiles isotópicos de $[\text{Cd}(\text{L}^1)+\text{H}]^+$, $[\text{Pd}(\text{L}^5)+\text{H}]^+$, $[\text{Cd}(\text{HL}^7)_2+\text{H}]^+$ y $[\text{Cd}_2(\text{L}^7)_2+\text{H}]^+$. La observación de $[\text{M}(\text{L}^n)+\text{H}]^+$ donde $n=2-7$ es una evidencia espectroscópica que, unida a la obtenida mediante espectrometría IR (*vide infra*), avala la formación de complejos $\text{M}(\text{L}^n)$, aun cuando $n \neq 1$.

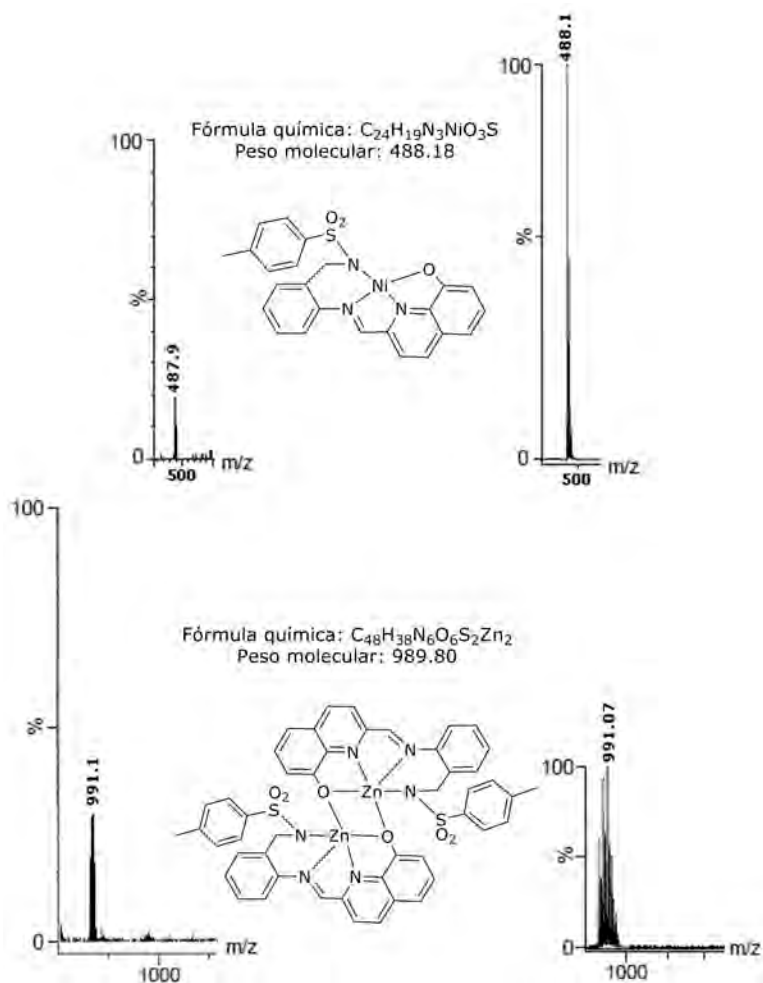


Fig. 3.41. Picos correspondientes a los aductos $[\text{NiL}^1+\text{H}]^+$ (arriba) y $[\text{Zn}_2\text{L}^2_2+\text{H}]^+$ (abajo) hallados en los espectros de sus complejos correspondientes empleando las técnicas FAB^+ (arriba, izq.), ESI^+ (abajo, izq.) y MALDI-TOF^+ (arriba y abajo, der.).

3. Resultados y discusión

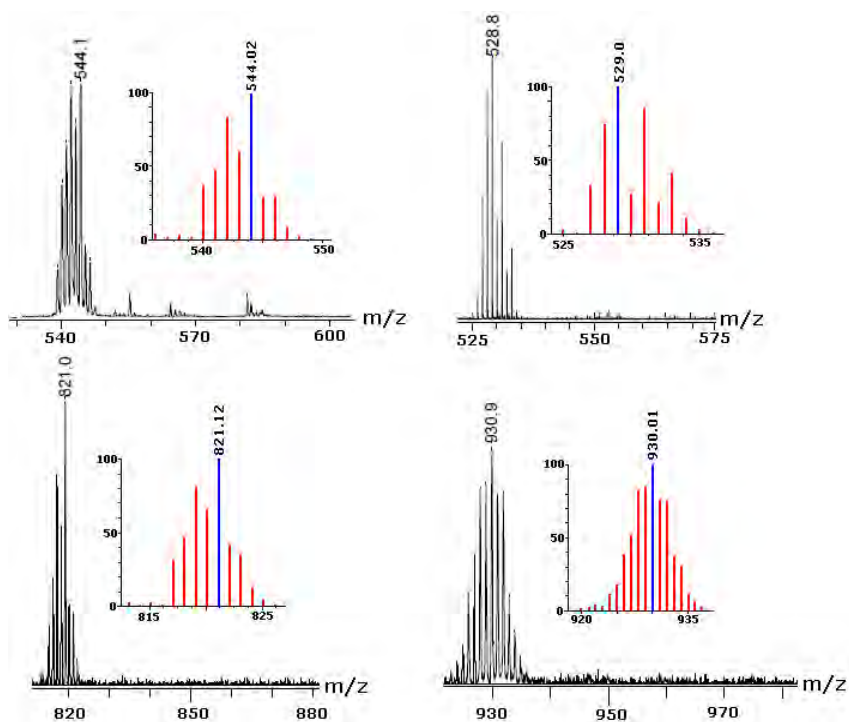


Fig. 3.42. Perfiles isotópicos calculados (rojo) y hallados en los espectros MALDI-TOF⁺ (negro) de los picos correspondientes a los aductos $[\text{Cd}(\text{L}^1)+\text{H}]^+$ (arriba, izq.), $[\text{Pd}(\text{L}^5)+\text{H}]^+$ (arriba, der.), $[\text{Cd}(\text{HL}^7)_2+\text{H}]^+$ (abajo, izq.) y $[\text{Cd}_2(\text{L}^7)_2+\text{H}]^+$ (abajo, der.).

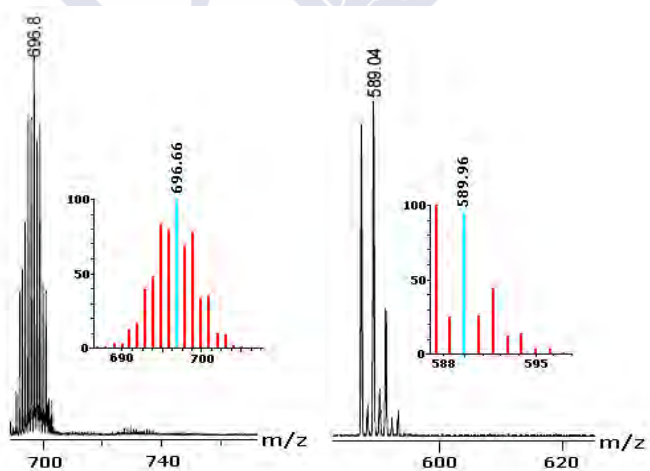


Fig. 3.43. Perfiles isotópicos calculados (rojo) y hallados en los espectros MALDI-TOF⁺ (negro) de los picos correspondientes a los aductos $[\text{Cd}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)+\text{H}]^+$ (izq.) y $[\text{Ni}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{ClO}_4)+\text{H}]^+$ (der.).

3.6. Caracterización de los complejos

La espectrometría de masas ha permitido también deducir que en algunos complejos el anión ClO_4^- actúa como ligando, algo que ilustra la fig. 3.43 en la que pueden observarse los perfiles isotópicos calculados y hallados de los aductos $[\text{Cd}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{ClO}_4)+\text{H}]^+$ y $[\text{Ni}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{ClO}_4)+\text{H}]^+$.

3.6.1.2 Espectrometría de IR

Esta técnica permite desvelar la forma tautomérica y el grado de desprotonación de los ligandos en los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{TQ}})_2$, $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$, $\text{M}(\text{L}^n_{\text{BS}})$ y $\text{M}_2(\text{L}^n_{\text{BS}})_2$.

Los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$ donde $n=1-5$ tienen en sus estructuras un grupo $-\text{NH}-$ sulfonamídico y, en consecuencia, sus espectros IR presentan a valores próximos a 3280 cm^{-1} un modo de vibración νNH .^{109,110} Los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$ donde $n=6-8$ tienen un grupo $-\text{NH}-$ imidazólico o pirrólico, lo que hace que sus espectros presenten a valores próximos a 3050 cm^{-1} un modo de vibración νNH .¹⁵¹⁻¹⁵³ Sin embargo, los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{TQ}})_2$ donde $n=1-5$, en su estructura, tienen un grupo $-\text{NH}-$ formando parte del anillo tetrahydroquinazolina, por lo que sus espectros presentan a valores próximos a 3300 cm^{-1} un modo de vibración νNH .^{150,154} La fig. 3.44, en la que se muestra una vista parcial del espectro de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$, puede observarse el modo de vibración νNH del anillo tetrahydroquinazolina.

Por otra parte, los complejos de bases de Schiff $\text{M}(\text{HL}_{\text{BS}})_2$, $\text{M}(\text{L}_{\text{BS}})$ y $\text{M}_2(\text{L}_{\text{BS}})_2$ tienen en su estructura un grupo $-\text{HC}=\text{N}-$ formando parte de una cadena, por lo que sus espectros presentan una única banda muy intensa a valores próximos a 1600 cm^{-1} (fig. 3.44, arriba), algo que no ocurre en los espectros de los complejos $\text{M}(\text{HL}_{\text{TQ}})_2$ (fig. 3.44, abajo).

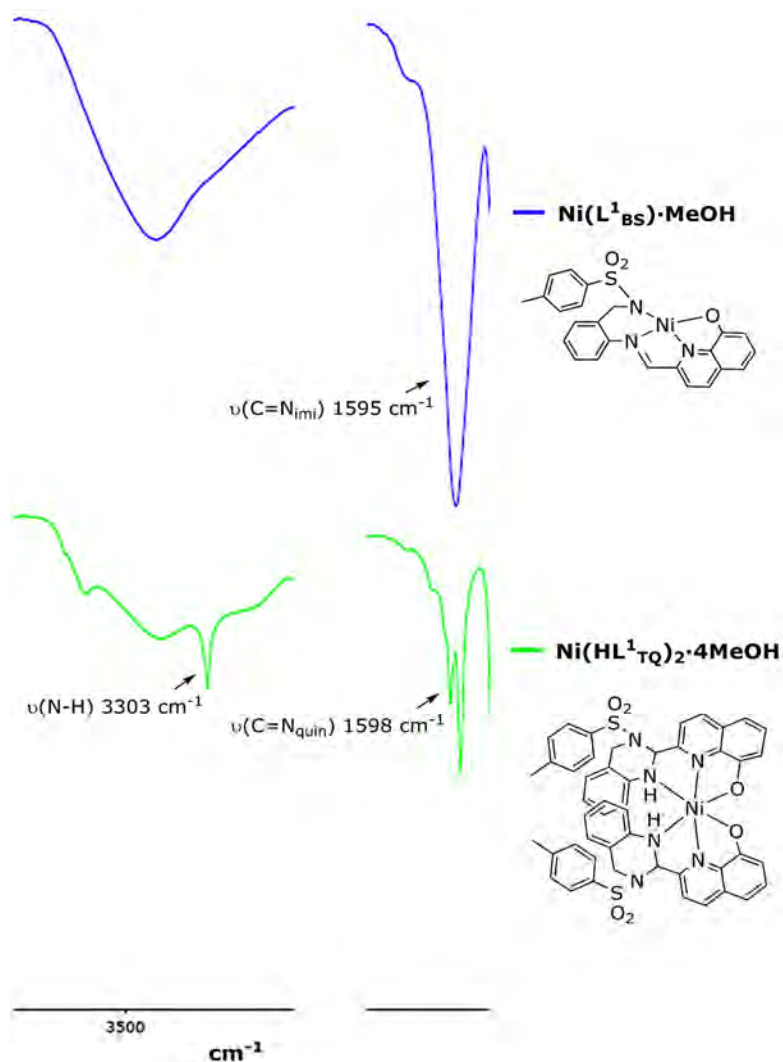


Fig. 3.44. Vista parcial de los espectros IR de $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot\text{MeOH}$ (arriba) y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2\cdot 4\text{MeOH}$ (abajo).

Los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$, $\text{M}(\text{L}^n_{\text{BS}})$ y $\text{M}_2(\text{L}^n_{\text{BS}})_2$ donde $n=1,6,7,8$, presentan además del grupo $-\text{HC}=\text{N}-$ formando parte de la cadena, un grupo $>\text{C}=\text{N}-$ formando parte de los anillos quinolina ($n=1$), pirrol ($n=6$) e imidazol ($n=7,8$). Así, los espectros de los antedichos complejos debieran presentar no una sino dos bandas próximas a 1600 cm^{-1} , aunque la coincidencia de ambas impide discriminarlas visualmente. La observación de la banda atribuida a $>\text{C}=\text{N}-$

3.6. Caracterización de los complejos

únicamente es posible en los espectros de los complejos $M(HL^n_{TQ})_2$. La fig. 3.44, en la que se muestra una vista parcial de los espectros IR de $Ni(L^1_{BS}) \cdot MeOH$ y $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$ permite constatar lo anterior. Asimismo, la fig. 3.44 sirve para ilustrar como la espectrometría IR permite desvelar el grado de desprotonación de los ligandos. La ausencia de la banda atribuida a νOH en el espectro del ligando libre indica su monodesprotonación en $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$, mientras que la ausencia de las bandas νOH y νNH en el espectro de $Ni(L^1_{BS}) \cdot MeOH$ revela su bidesprotonación.

Es destacable que si bien $H_2L^1_{BS}$ claramente puede actuar como tetradentado O,N,N,N-dador, los ligandos $H_2L^n_{BS}$ donde $n=2-7$ son más adecuados para actuar como tridentados O,N,N- o N,N,N-dadores. Sin embargo, la presencia del grupo sulfonamida faculta a estos ligandos para actuar como tetradentados O,N,N,O- o N,N,N,O-dadores. Esto es posible cuando uno de los átomos de oxígeno del grupo sulfonamido completa el dominio enlazante de los ligandos tridentados. La fig. 3.45 muestra una superposición parcial de los espectros IR de $H_2L^5_{BS}$ y $(NH_4)[Pd(L^5_{BS})] \cdot H_2O$ lo que permite observar el desplazamiento que la interacción $Pd-O_{sulfonamídico}$ origina en la bandas atribuidas a $\nu_{as}SO$ y ν_sSO .

Las bases de Schiff seleccionadas para este estudio, por conectar dos anillos aromáticos mediante un grupo $-HCN-$, presentan un sistema de dobles enlaces conjugados que dan cierta planaridad y rigidez a la molécula. Esto, junto con la libertad de giro entorno al enlace N-S del grupo $-NSO_2-$ hace que el entorno metálico en $M(L^n_{BS})$ ($n=2-7$) se pueda describir como plano distorsionado. En la bibliografía^{84,86} consultada existen precedentes de complejos mono- y dinucleares en los que la disposición plana de la base de Schiff N-tosilada permite la interacción $M-O_{sulfonamídico}$.

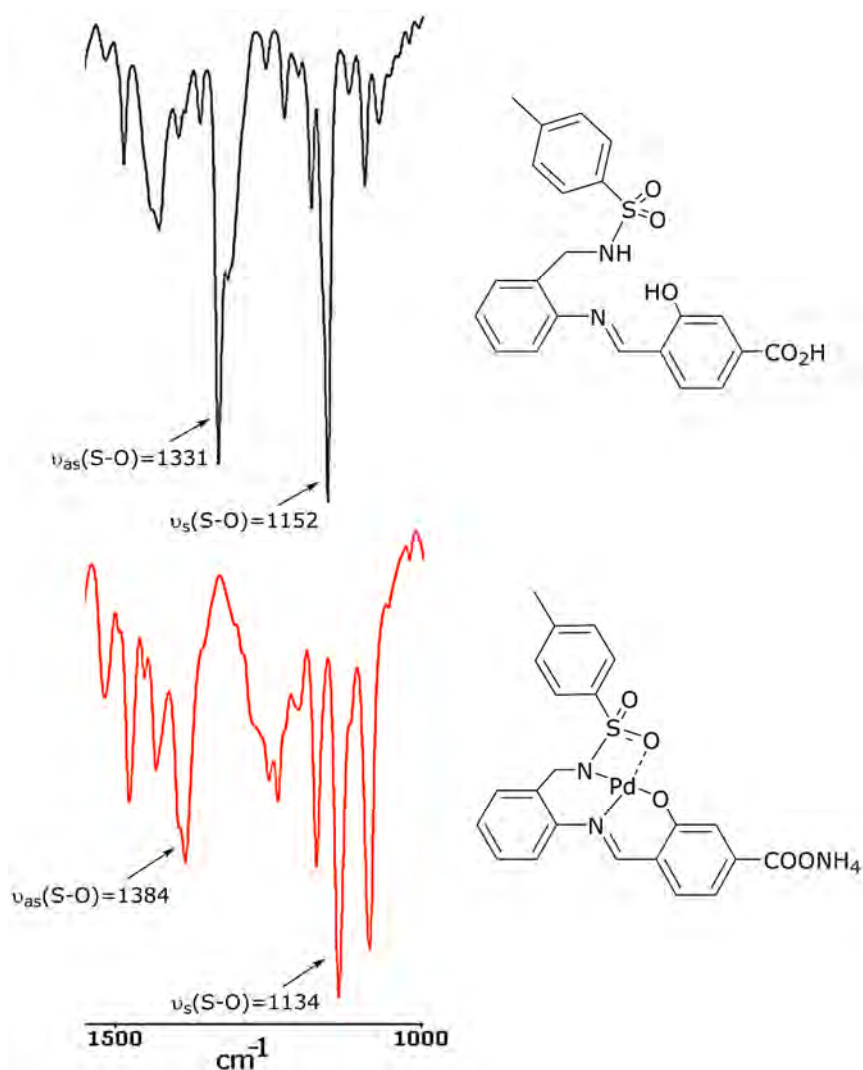


Fig. 3.45. Vista parcial de la superposición de los espectros IR de $H_2L^{5_{BS}}$ (arriba) y $(NH_4)[Pd(L^{5_{BS}})] \cdot H_2O$ (abajo).

La fig. 3.46 muestra la disposición espacial de las bases de Schiff $(L^d)^{2-}$ y $(L^a)^{2-}$ en $NiL^dL'^{84}$ y $Cu_2(L^a)_2$,⁸⁶ respectivamente. En estas representaciones se han omitido parte de las estructuras de NiL^dL' y $Cu_2(L^a)_2$ con el fin de facilitar la observación de la disposición de $(L^d)^{2-}$ y $(L^a)^{2-}$.

3.6. Caracterización de los complejos

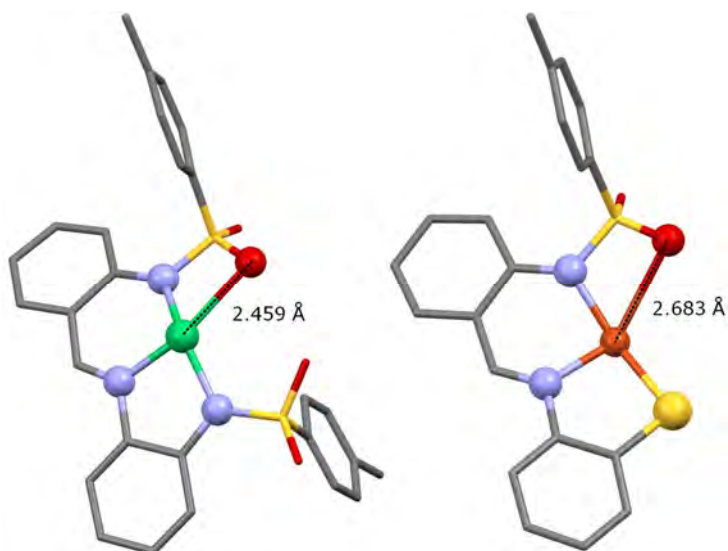


Fig. 3.46. Vista parcial de las estructuras moleculares de NiL^dL' (izq.) y $Cu_2(L^a)_2$ (der.) en las que se muestran la planaridad de $(L^d)^{2-}$ y $(L^a)^{2-}$, así como la distancia $M-O_{\text{sulfonamidico}}$.

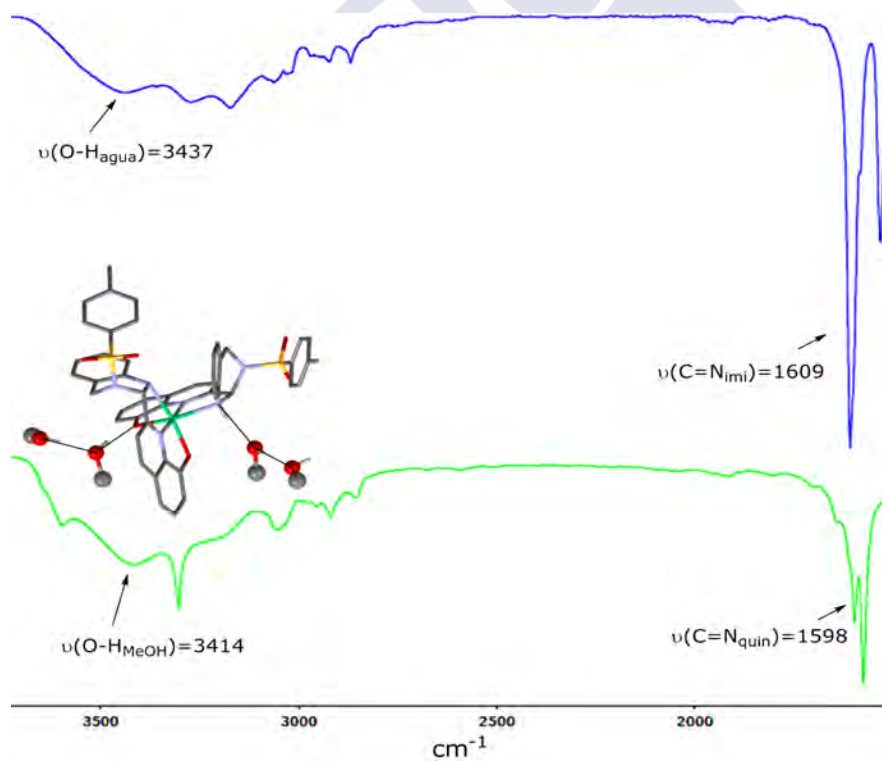


Fig. 3.47. Vista parcial de los espectros de IR de $Pd(HL^{2BS})_2 \cdot H_2O$ (arriba) y $Ni(HL^{1TQ})_2 \cdot 4MeOH$ (abajo).

3. Resultados y discusión

Además, la espectrometría vibracional ha jugado un papel principal en la caracterización de solvatos, los cuales incorporan dentro de la estructura cristalina agua, metanol, acetona o acetato de etilo. Así, se ha observado que son muchos los complejos que cristalizan con moléculas de disolvente. La fig. 3.47 muestra una vista parcial de los espectros de $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$. En el esquema puede apreciarse que cuatro moléculas de metanol están interaccionando con una molécula de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ mediante enlaces $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{quinolina}}$ y $\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}_{\text{tetrahydroquinazolina}}$.

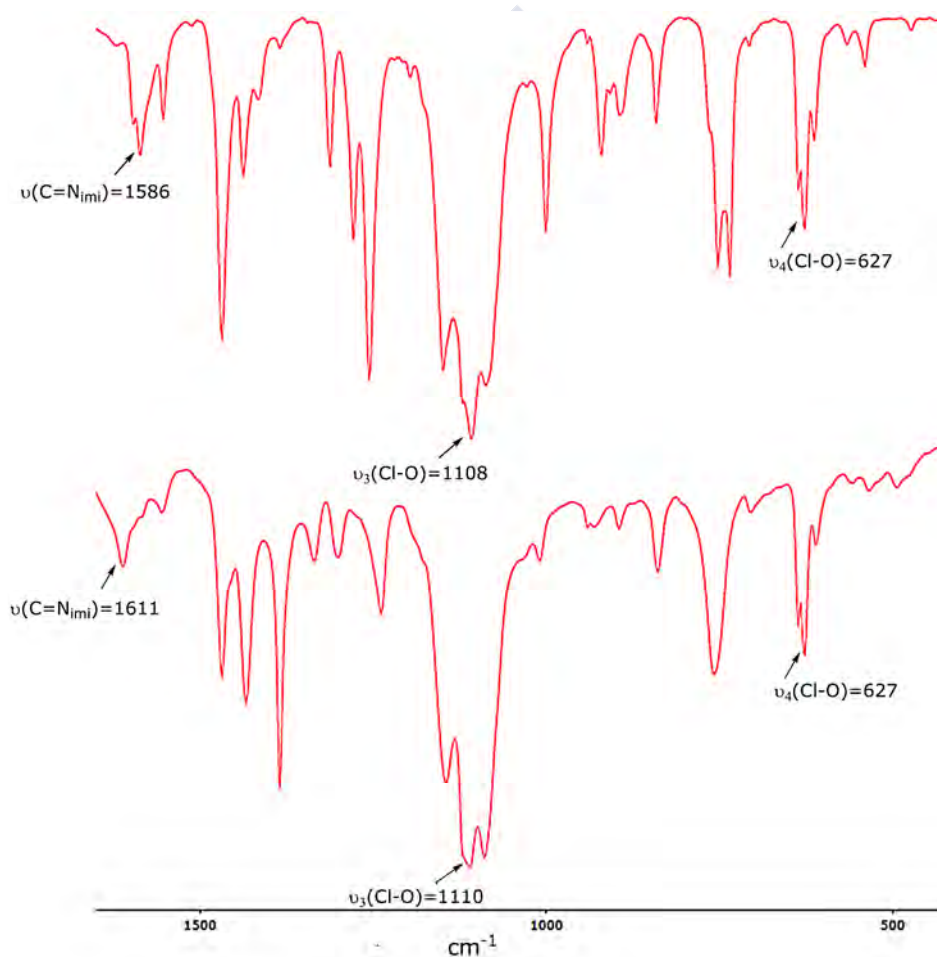


Fig. 3.48. Vista parcial de los espectros IR de $\text{Ni}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ (abajo) y $\text{Cu}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (arriba).

3.6. Caracterización de los complejos

Finalmente, ha sido posible la caracterización de complejos en los que el ión ClO_4^- actúa como ligando, algo que ilustra la fig. 3.48. En los espectros IR de $\text{Ni}_2(\text{L})(\text{HL})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ y $\text{Cu}_2(\text{L})(\text{HL})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, el triple desdoblamiento de la banda a aproximadamente 1145, 1110 y 1089 cm^{-1} , que ha sido atribuida al modo de vibración $\nu_3(\text{Cl-O})$ del ión perclorato con simetría C_{2v} , apoya su coordinación en modo bidentado.^{155,156}

3.6.1.3 Espectrometría de RMN

La realización de experimentos COSY, NOESY, NOE, HSQC y HMBC ha permitido la completa asignación de los espectros de los complejos estudiados mediante RMN. En el estudio de la conformación molecular en disolución, los experimentos COSY, NOESY y NOE han proporcionado información estructural esencial. A continuación se analizarán en detalle los espectros de $\text{Cd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$ como representantes de cada uno de los tipos de complejos obtenidos. Además, por haber mostrado alguna peculiaridad destacable, se analizarán los espectros de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})$.

$\text{Cd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estos complejos se caracterizan por presentar un singlete bien definido a valores próximos a 8 ppm que inequívocamente identifica al protón del grupo -HCN- de los ligandos en forma de bases de Schiff. La bidesprotonación de los ligandos en estos complejos se deduce de la ausencia de las señales atribuidas a los protones de los grupos -OH y -NH- en los ligandos. Además, $\text{Cd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, presentan a valores próximos a 4 ppm una señal, un singlete, que corresponde a los dos protones metilénicos.

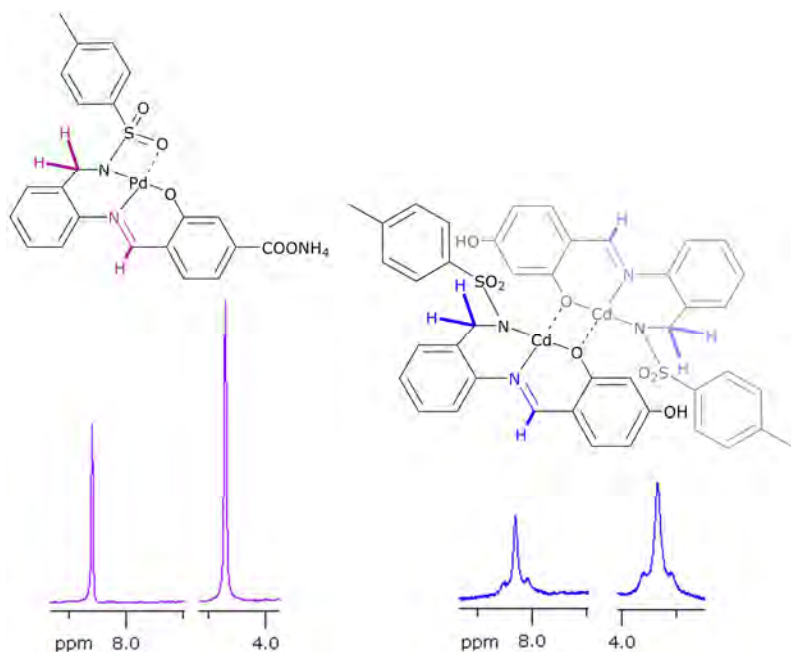


Fig. 3.49. Vista parcial de los espectros de RMN de ^1H (en $\text{dmsO-}d_6$) de $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (izq.) y $\text{Cd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (der.).

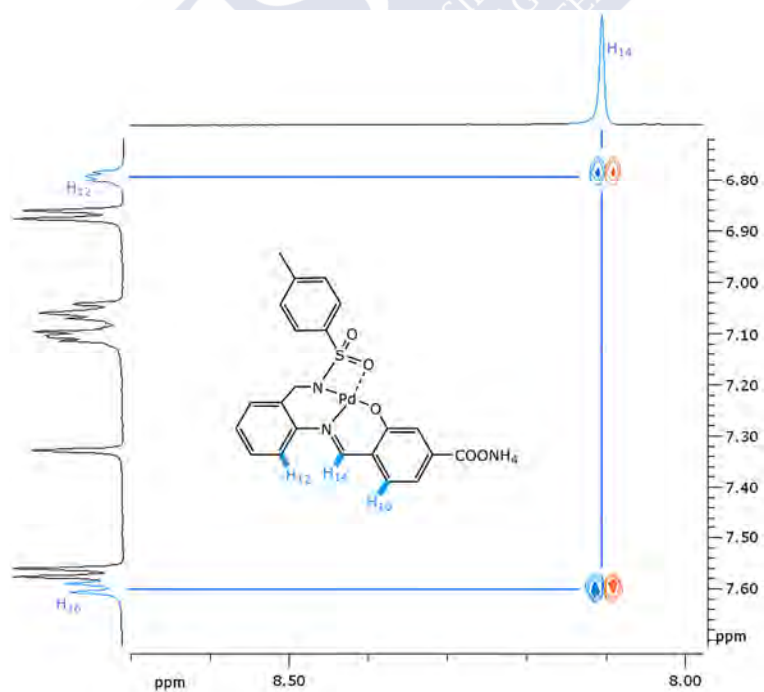


Fig. 3.50. Vista parcial del espectro NOESY de $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})]$ en $\text{dmsO-}d_6$.

3.6. Caracterización de los complejos

En la fig. 3.49 se muestran las regiones del espectro (en $\text{dmso-}d_6$) en las que se encuentran las señales más características de $\text{Cd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La naturaleza enantiotópica de los protones geminales del grupo $-\text{CH}_2-$ evidencia entornos químicos equivalentes en los anteriores complejos. Esto es extensible a todos los complejos $\text{M}_2(\text{L}^n_{\text{BS}})_2$ y $\text{M}(\text{L}^n_{\text{BS}})$, donde $n = 1-7$ y $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ y Pd , excepto $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$.

La naturaleza enantiotópica de los protones metilénicos es coherente con una configuración plana del ligando en la mayoría de los aludidos complejos en $\text{dmso-}d_6$. En esta configuración los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (H7) se hallan aproximadamente equidistantes del plano del anillo del residuo anilina (C8-C13), algo que en el espectro de correlación espectroscópica NOESY de $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ se refleja en la observación del acoplamiento $\text{H7} \cdots \text{H9}$. La existencia de este acoplamiento es consecuencia de la proximidad espacial entre $\text{H7} \cdots \text{H9}$, estimándose que podrían hallarse a aproximadamente $2,6 \text{ \AA}$. Análogamente, los acoplamientos $\text{H14} \cdots \text{H12}$ y $\text{H14} \cdots \text{H16}$ revelan que los miembros de estas parejas de protones podrían hallarse en $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a aproximadamente $1,9$ y $2,3 \text{ \AA}$, respectivamente. La fig. 3.50 muestra una vista parcial del espectro bidimensional NOESY de $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el que puede observarse el doble acoplamiento de H14 con H12 y H16. Así, el ligando, al actuar como *O,N,N,O*-dador, adopta una configuración *E-sin-endo* en $\text{NH}_4[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Esta configuración del ligando se halla, también, en los restantes complejos $\text{M}_2(\text{L}^n_{\text{BS}})_2$ y $\text{M}(\text{L}^n_{\text{BS}})$, siendo además plana en todos ellos, excepto $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$.

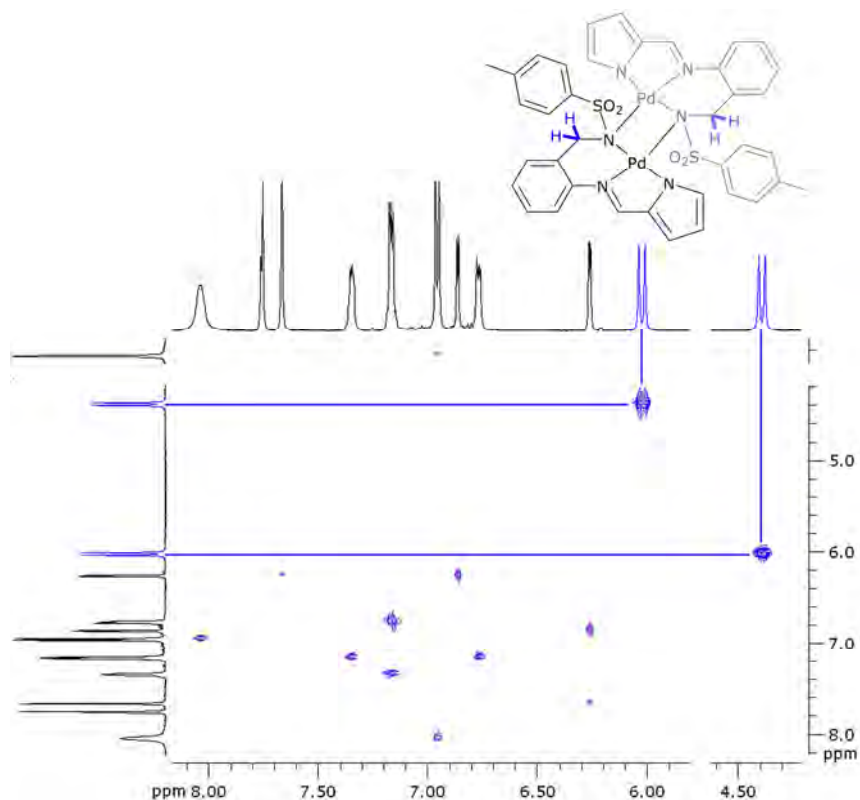


Fig. 3.51. Vista parcial del espectro bidimensional COSY de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$. Las interacciones de la diagonal del espectro han sido omitidas con el fin de facilitar la observación de la correlación espectroscópica entre los protones geminales del grupo $-\text{CH}_2-$.

$\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$. El espectro bidimensional de correlación espectroscópica H,H (COSY) de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, en $\text{dms-}d_6$, claramente muestra la naturaleza diastereotópica de los protones geminales del grupo $-\text{CH}_2-$. Esto revela una conformación del ligando, en la que mediante un giro entorno al enlace C-N de la bencilamina, adopta una disposición no plana. Así, el espectro COSY de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$ (fig. 3.51) se caracteriza por presentar dos dobles, con un entorno químico muy diferente ($\delta \sim 4,4$ y $6,0$ ppm), y con un fuerte acoplamiento ($J \sim 14$ Hz).

3.6. Caracterización de los complejos

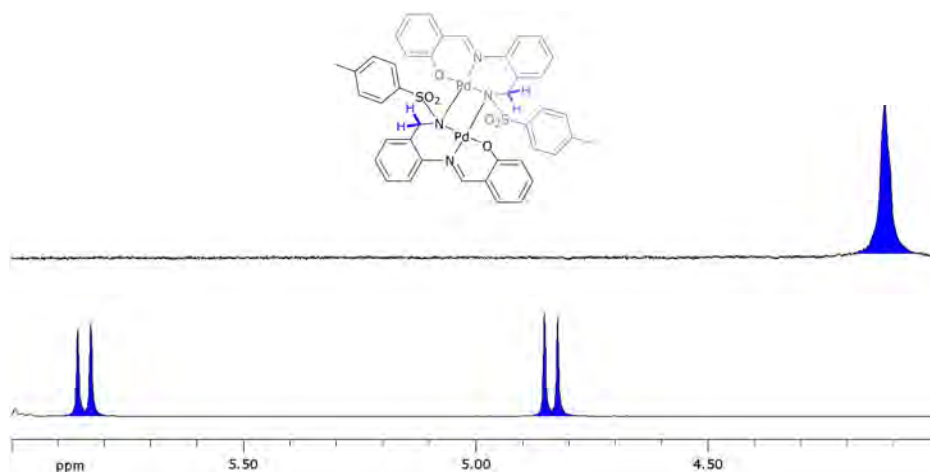


Fig. 3.52. Vista parcial de los espectros de RMN de ^1H de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ en $\text{dmsO-}d_6$ (arriba) y $\text{acetona-}d_6$ (abajo).

La influencia que el disolvente ejerce sobre la configuración de la molécula es patente en los espectros de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ realizados en $\text{dmsO-}d_6$ y $\text{acetona-}d_6$, a temperatura ambiente. En el espectro realizado en $\text{dmsO-}d_6$ (fig. 3.52, arriba) se observa que los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ son enantiotópicos. Los entornos químicos de estos protones son imágenes especulares entre sí, por lo que son equivalentes observándose una única señal para el par de protones. En esta configuración plana del ligando, los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (H7) se hallan aproximadamente equidistantes del plano del anillo del residuo anilina por lo que se estima que la distancia $\text{H7}\cdots\text{H9}$ será próxima a $2,6 \text{ \AA}$. Sin embargo, en el espectro realizado en $\text{acetona-}d_6$ (fig. 3.52, abajo) claramente se observa que los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ son diastereotópicos ($\delta \sim 4,9$ y $5,9$ ppm; $J \sim 14$ Hz).

3. Resultados y discusión

Un experimento NOE selectivo (fig. 3.53), en el que se ha irradiado la señal situada a aproximadamente 4,9 ppm ($H7_{\text{ecuatorial}}$), muestra con claridad meridiana el fuerte acoplamiento (50%) existente entre los protones del grupo $-CH_2-$ ($H7_{\text{ecuatorial}}$ y $H7_{\text{axial}}$), así como el acoplamiento moderado $H9 \cdots H7_{\text{ecuatorial}}$ (17%).

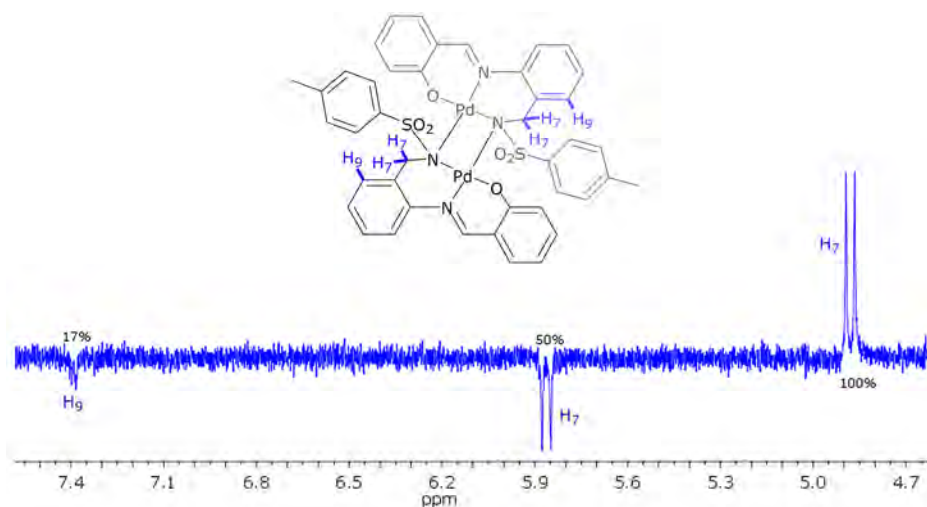


Fig. 3.53. Vista parcial del espectro NOE selectivo de $Pd_2(L^2BS)_2$ en acetona- d_6 .

Los entornos químicos de $H7_{\text{ecuatorial}}$ y $H7_{\text{axial}}$, por no ser idénticos, ni tampoco imágenes especulares entre sí, no son equivalentes observándose un doblete para cada uno de ellos. En esta configuración no plana del ligando, los protones del grupo $-CH_2-$ ($H7_{\text{ecuatorial}}$ y $H7_{\text{axial}}$) se hallan a distancias sensiblemente diferentes del plano del anillo del residuo anilina por lo que se estima que las distancias $H7 \cdots H9$ serán próximas a 3,2 y 2,2 Å. La distancia más corta corresponde al protón metilénico coplanar con el anillo del residuo anilina ($H7_{\text{ecuatorial}} \cdots H9$), mientras que la distancia más larga corresponde al protón metilénico que ocupa una posición fuera del plano del anillo ($H7_{\text{axial}} \cdots H9$). Esta es la causa por la que en el espectro NOE selectivo obtenido por irradiación de la señal de 5,9 ppm no se observa acoplamiento $H7_{\text{axial}} \cdots H9$.

3.6. Caracterización de los complejos

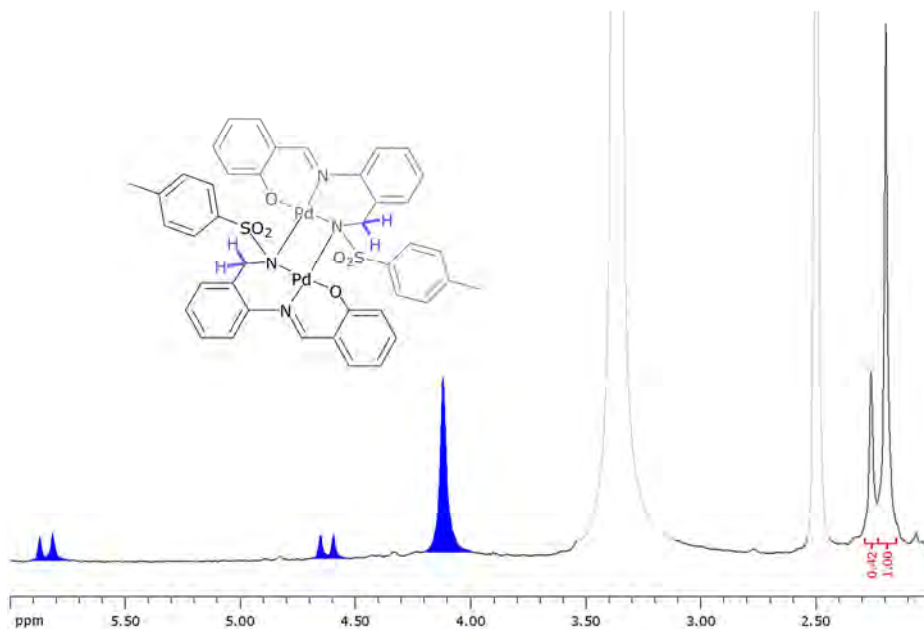


Fig. 3.54. Vista parcial del espectro de RMN de ^1H de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ en dms0-d_6 (con contenido moderado en agua). Las señales de dms0 y agua han sido recortadas.

De lo anterior se desprende que la conformación de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ es diferente en dms0 (plana) y acetona (no plana), lo que podría estar relacionado con la diferente fortaleza de estos disolventes como bases de Lewis ($\text{ND} = 29,8$ y 17 Kcal/mol, respectivamente). La observación de equilibrio conformacional "ligando plano"- "ligando no plano" en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ es posible en dms0-d_6 con un contenido moderado en agua ($\text{ND} = 18$ Kcal/mol). Este equilibrio conformacional, con marcado predominio del confórmero de "ligando plano" en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, puede observarse en la fig. 3.54. La relación entre los valores de integración de los protones del grupo metilo en ambos confórmeros (1:0,42) da una medida de la proporción en la que se hallan ambos en disolución.

El estudio de una serie espectros de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, a 40 , 20 , -40 y -80 $^\circ\text{C}$, en acetona- d_6 , ha revelado que la temperatura ejerce un efecto muy limitado sobre el equilibrio conformacional "ligando plano"- "ligando no plano". En la fig. 3.55 puede observarse que los

protones del grupo $-\text{CH}_2-$ son diastereotópicos a 40, 20, -40 y -80 °C, si bien el descenso de la temperatura intensifica ligeramente la diferencia entre los valores de δ para estos protones.

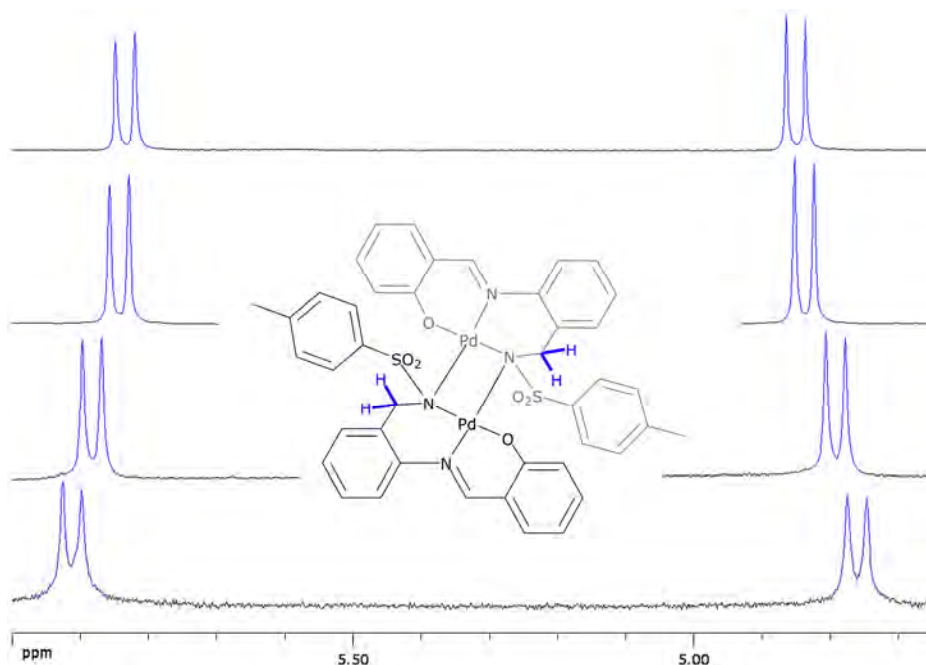


Fig. 3.55. Vista parcial de los espectros de RMN de ^1H de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ en acetona- d_6 a 40, 20, -40 y -80 °C (de arriba a abajo).

$\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este complejo en disolución (dms- d_6) muestra un espectro de RMN de ^1H típico de una especie de alto espín,¹⁵⁷ en el que pueden observarse catorce señales relativamente estrechas entre -10 y 60 ppm. Algunas de estas señales se hallan en el área diamagnética, como cabe esperar para un complejo octaédrico de Co^{2+} (sistema d^7 , $S=3/2$) con un estado fundamental $^4\text{T}_{1g}$.¹⁵⁸ El espectro bidimensional COSY de $\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig. 3.56) muestra los siete acoplamientos esperados entre los once protones aromáticos no equivalentes, de lo que se deduce que los tres protones no acoplados son alifáticos. Así, es plausible que las señales situadas a -8,6, 1,2 y 23,9 ppm, correspondan a los protones de los grupos metilo, metileno e imino, respectivamente.

3.6. Caracterización de los complejos

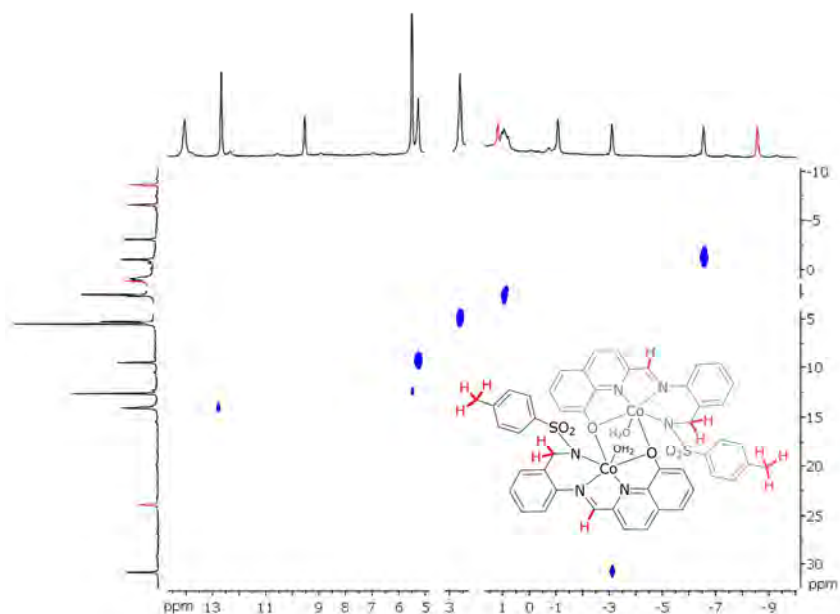


Fig. 3.56. Vista parcial del espectro bidimensional COSY de $\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La espectrometría de RMN ha evidenciado que, entre los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{TQ}})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ y Cd) estudiados, los únicos en los que el ligando se encuentra en forma de tetrahidroquinazolina son aquellos en los que $n=1$. Los complejos $\text{M}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, donde $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ y Cd^{2+} , destacan por su baja solubilidad en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos, lo que ha dificultado su caracterización mediante RMN en disolución. La fig. 3.57 muestra las regiones del espectro en las que se encuentran las señales más características de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sin duda alguna, el rasgo más característico del espectro de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es la presencia de dos dobletes ($J \sim 16$ Hz) a valores próximos a 4 ppm que corresponden a los dos protones geminales del grupo $-\text{CH}_2-$, algo que ya se había observado previamente en el espectro de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$. La naturaleza diasterotópica de estos protones metilénicos^{66,159} evidencia una disposición no plana del anillo de la tetrahidroquinazolina.

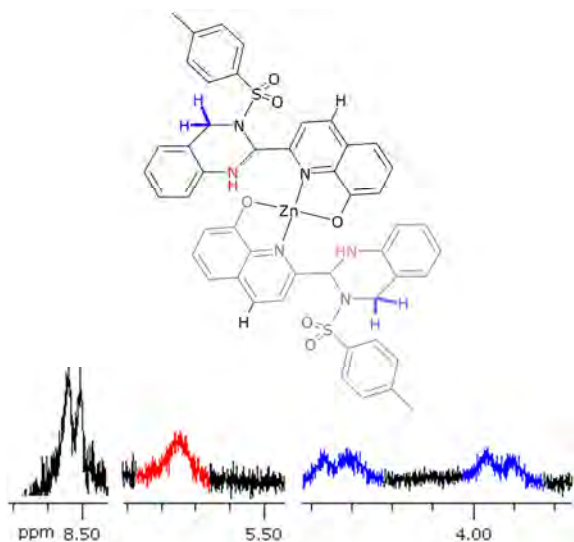


Fig. 3.57. Vista parcial del espectro de RMN de ^1H de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$. La ausencia de un protón hidroxílico en $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Zn}$ y Cd ; $n=1-5,8$) indica claramente la monodesprotonación de las bases de Schiff en estos complejos. La señal más característica de los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$ es el protón imínico que se observa como un singlete bien definido a valores próximos a 9 ppm.¹⁵⁰ Además, los complejos $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$ presentan, generalmente, a valores próximos a 4 ppm una señal que corresponde a los dos protones metilénicos. Esta señal se observa como un doblete en $\text{M}(\text{HL}^n_{\text{BS}})_2$ ($n=1-5$) al acoplarse los protones de los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{NHSO}_2-$. En la fig. 3.58 se muestran las señales más características de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$. En el espectro bidimensional (H,H) mostrado en la fig. 3.59 claramente se observa el acoplamiento entre los protones de los grupos $-\text{NHSO}_2-$ (H-1, triplete, 8,0 ppm) y $-\text{CH}_2-$ (H7, doblete, 4,2 ppm) de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$.

3.6. Caracterización de los complejos

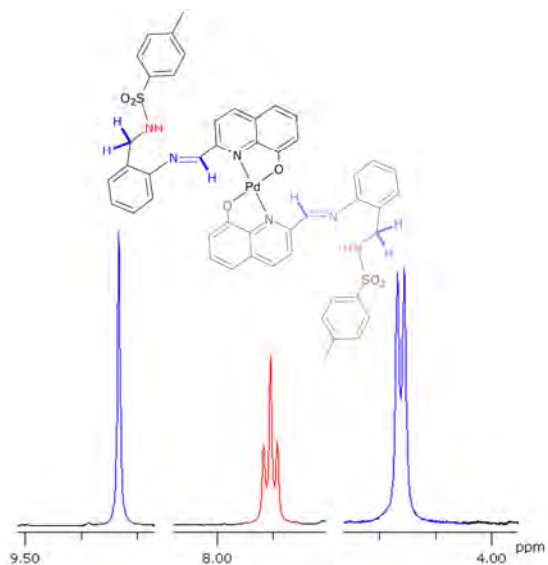


Fig. 3.58. Vista parcial del espectro de RMN de ^1H de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$.

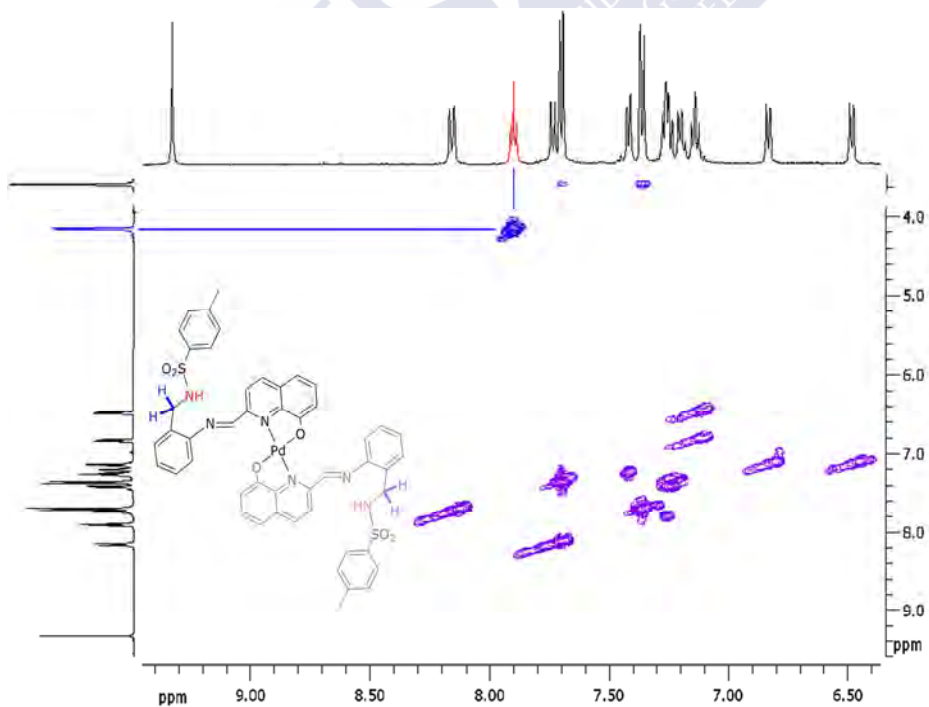


Fig. 3.59. Vista parcial de un espectro bidimensional (COSY) de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$.

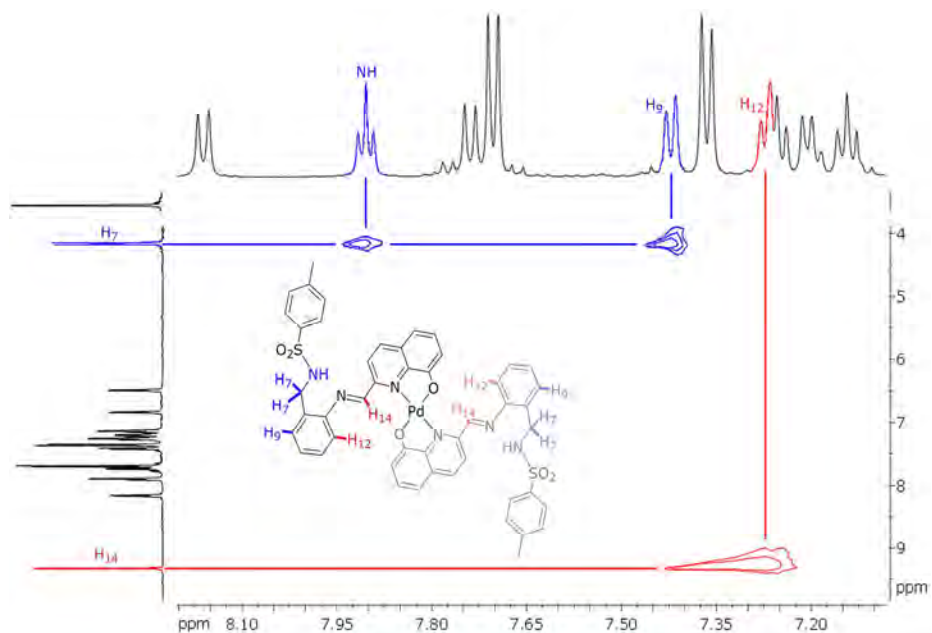


Fig. 3.60. Vistas parciales del espectro bidimensional NOESY de Pd(HL¹_{BS})₂·MeOH en dmsó-*d*₆.

La naturaleza enantiotópica de los protones geminales en el grupo -CH₂- evidencia una configuración en la que los protones metilénicos tienen un entorno químico equivalente. Esto es coherente con una configuración plana del ligando, en la que los protones del grupo -CH₂- (H₇) se hallan aproximadamente equidistantes del plano del anillo del residuo anilina como se deduce de la observación de acoplamiento H₇⋯H₉ en el espectro NOESY de Pd(HL¹_{BS})₂·MeOH (fig. 3.60). La existencia de este acoplamiento es un indicio de que el N sulfonamídico apunta hacia el N imínico, por lo que la configuración del ligando en Pd(HL¹_{BS})₂·MeOH podría describirse como *endo*. Análogamente, de la existencia del acoplamiento H₁₄⋯H₁₂ se deduce que, con respecto al enlace -C=N-, el ligando adopta la configuración *E*. La ausencia de acoplamiento H₁₄⋯H₁₆ descarta una configuración *sin*, en la que N imínico apuntaría hacia el N quinolínic.

La observación de un único juego de señales para los protones de las dos moléculas de ligando en Pd(HL¹_{BS})₂·MeOH es indicativo de

3.6. Caracterización de los complejos

que ambas moléculas adoptan una disposición espacial simétrica. El diamagnetismo de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2 \cdot \text{MeOH}$ evidencia el emparejamiento electrónico en los orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 y d_{xy} , indicando una configuración d^8 de bajo spín para el ión Pd^{2+} . Esto es coherente con una geometría de coordinación plano-cuadrada, siendo plausible la obtención del isómero en el que los átomos dadores iguales (O,O y N,N) adoptan una disposición *trans*.

$\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es destacable que si bien la geometría de coordinación es también plano-cuadrada en $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que permite la observación de su espectro de RMN (fig. 3.61), éste claramente presenta dos juegos de señales para los protones de la molécula de complejo. Cada uno de estos juegos de señales presenta un valor de integración característico (1,0 y 1,2), lo que descarta que las dos moléculas de ligando adopten una disposición espacial no simétrica en $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, puesto que esto daría lugar a dos juegos de señales, pero con el mismo valor de integración.

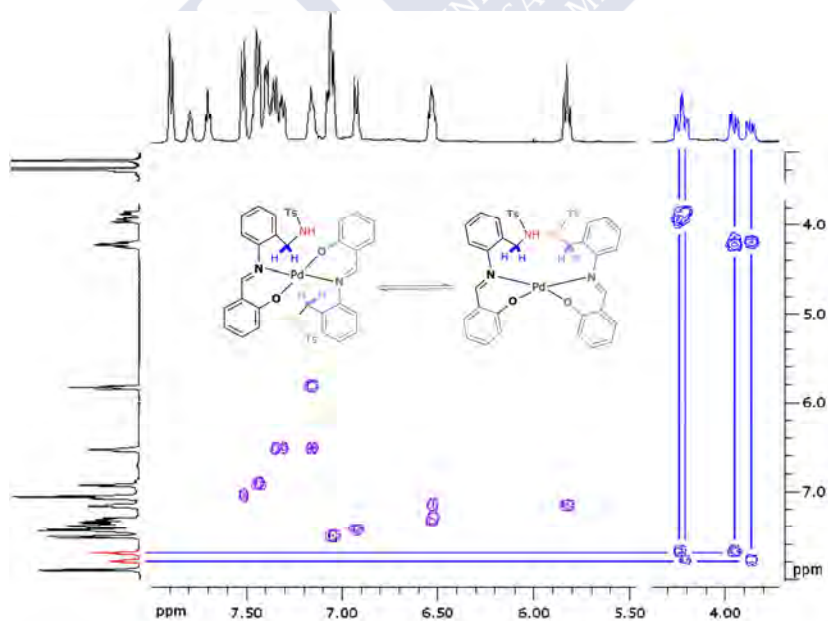


Fig. 3.61. Vista parcial de un espectro bidimensional COSY de $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Una explicación plausible a este hecho es la presencia en disolución de dos complejos, en relación molar 1:1,2, con la misma estequiometría y una disposición espacial simétrica de las dos moléculas de ligando, es decir, *trans*-Pd(HL²_{BS})₂·H₂O y *cis*-Pd(HL²_{BS})₂·H₂O.

En ambos isómeros *trans*-Pd(HL²_{BS})₂ y *cis*-Pd(HL²_{BS})₂ se observa la existencia de acoplamientos entre los protones de los grupos -NHSO₂- (H-1, tripletes a 7,8 y 7,7 ppm) y -CH₂- (H7, dobletes a 4,2 y 3,8 ppm), resultando además evidente la naturaleza diastereotópica de los protones geminales del grupo -CH₂-. Por consiguiente, en ambos isómeros *trans*-Pd(HL²_{BS})₂·H₂O y *cis*-Pd(HL²_{BS})₂·H₂O, este grupo adopta una configuración semejante, en la que los protones H7 tienen entornos químicos no equivalentes. Esto es coherente con una configuración no plana del ligando de forma tal que, los protones del grupo -CH₂- (H7_{ecuatorial} y H7_{axial}) se hallan a distancias diferentes del plano del anillo del residuo anilina. Así, es plausible que H7_{axial} y H7_{ecuatorial} se encuentren a 4,2 y 3,9 ppm, respectivamente en los dos isómeros de Pd(HL²_{BS})₂·H₂O.

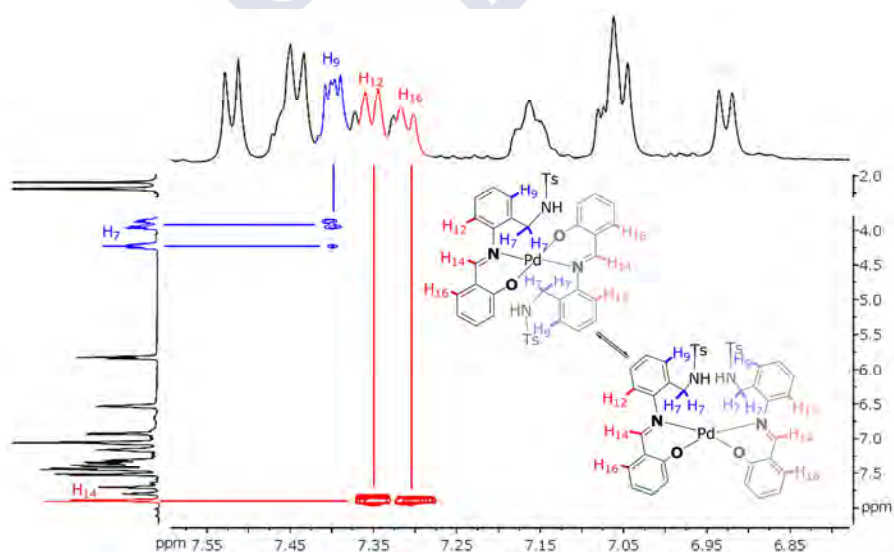


Fig. 3.62. Vista parcial del espectro NOESY de Pd(HL²_{BS})₂·H₂O en dmsO-d₆.

3.6. Caracterización de los complejos

La existencia de acoplamiento H14...H16 en el espectro NOESY de Pd(HL²_{BS})₂·H₂O (fig. 3.62) es un indicio de que, el N imínico apunta hacia el O fenólico, por lo que la configuración del ligando en Pd(HL²_{BS})₂ podría describirse como *sin*. Análogamente, la observación de los acoplamientos H9...H7_{ecuatorial} y H9...H7_{axial}, revela que el N sulfonamídico apunta hacia el N imínico, por lo que la configuración del ligando en Pd(HL²_{BS})₂·H₂O podría describirse como *endo*. La existencia del acoplamiento H14...H12 indica que, con respecto al enlace -C=N-, el ligando adopta la configuración *E*.

Co(L⁶_{BS})(HL⁶_{BS}). El diamagnetismo de este complejo evidencia el emparejamiento electrónico en los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} indicando una configuración d^6 de bajo espín para el ión Co³⁺. Esto es coherente con una geometría de coordinación octaédrica. En el espectro de Co(L⁶_{BS})(HL⁶_{BS}) (fig. 3.63) pueden observarse las características señales a 12,4, 8,3 y 4,3 ppm (NH_{pirrórol}, H14 y H7, respectivamente).

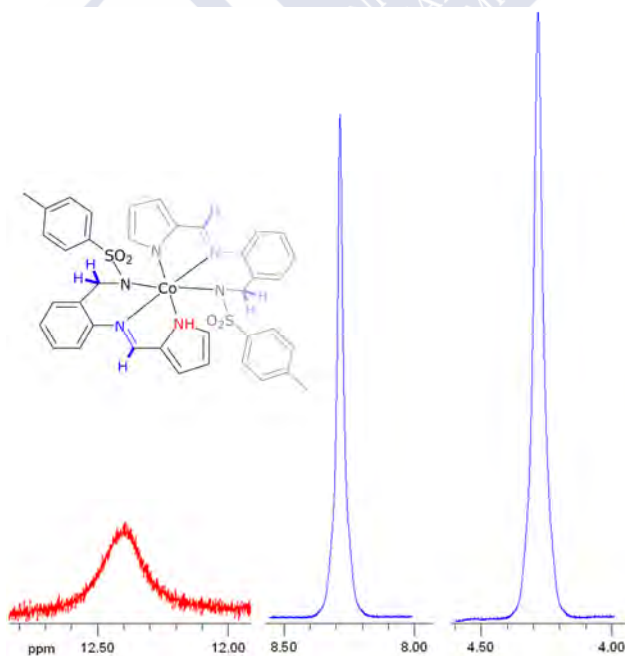


Fig. 3.63. Vista parcial del espectro de RMN de ¹H de Co(L⁶_{BS})(HL⁶_{BS}) en dms0-*d*₆.

La observación de un único juego de señales para los protones de las dos moléculas de ligando es indicativo de que, en disolución, ambas moléculas adoptan una disposición espacial simétrica. Esto es coherente con una configuración plana del ligando, en la que los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (H7) se hallan aproximadamente equidistantes del plano del anillo del residuo anilina. La observación del acoplamiento $\text{H}_{14}\cdots\text{H}_{12}$ en el espectro NOE selectivo de $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})$ obtenido por irradiación de la señal de 8,3 ppm (fig. 3.64) revela que, con respecto al enlace $-\text{C}=\text{N}-$, el ligando adopta la configuración *E*. La ausencia de acoplamiento $\text{H}_{14}\cdots\text{H}_{16}$ implica que estos protones se hallan a una distancia superior a $3,2 \text{ \AA}$,¹⁶⁰ lo que es coherente con una disposición de los anillos de los residuos pirrol y anilina no coplanar.

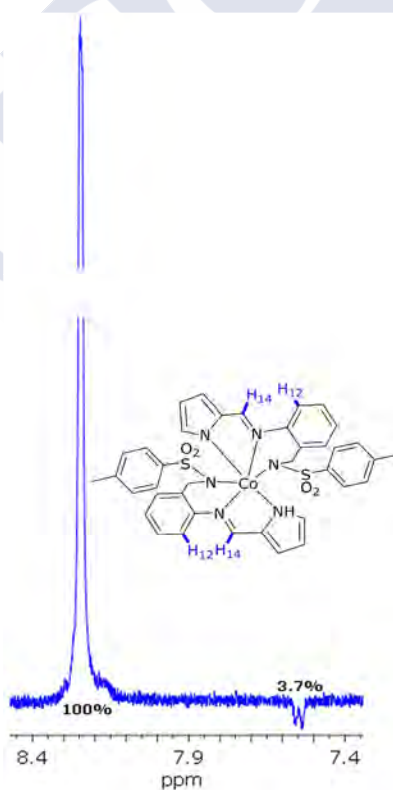


Fig. 3.64. Vista parcial del espectro NOE selectivo de $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})$ en $\text{dmsO}-d_6$.

3.6.2 Estructuras moleculares de los complejos

Empleando la técnica de difracción de rayos X de monocristal, se han obtenido las estructuras moleculares de dieciséis de los complejos sintetizados en este estudio. Once de estas estructuras corresponden a los tipos de complejos esperados $M(L^n_{BS})$, $M_2(L^n_{BS})_2$, $M(HL^n_{BS})_2$ y $M(HL^n_{TQ})_2$, mientras que las cinco restantes corresponden a tipos de complejos inesperados, tales como $M_2(L^n_A)(L^n_Q)(MeOH)$, $M(L^n_{BS})(HL^n_{BS})(H_2O)$, $[M_{10}(L^n_{BS})_4(HL^n_{BS})_6(ClO_4)_2(CO_3)](ClO_4)_2$ y $M(HL^n_{BS})_2 \cdot [M(H_2L^n_{BS})_2](ClO_4)_2$. A continuación, se analizarán en detalle aspectos estructurales de estos complejos, tales como geometrías de coordinación de los metales, denticidad y conformación de los ligandos, isomería, quiralidad y fuerzas intermoleculares responsables del empaquetamiento cristalino.

3.6.2.1 Estructura molecular de $Pd(L^1_{BS}) \cdot CH_2Cl_2$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos verdes obtenidos de la recristalización de $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$ en diclorometano, corresponden a $Pd(L^1_{BS}) \cdot CH_2Cl_2$.¹⁵⁰ La unidad asimétrica de esta estructura cristalina contiene una molécula de complejo neutro de paladio(II) y una molécula de diclorometano, unidas mediante débiles interacciones $Cl \cdots H-C$ y $O \cdots H-C$. La fig. 3.65 muestra el diagrama ORTEP (con los átomos etiquetados) de $Pd(L^1_{BS})$. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la tabla 3.8 (*vide infra*), estando las distancias Pd-O y Pd-N dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.¹⁶¹⁻¹⁶³

En este complejo, el ión Pd^{2+} se encuentra tetracoordinado en el centro de un dominio enlazante O,N,N,N. Aunque existe una débil interacción Pd-O_{tosilo}, la distancia entre estos átomos (3,3 Å) descarta

su consideración como enlace de coordinación. Así, la geometría de coordinación resultante es virtualmente plana, sobresaliendo muy levemente el metal del plano que forman los cuatro átomos dadores y que ha sido calculado por mínimos cuadrados ($0,017 \text{ \AA}$).

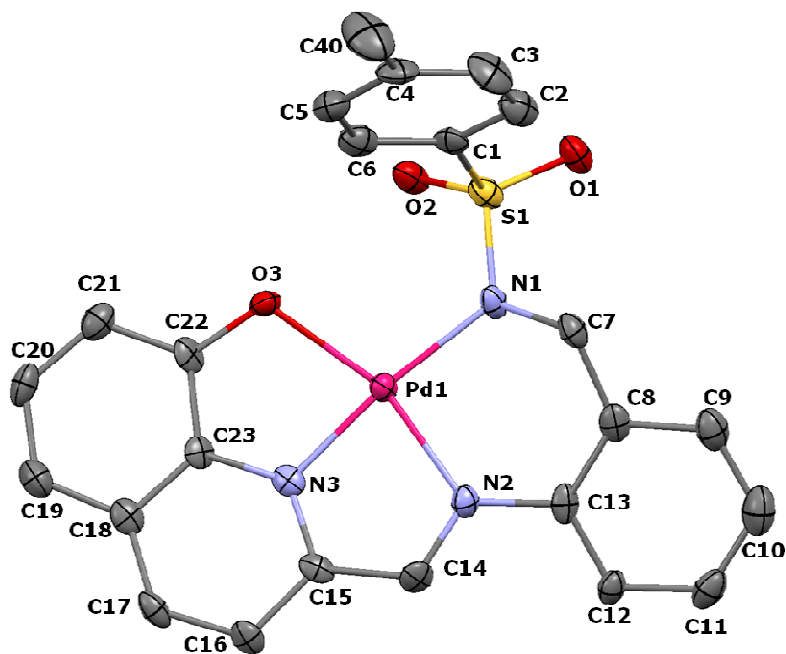


Fig. 3.65. Estructura molecular de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

La conformación del ligando puede describirse como *E-sin-endo*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN. Un giro respecto del enlace C13-N2, unido a un cambio en la orientación de los grupos metileno y tosilo, en la estructura cristalina, hacen posible la existencia de los enantiómeros helicoidales Λ - $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ y Δ - $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$. La fig. 3.66 muestra estos enantiómeros, que en el cristal se hallan en proporción equimolecular. Sin embargo, esta quiralidad helicoidal, por ser meramente conformacional, con toda probabilidad, desaparecerá en disolución.

3.6. Caracterización de los complejos

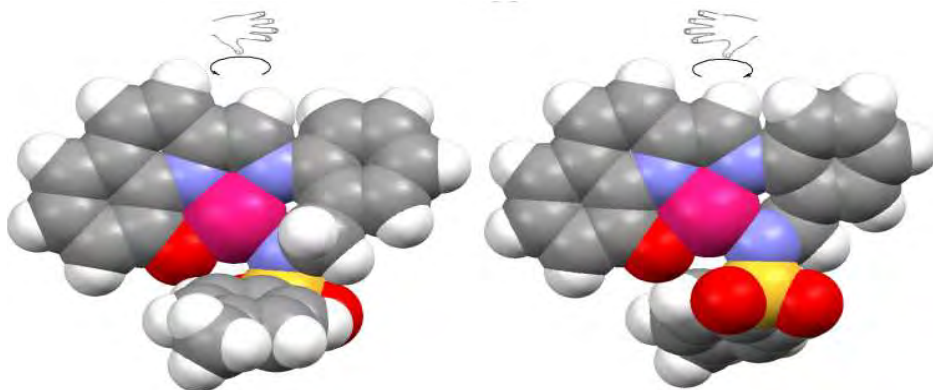


Fig. 3.66. Representación de bolas compactas de Λ -Pd(L¹_{BS}) y Δ -Pd(L¹_{BS}).

Tabla 3.8. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Pd(L¹_{BS})·CH₂Cl₂.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
N3-C15	1,336(8)	C15-N3-C23	124,7(6)
N3-C23	1,343(8)	N3-C15-C16	118,0(6)
C22-O3	1,339(8)	C14-N2-C13	121,3(6)
C14-N2	1,305(8)	C7-N1-S1	114,1(4)
N2-C13	1,428(9)	C8-C7-N1	113,9(6)
C8-C7	1,507(9)	N1-S1-C1	108,8(3)
C7-N1	1,483(8)	N3-Pd1-N1	172,9(2)
N1-S1	1,600(3)	N3-Pd1-N2	80,0(2)
S1-C1	1,770(7)	N1-Pd1-N2	93,0(2)
Pd1-N3	1,929(5)	N3-Pd1-O3	80,8(2)
Pd1-O3	2,082(4)	N1-Pd1-O3	106,2(2)
Pd1-N2	2,027(5)	N2-Pd1-O3	160,79(19)
Pd1-N1	2,007(5)		
Átomos	Torsión		
O3-C22-C23-N3	-0,1(8)		
N3-C15-C14-N2	1,9(9)		
N2-C13-C8-C7	0,9(10)		
C15-C14-N2-C13	178,5(6)		
C14-N2-C13-C8	-158,9(6)		
C7-N1-S1-C1	-69,5(5)		
C8-C7-N1-S1	-147,7(5)		
C13-C8-C7-N1	-46,7(3)		
C7-N1-S1-C1	-69,5(5)		

3.6.2.2 Estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales rómbicos de color naranja obtenidos de la recrystalización de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ en acetona, corresponden a $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$.

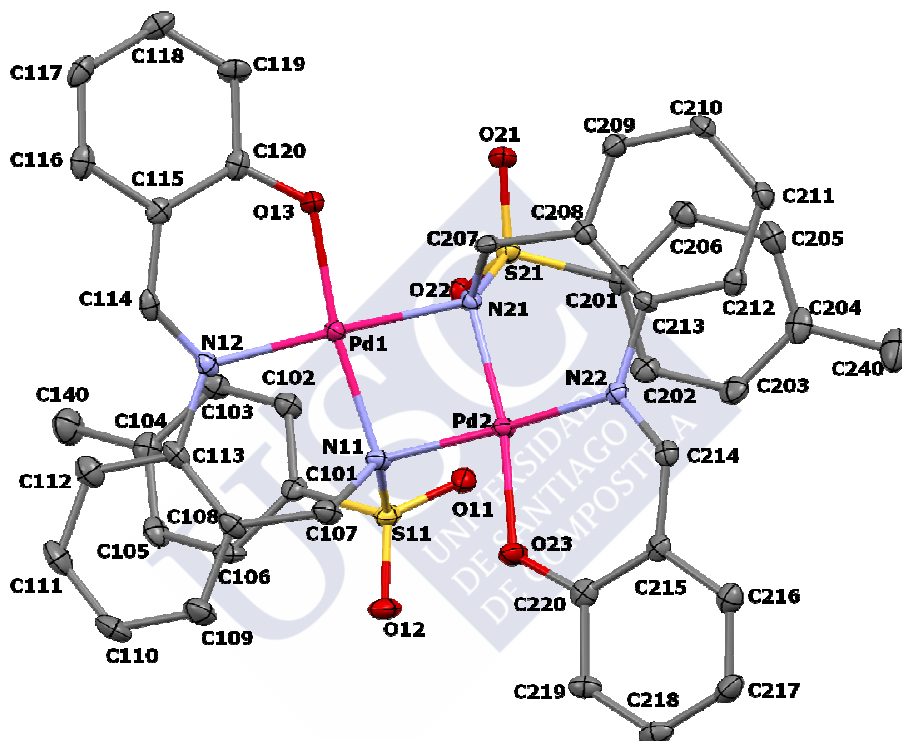


Fig. 3.67. Vista ORTEP de la estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

La unidad asimétrica está constituida por una molécula de complejo dinuclear neutro $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ y una molécula de acetona, no observándose interacción entre ambas. Sin embargo, en el empaquetamiento cristalino, si se observan débiles interacciones $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ entre las moléculas de Me_2CO y $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$. De hecho, la base del esquema de empaquetamiento son interacciones intermoleculares $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ y $\pi-\pi$.

3.6. Caracterización de los complejos

La molécula de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ se ha representado en la fig. 3.67 como un diagrama ORTEP (con los átomos etiquetados). Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Principales distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Pd1-O13	1,971(2)	Pd2-O23	1,972(2)
Pd1-N12	2,023(3)	Pd2-N22	2,022(3)
Pd1-N11	2,057(3)	Pd2-N21	2,058(3)
Pd1-N21	2,103(3)	Pd2-N11	2,090(3)
Pd1...Pd2	3,0102(4)		
C101-S11	1,766(3)	C201-S21	1,762(3)
N11-S11	1,693(3)	N21-S21	1,694(3)
N11-C107	1,501(4)	N21-C207	1,503(4)
C107-C108	1,499(5)	C207-C208	1,506(4)
C113-N12	1,442(4)	C213-N22	1,448(4)
N12-C114	1,308(4)	N22-C214	1,308(4)
C120-O13	1,299(4)	C220-O23	1,304(4)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O13-Pd1-N12	93,94(10)	O23-Pd2-N22	94,21(10)
O13-Pd1-N11	171,48(10)	O23-Pd2-N21	169,99(10)
N12-Pd1-N11	94,28(11)	N22-Pd2-N21	95,02(10)
O13-Pd1-N21	87,32(10)	O23-Pd2-N11	85,84(10)
N12-Pd1-N21	167,71(11)	N22-Pd2-N11	172,26(11)
N11-Pd1-N21	84,17(10)	N21-Pd2-N11	84,49(10)
C101-S11-N11	118,74(15)	C201-S21-N21	106,60(15)
C107-N11-S11	111,6(2)	C207-N21-S21	112,2(2)
O11-S11-O12	118,74(15)	O21-S21-O22	118,91(14)
N11-C107-C108	112,4(3)	N21-C207-C208	113,4(3)
N12-C114-C115	128,7(3)	N22-C214-C215	128,8(3)
C113-N12-C114	116,8(3)	C213-N22-C214	116,7(3)
O13-C120-C115	124,9(3)	O23-C220-C215	124,4(3)
Átomos	Torsión	Átomos	Torsión
S11-N11-C107-C108	-64,8(3)	S21-N21-C207-C208	-64,8(3)
N11-C107-C108-C113	-56,7(4)	N21-C207-C208-C213	-51,6(4)
C107-C108-C113-N12	-1,0(5)	C207-C208-C213-N22	-2,1(5)
C113-N12-C114-C115	-171,9(3)	C213-N22-C214-C215	-175,1(3)
C114-C115-C120-O13	-4,7(5)	C214-C215-C220-O23	-1,7(5)

El entorno de coordinación O,N,N,N de los iones Pd^{2+} puede describirse como plano cuadrado ligeramente distorsionado, estando las distancias Pd-O y Pd-N dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.¹⁶¹⁻¹⁶³ Además, se han detectado débiles interacciones

$\text{Pd-O}_{\text{tosilo}}$, aunque la distancia entre estos átomos (3,0 y 3,1 Å) descarta su consideración como enlaces de coordinación. La fig. 3.68 (izq.) ilustra lo anterior y permite observar que los grupos tosilo adoptan una disposición *sin* con respecto al plano del metalaciclo central Pd_2N_2 . Esta disposición contrasta con la observada en $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$,⁹⁰ que, empleando el mismo criterio, se considera una disposición *anti* (fig. 3.68, der.). Además, al contrario de lo observado en $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$, el metalaciclo central no es plano, sino que se encuentra plegado a lo largo del eje formado por los dos átomos de N sulfonamídicos, de modo que los entornos de coordinación de los iones Pd^{2+} , que si son prácticamente planos, forman entre si un ángulo de aproximadamente $33,0^\circ$.

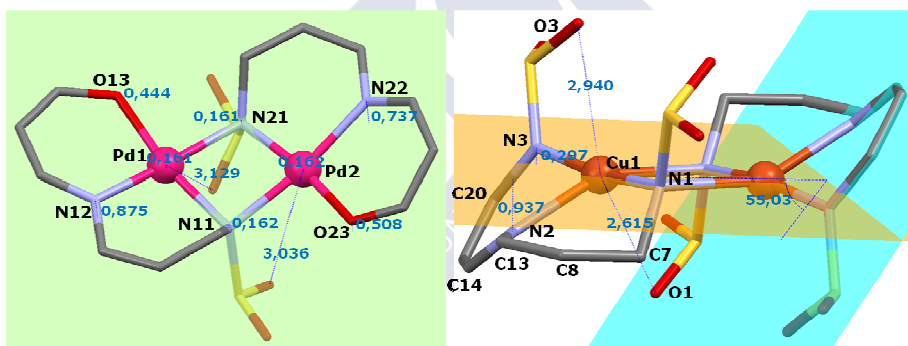


Fig. 3.68 Vista parcial de las estructuras moleculares de $\text{Pd}_2(\text{L}_{\text{BS}}^2)_2$ y $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2$ en las que se han incluido las distancias M-O, M-N y $\text{M-O}_{\text{tosilo}}$, así como las desviaciones de M, O y N respecto del plano del metalaciclo (en Å).

Es destacable el corto valor de los ángulos MNM (93°) en el metalaciclo central, algo que ya se observara en $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (95°), relacionándolo con la naturaleza puente del átomo de N sulfonamídico. El inusual modo de coordinación $\mu_2\text{-NSO}_2$, hallado por primera vez en $\text{Cu}_2(\text{L})_2 \cdot 2\text{MeCN}$, implica una clara hidridación sp^3 del átomo de N puente. Esto contrasta con la típica hibridación sp^2 del N en $\text{H}_2\text{L}_{\text{BS}}^2$, y en otros ligandos con átomos de N sulfonamídicos, tanto libres^{94,112,125,158} como η^1 -coordinados.^{84,115,116,158,164-166} Así, es plausible que el modo de coordinación $\mu_2\text{-NSO}_2$ sea el factor

3.6. Caracterización de los complejos

determinante de los cortos valores hallados en los ángulos PdNPd y CuNCu, y en consecuencia, de la interacción ferromagnética¹⁶⁷ observada entre los iones Cu^{2+} en $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$.⁹⁰

La fig. 3.69 muestra que la disposición espacial del residuo anilina es similar a la observada en $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$,⁹⁰ mientras que el anillo aromático del aldehído es más coplanar con el anillo de la anilina en $\text{Pd}_2\text{L}^2_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$. Esto, bien podría estar relacionado con la presencia en $(\text{L}^a)^{2-}$ de dos grupos tosilo, lo que podría suponer algún impedimento estérico. Este impedimento podría ser también la causa de que la molécula $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2$ pertenezca al grupo de simetría C_i , mientras que $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ pertenece al grupo C_{2v} . La conformación del ligando puede describirse como *E-sin-endo*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

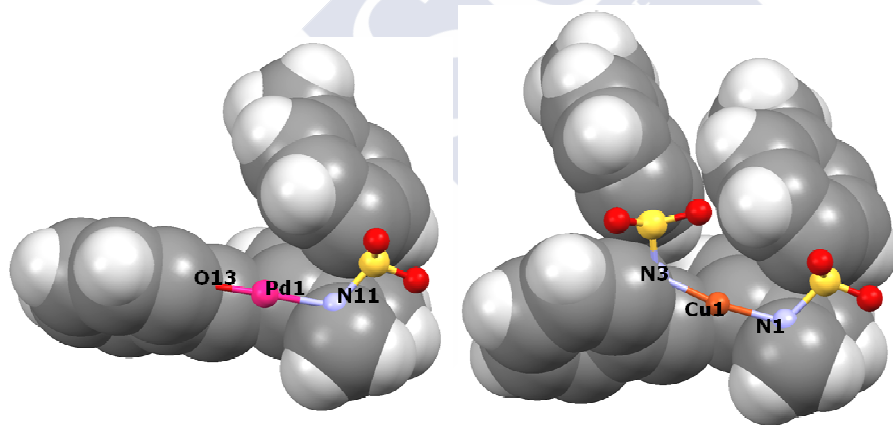


Fig. 3.69. Representación parcial de $\text{Pd}_2\text{L}^2_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (izq.) y $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (der.). Se ha omitido parte de las estructuras con el fin de facilitar la observación de la orientación de los anillos aromáticos en los residuos anilina y aldehído, así como la disponibilidad del átomo N sulfonamídico para actuar como puente. Los átomos de C e H se han representado como diagramas de bolas compactas, mientras que los iones metálicos, los átomos de N y O, y los enlaces entre ellos se han representado empleando bolas y varillas.

La fig. 3.69 muestra también la disponibilidad del átomo N sulfonamídico para actuar como puente entre dos unidades $\text{Pd}(\text{L}^2_{\text{BS}})$. Estas unidades, podrían existir aisladamente del dímero $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ si la interacción $\text{Pd}-\text{O}_{\text{sulfonamídico}}$ fuera suficientemente fuerte como para

completar el entorno coordinativo, algo que podría ocurrir mediante un giro entorno al enlace S-N que resultara en un acercamiento del $O_{\text{sulfonamídico}}$ al ión Pd^{2+} . La observación, en el espectro de masas (FAB^+) de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, de un pico a aproximadamente $485,2 \text{ m/z}$ (100%) cuyo perfil isotópico coincide con el calculado para $[\text{Pd}(\text{L}^2_{\text{BS}})+\text{H}]^+$ apoya la hipótesis de que $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ podría resultar del autoensamblaje de dos unidades $\text{Pd}(\text{L}^2_{\text{BS}})$, mediante dos puentes $\mu_2\text{-NSO}_2$.

La molécula de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ presenta estereoisomería enantiomérica, hallándose los dos enantiómeros, Λ y Δ , en proporción equimolecular en el cristal. Este tipo de isomería está basado en la asimetría del ligando tridentado y en su disposición espacial, lo que podría permitir describir a $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ como un dihelicato. Así, dado que el residuo anilina es el que más sobresale del plano del metalaciclo se ha considerado como punto de partida para la asignación del sentido de giro, Λ para la mano izquierda y Δ para la mano derecha, tal y como se muestra en la fig. 3.70.

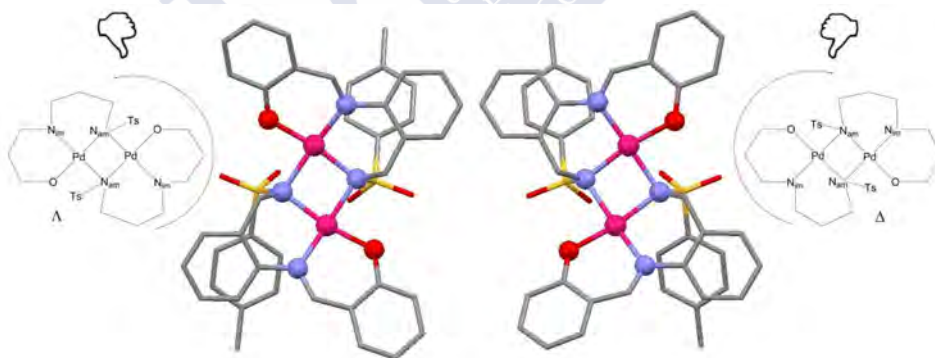


Fig.3.70. Enantiómeros Λ (izq.) y Δ (der.) de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$.

3.6.2.3 Estructura molecular de $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos planos de color anaranjado obtenidos mediante recristalización de $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en acetona,

3.6. Caracterización de los complejos

corresponden a $\text{Pd}(\text{HL}_{\text{BS}}^2)_2$. La fig. 3.71 muestra un diagrama ORTEP de este complejo con el esquema de etiquetado empleado. Los parámetros geométricos más significativos se han recogido en la tabla 3.10 (*vide infra*). Las distancias Pd-O y Pd-N resultan muy similares a las observadas en $\text{Pd}_2(\text{L}_{\text{BS}}^2)_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y se hallan dentro del rango usual recogido en la bibliografía,^{161-163,168} no observándose interacciones Pd-O_{sulfonamida}, ni tampoco Pd-NH_{sulfonamida}.

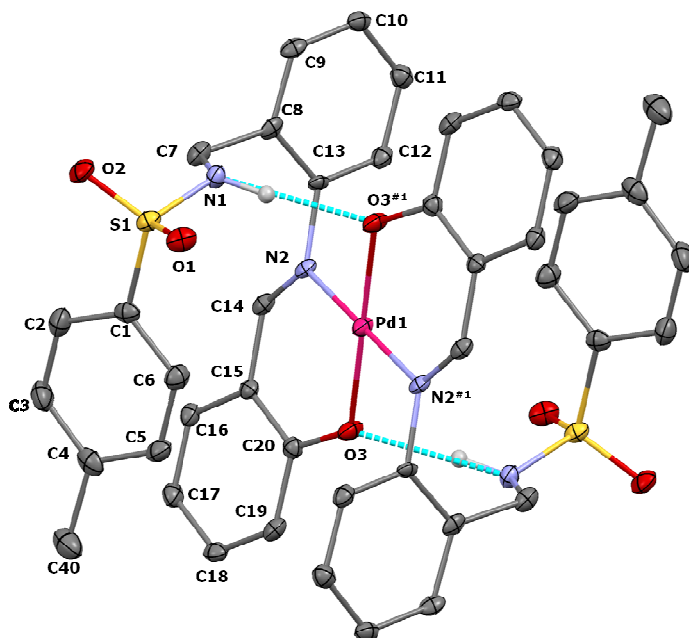


Fig. 3.71. Diagrama ORTEP de $\text{Pd}(\text{HL}_{\text{BS}}^2)_2$ mostrando dos enlaces de H (N-H...O) intramoleculares. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

La unidad asimétrica de $\text{Pd}(\text{HL}_{\text{BS}}^2)_2$ contiene únicamente media molécula del complejo neutro. La mitad restante se ha generado mediante una operación de simetría ($-x + 1, -y, -z$), empleando para ello un centro de inversión situado en el centro del ión Pd^{2+} . El empaquetamiento cristalino está basado en interacciones de tipo C-H...O, C-H... π y π - π .

El ión Pd^{2+} se encuentra, de acuerdo con las distancias y ángulos de enlace, en un entorno coordinativo ONON plano casi perfecto. Sin embargo, los dos anillos quelato, forman con el plano del entorno coordinativo ángulos de $20,4^\circ$. Las cuatro posiciones de coordinación en el entorno del ión Pd^{2+} están ocupadas por dos átomos dadores ($O_{\text{fenólico}}$ y $N_{\text{imínico}}$) correspondientes a cada una de las unidades de ligando, que actúan como bidentados monoaniónicos.

Tabla 3.10. Principales distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace en $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
Pd1-O3	1,981(2)	O3 ^{#1} -Pd1-O3	180,00(13)
Pd1-O3 ^{#1}	1,981(2)	O3 ^{#1} -Pd1-N2	89,12(10)
Pd1-N2	2,025(3)	O3-Pd1-N2	90,88(10)
Pd1-N2 ^{#1}	2,025(3)	N2-Pd1-N2 ^{#1}	180,0
C1-S1	1,761(3)	C1-S1-N1	108,22(15)
N1-S1	1,620(3)	C7-N1-S1	117,6(2)
N1-C7	1,477(4)	O1-S1-O2	120,17(14)
C7-C8	1,499(4)	N1-C7-C8	109,8(2)
Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
C13-N2	1,443(4)	N2-C14-C15	126,6(3)
N2-C14	1,292(4)	C13-N2-C14	119,0(3)
C20-O3	1,321(3)	O3-C20-C15	124,0(3)
Átomos	Torsión		
S1-N1-C7-C8	-169,3(2)		
N1-C7-C8-C13	89,(3)		
C7-C8-C13-N2	-1,9(3)		
C13-N2-C14-C15	175,4(3)		
C14-C15-C20-O3	0,6(5)		

^{#1} -x + 1, -y, -z

En el entorno del metal, los átomos dadores iguales adoptan una disposición *trans*, probablemente debido al importante impedimento estérico ejercido por los residuos anilina no coordinados. La presencia de estos residuos voluminosos condiciona claramente la conformación espacial de la molécula, especialmente porque permanecen protonados los grupos sulfonamida. Este hecho conduce a la formación de dos enlaces de H intramoleculares N1-H1A...O3^{#1} ($d = 2,9 \text{ \AA}$) entre los grupos sulfonamida y fenoxo de las dos unidades de ligando.

3.6. Caracterización de los complejos

Los enlaces de H intramoleculares N1-H1A...O3^{#1} junto con débiles interacciones π - π y C-H... π pudieran ser también la causa por la cual los planos de los anillos salicilaldehído y anilina forman un ángulo próximo a 75° (fig. 3.72). La conformación del ligando puede describirse como *E-sin-endo*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

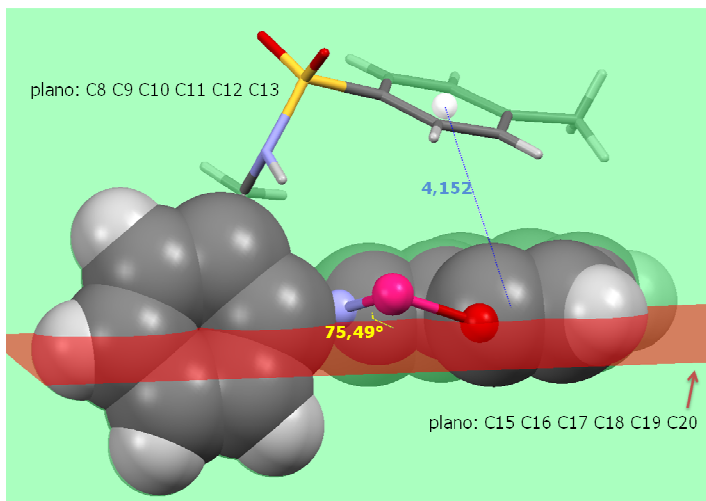


Fig. 3.72. Vista parcial de la estructura molecular de Pd(HL²_{BS})₂, mostrando los planos de los anillos salicilaldehído (rojo) y anilina (verde).

3.6.2.4 Estructura molecular de Pd₂(L⁴_{BS})₂·1,75MeOH

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color naranja obtenidos de las aguas madres (metanol) de Pd₂(L⁴_{BS})₂·H₂O, corresponden a Pd₂(L⁴_{BS})₂·1,75MeOH.

La unidad asimétrica está constituida por tres moléculas de metanol (con bajos índices de ocupación) y una molécula del complejo neutro Pd₂(L⁴_{BS})₂, conectadas mediante enlaces de O-H...O. En la fig. 3.73 podemos ver un diagrama ORTEP, que incluye el esquema de etiquetado empleado. Los principales parámetros

geométricos de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$ se recogen en la tabla 3.11 (*vide infra*) estando las distancias Pd-O y Pd-N dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.¹⁶⁵ Las largas distancias Pd-O_{tosilo} (3,0 Å), indican interacciones débiles que descartan su consideración como enlaces de coordinación.

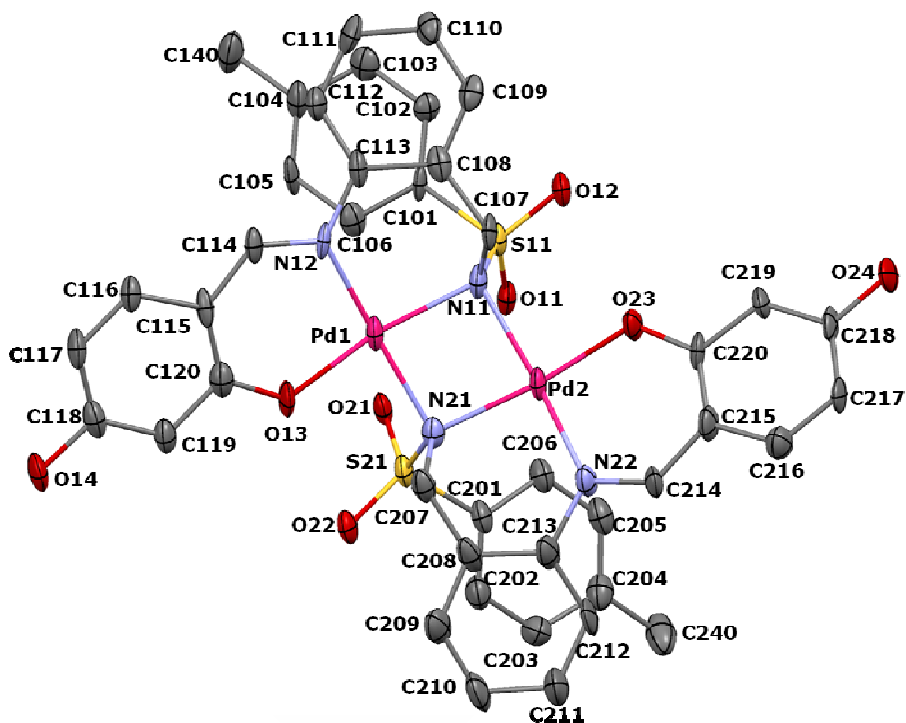


Fig. 3.73. Representación ORTEP (40% de probabilidad) de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$.

Los entornos de coordinación O,N,N,N de los iones Pd^{2+} pueden describirse como plano-cuadrados ligeramente distorsionados. Es destacable el corto valor de los ángulos MNM (92°) en el metalociclo central, algo que ya se observara en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (93°) y $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (95°).⁹⁰ La fig. 3.74 ilustra lo anterior y permite observar que los grupos tosilo adoptan una disposición *sin* con respecto al plano del metalociclo central Pd_2N_2 , aunque apuntan en sentido contrario. Esta disposición coincide con la observada en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y contrasta con la disposición *anti*

3.6. Caracterización de los complejos

observada en $\text{Cu}_2(\text{L}^a)_2 \cdot 2\text{MeCN}$.⁹⁰ Como ya ocurriera en la molécula $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$, el metalacido central no es plano, sino que se encuentra plegado a lo largo del eje formado por los dos átomos de N sulfonamídicos, de modo que los entornos de coordinación de los iones Pd^{2+} , que si son prácticamente planos, forma entre si un ángulo de aproximadamente $29,3^\circ$.

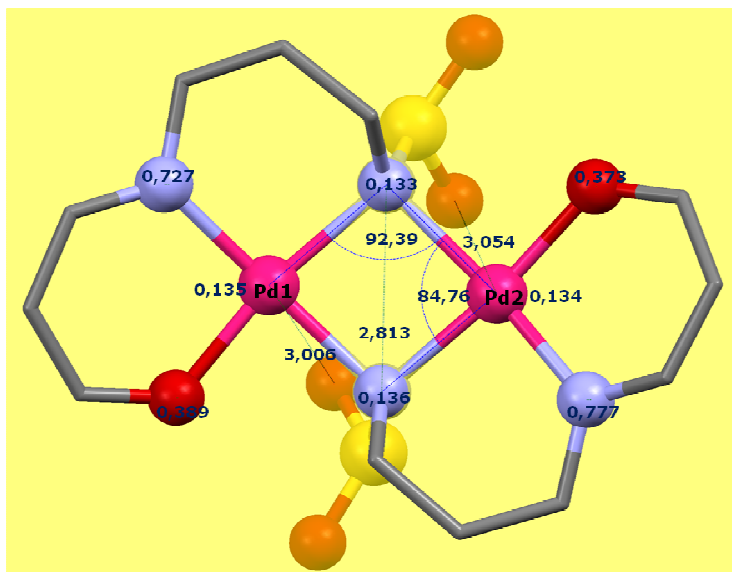


Fig. 3.74. Vista parcial de la estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$, mostrando el plano que pasa por el metalacido central (amarillo) y algunos parámetros significativos.

La molécula $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$ pertenece al grupo de simetría C_{2v} y en ella la conformación del ligando es equivalente a la observada en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ pudiendo describirse como *E-sin-endo*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

La molécula $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$, como ya ocurriera con $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, presenta estereoisomería enantiomérica, pero al no existir ninguna causa que predetermine la quiralidad, el complejo cristaliza como un racemato, encontrándose simultáneamente ambos enantiómeros Λ y Δ en la celda cristalina. La mayor diferencia entre

3. Resultados y discusión

$\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ se encuentra en el empaquetamiento cristalino. La existencia de un grupo -OH no coordinado en $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$ (en la posición 4 del anillo del aldehído) permite la formación de enlaces de H intermoleculares O-H \cdots O (2,8 Å) a través de los cuales se obtiene una polimerización lineal de la molécula (fig. 3.75).

Tabla 3.11. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Pd1-O13	1,960(7)	Pd2-O21	1,983(7)
Pd1-N12	2,003(9)	Pd2-N22	2,005(9)
Pd1-N11	2,069(8)	Pd2-N21	2,058(8)
Pd1-N201	2,081(9)	Pd2-N11	2,115(9)
Pd1 \cdots Pd2	3,0193(11)		
C101-S11	1,768(10)	C201-S21	1,768(11)
N101-S11	1,677(9)	N21-S21	1,675(9)
N11-C107	1,486(13)	N21-C207	1,503(13)
C107-C108	1,502(15)	C207-C208	1,486(16)
C113-N12	1,428(14)	C213-N22	1,444(14)
N12-C114	1,332(12)	N22-C214	1,317(13)
C120-O13	1,305(12)	C220-O23	1,300(11)
Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O13-Pd1-N12	94,9(3)	O23-Pd2-N22	94,2(3)
O13-Pd1-N11	170,2(3)	O23-Pd2-N21	173,2(3)
N12-Pd1-N11	94,5(3)	N22-Pd2-N21	92,4(3)
O13-Pd1-N21	84,9(3)	O23-Pd2-N11	88,4(3)
N12-Pd1-N21	170,2(3)	N22-Pd2-N11	168,0(4)
N11-Pd1-N21	85,4(3)	N21-Pd2-N11	84,8(3)
C101-S11-N11	108,7(4)	C201-S21-N21	108,7(4)
C107-N11-S11	113,6(7)	C207-N21-S21	111,7(7)
O12-S11-O11	117,6(4)	O22-S21-O21	118,2(4)
N11-C107-C108	114,1(8)	N21-C207-C208	112,5(9)
N12-C114-C115	128,7(3)	N22-C214-C215	127,8(11)
C113-N12-C114	115,4(9)	C213-N22-C214	115,1(9)
O13-C120-C115	123,7(10)	O23-C220-C215	124,9(10)
Átomos	Torsión	Átomos	Torsión
S11-N11-C107-C108	62,0(10)	S21-N21-C207-C208	61,9(10)
N11-C107-C108-C113	53,1(14)	N21-C207-C208-C213	51,6(15)
C107-C108-C113-N12	4,7(15)	C207-C208-C213-N22	9,1(18)
C113-N12-C114-C115	177,0(10)	C213-N22-C214-C215	172,0(12)
C114-C115-C120-O13	0,7(18)	C214-C215-C220-O23	11(2)

3.6. Caracterización de los complejos

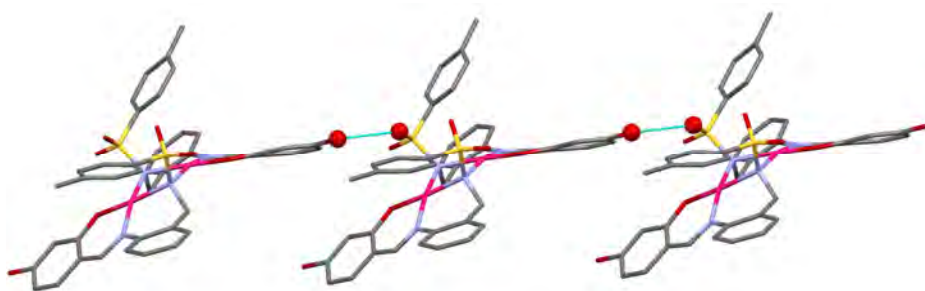


Fig. 3.75. Polimerización lineal por enlace O-H...O de Pd₂(L⁶_{BS})₂.

3.6.2.5 Estructura molecular de Pd₂(L⁶_{BS})₂

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos de color marrón obtenidos de una disolución metabólica de Pd₂(L⁶_{BS})₂, corresponden al propio complejo.

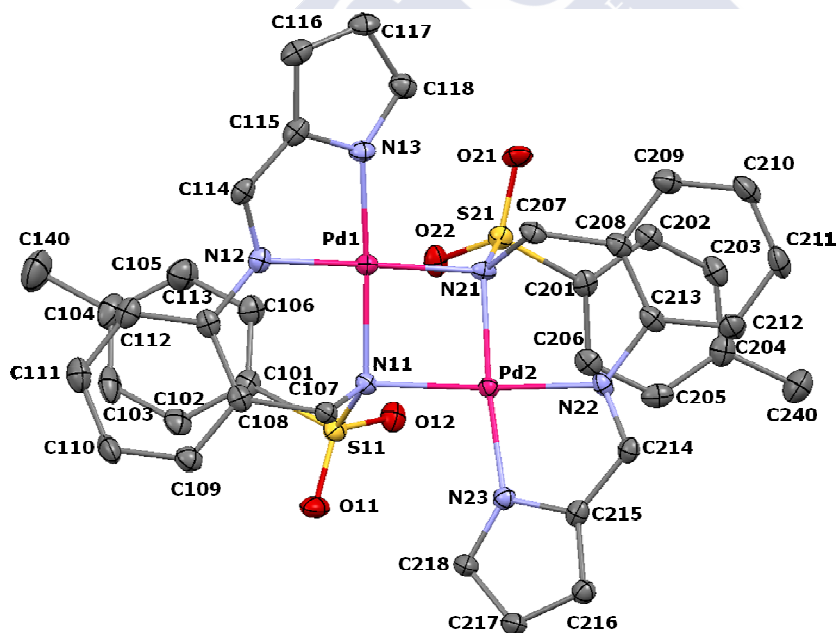


Fig. 3.76. Estructura molecular de Pd₂(L⁶_{BS})₂. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

La unidad asimétrica del cristal resuelto tan sólo contiene una molécula neutra de Pd₂(L⁶_{BS})₂. Este compuesto ha sido representado

en la fig. 3.76, como un diagrama ORTEP en el que se muestra el esquema de etiquetado utilizado para la identificación de los átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.12 (*vide infra*) estando las distancias Pd-N dentro del rango usual recogido en la bibliografía.^{94,112,125,162} Las distancias Pd-N_{pirrol} son las más cortas (2,0 Å) y las correspondientes a los puentes μ_2 -NSO₂ son ligeramente más largas (2,1 Å). Las largas distancias Pd-O_{sulfonamida} (3,0 y 3,1 Å), indican interacciones débiles que descartan su consideración como enlaces de coordinación. El empaquetamiento cristalino se apoya mayoritariamente en interacciones intramoleculares C-H \cdots π y π - π .

Tabla 3.12. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Pd₂(L⁶)₂.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Pd1-N13	2,009(3)	Pd2-N23	1,993(3)
Pd1-N12	2,023(3)	Pd2-N22	2,036(3)
Pd1-N21	2,074(3)	Pd2-N21	2,074(3)
Pd1-N11	2,080(3)	Pd2-N11	2,114(3)
Pd1 \cdots Pd2	3,0000(8)		
N11-S11	1,681(3)	N21-S21	1,681(3)
N11-C107	1,509(4)	N21-C207	1,505(4)
C101-S11	1,778(3)	C201-S21	1,767(3)
C113-N12	1,421(4)	C213-N22	1,424(4)
N12-C114	1,320(4)	N22-C214	1,309(4)
N13-C115	1,387(4)	N23-C215	1,384(4)
N13-C118	1,342(4)	N23-C218	1,338(4)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N13-Pd1-N12	81.27(11)	N23-Pd2-N22	80.63(11)
N13-Pd1-N21	97.92(10)	N23-Pd2-N21	174.54(11)
N12-Pd1-N21	169.24(10)	N22-Pd2-N21	93.92(11)
N13-Pd1-N11	173.42(11)	N23-Pd2-N11	100.32(10)
N12-Pd1-N11	94.04(10)	N22-Pd2-N11	168.08(10)
N21-Pd1-N11	85.06(10)	N21-Pd2-N11	84.97(10)
Pd1-N11-Pd2	91.32(10)	Pd1-N21-Pd2	92.67(10)

Los entornos de coordinación N,N,N,N de los iones Pd²⁺ pueden describirse como plano-cuadrados ligeramente distorsionados. Es destacable el corto valor de los ángulos PdNPd (92°) en el metalociclo central, algo que ya se observara en Pd₂(L²_{BS})₂·Me₂CO (92°) Pd₂(L⁴_{BS})₂·1,75MeOH (93°) y Cu₂(L^a)₂·2MeCN (95°).⁹⁰ Como ya ocurriera en los anteriores complejos dinucleares de

3.6. Caracterización de los complejos

Pd(II), el metalaciclo central no es plano, sino que se encuentra plegado a lo largo del eje formado por los dos átomos de N sulfonamídicos. En la fig. 3.77 se pueden observar los planos calculados por mínimos cuadrados de los entornos coordinativos, de los que son ambos iones Pd^{2+} , los más sobresalientes (0,14 para Pd1 y 0,11 Å para Pd2 aproximadamente). En esta figura también se observa que, como ya ocurriera en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$, los planos calculados para ambos entornos metálicos forman un ángulo de aproximadamente $33,4^\circ$.

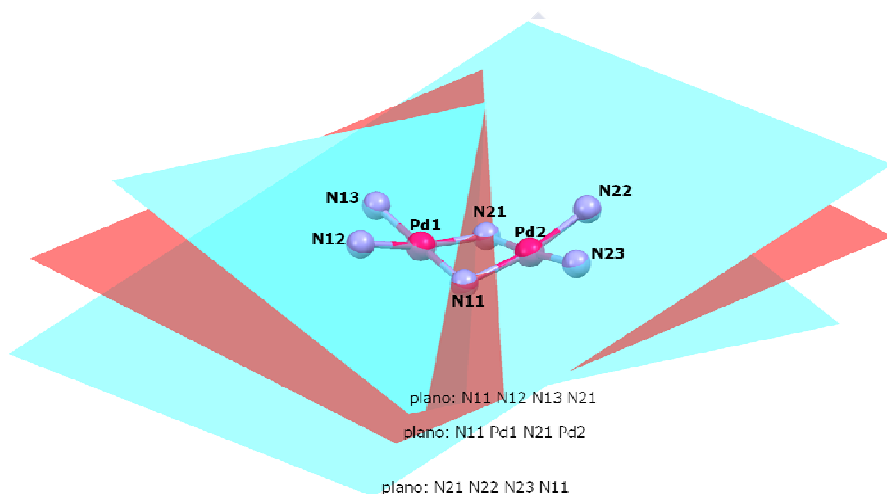


Fig. 3.77. Vista parcial de la estructura molecular de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, mostrando los planos calculados para los cromóforos PdN_4 (azules) y para el metalaciclo central Pd_2N_2 (rojo).

La conformación de los ligandos en $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, con ambos grupos tosilo en posición *sin* respecto del metalaciclo central Pd_2N_2 , es equivalente a la observada en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$. Estas moléculas presentan un eje de rotación de orden 2 perpendicular al centro del metalaciclo y pertenecen al grupo de simetría C_{2v} .

La capacidad de los átomos de O sulfonamídicos para acercarse a los iones Pd^{2+} formando verdaderos enlaces de coordinación hace posible que $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$ se origine como resultado del autoensamblaje de dos unidades $\text{Pd}(\text{L}^6_{\text{BS}})$, mediante dos puentes

μ_2 -N_{sulfonamido}. La observación, en el espectro de masas (MALDI-TOF) de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, de un pico a aproximadamente 457,1 m/z (100%) cuyo perfil isotópico coincide con el calculado para $[\text{Pd}(\text{L}^6_{\text{BS}})+\text{H}]^+$ apoya la hipótesis anterior.

3.6.2.6 Estructura molecular de $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8_{\text{BS}})_4(\text{HL}^8_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos de color naranja obtenidos de las aguas madres (metanol) de $\text{Cd}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{OH})$, corresponden a $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8_{\text{BS}})_4(\text{HL}^8_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.¹⁵¹ La celda unidad contiene dos complejos catiónicos con igual fórmula molecular $[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8_{\text{BS}})_4(\text{HL}^8_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ y estructuras ligeramente diferentes (fig. 3.78). Estos complejos presentan varios rasgos reseñables como la alta nuclearidad que resulta en la formación de una cápsula de 28 vértices ($\text{Cd}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_{16}$) (fig. 3.79, izq.), en la que los iones Cd^{2+} se hallan penta-, hexa-, y heptacoordinados (fig. 3.79, der.). Teniendo en cuenta únicamente los iones metálicos, la cápsula es muy semejante a la estructura geométrica de un antiprisma pentagonal $\text{Cd}_{10}\text{O}_{10}$, aparentando una rueda o una doble corona (fig. 3.80).

3.6. Caracterización de los complejos

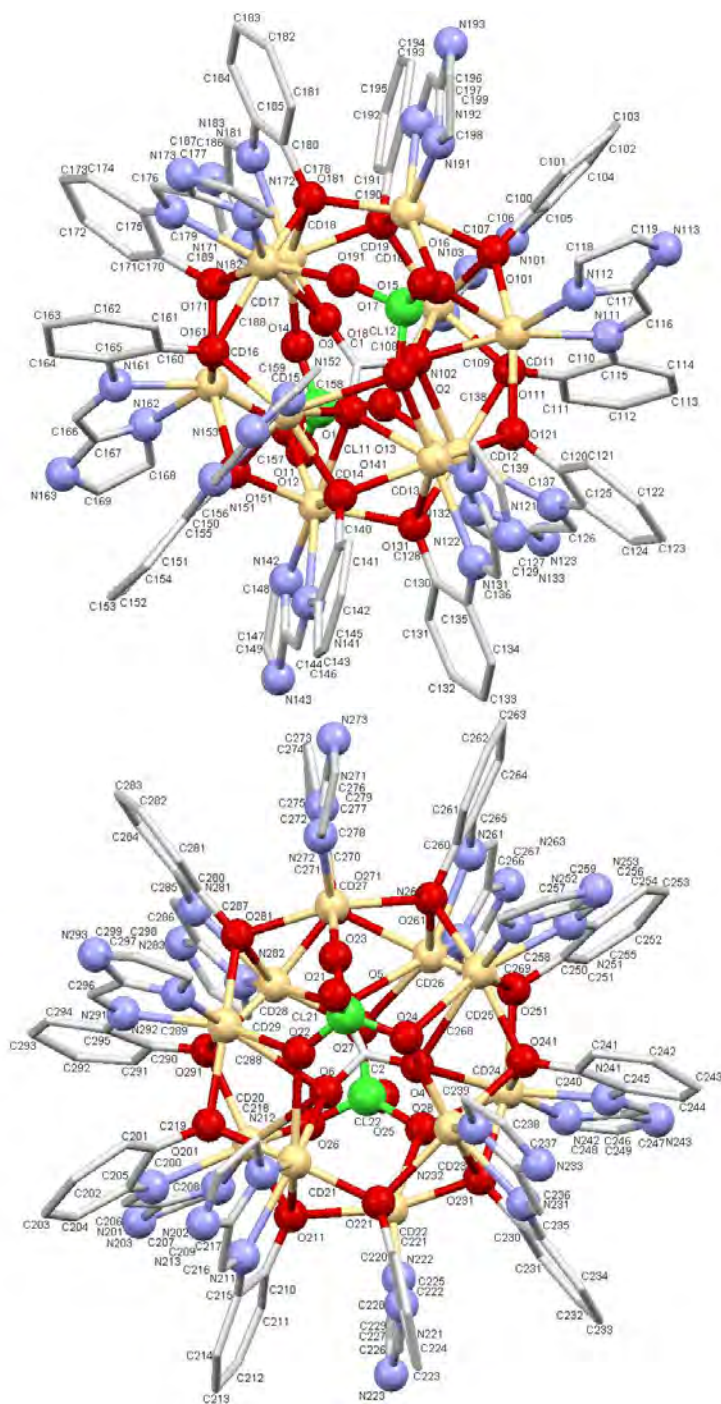


Fig. 3.78. Estructuras moleculares de los cationes $[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ hallados en $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

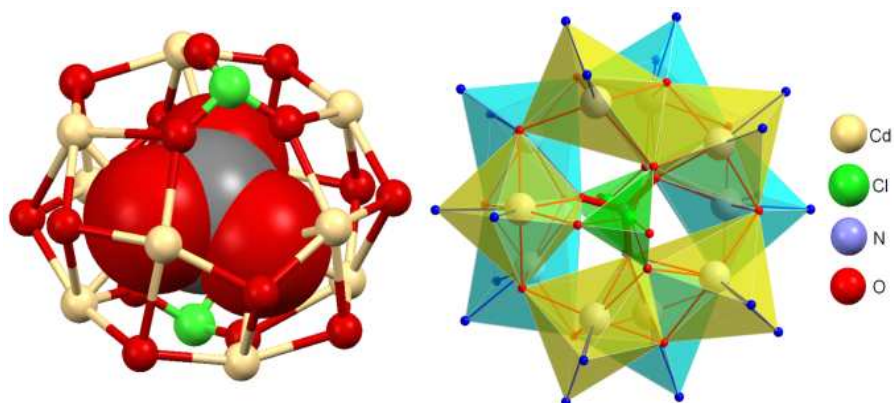


Fig. 3.79. Izq.: cápsula $\text{Cd}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_{16}$ conteniendo un ligando carbonato como huésped. Der.: antiprisma pentagonal mostrando los poliedros de coordinación de los iones Cd^{2+} y los ligandos perclorato coronando la cápsula.

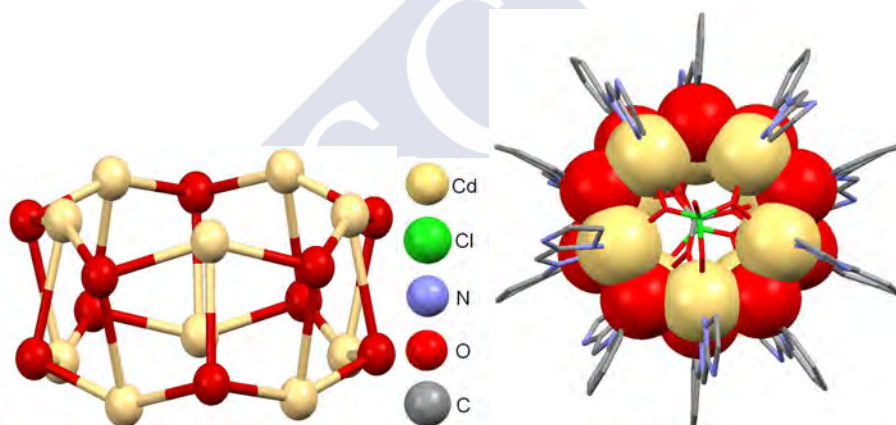


Fig. 3.80. Izq.: Doble corona $\text{Cd}_{10}\text{O}_{10}$ formada por diez iones Cd^{2+} y diez oxígenos de la base de Schiff actuando como μ_3 -fenoxo. Der.: Vista de la estructura molecular semejando una turbina de 10 palas.

El análisis estructural de los complejos catiónicos $[\text{Cd}_{10}(\text{L}_{\text{BS}}^8)_4(\text{HL}_{\text{BS}}^8)_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ ha revelado que el ensamblaje se produce mediante enlaces de coordinación en los que participan los ligandos perclorato, carbonato y base de Schiff, actuando como puentes entre los iones Cd^{2+} . Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.13.

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.13. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Cd(10)-O(191)	2,249(12)	Cd(15)-O(161)	2,232(14)
Cd(10)-N(102)	2,253(12)	Cd(15)-O(141)	2,246(14)
Cd(10)-O(111)	2,295(12)	Cd(15)-N(152)	2,308(11)
Cd(10)-N(101)	2,369(14)	Cd(15)-N(151)	2,347(15)
Cd(10)-O(2)	2,47(2)	Cd(15)-O(1)	2,477(19)
Cd(10)-O(101)	2,573(12)	Cd(15)-O(151)	2,539(13)
Cd(11)-O(101)	2,183(12)	Cd(16)-O(171)	2,235(13)
Cd(11)-O(121)	2,246(15)	Cd(16)-N(162)	2,304(16)
Cd(11)-N(112)	2,313(14)	Cd(16)-O(151)	2,348(13)
Cd(11)-N(111)	2,338(14)	Cd(16)-N(161)	2,367(16)
Cd(11)-O(16)	2,402(18)	Cd(16)-O(161)	2,503(14)
Cd(11)-O(2)	2,477(19)	Cd(17)-O(17)	2,213(18)
Cd(11)-O(111)	2,484(11)	Cd(17)-O(181)	2,214(13)
Cd(12)-O(111)	2,244(13)	Cd(17)-N(172)	2,273(14)
Cd(12)-O(131)	2,279(17)	Cd(17)-O(161)	2,329(16)
Cd(12)-N(122)	2,286(14)	Cd(17)-N(171)	2,380(14)
Cd(12)-N(121)	2,423(14)	Cd(17)-O(3)	2,47(2)
Cd(12)-O(2)	2,50(2)	Cd(17)-O(171)	2,497(12)
Cd(12)-O(121)	2,547(13)	Cd(18)-O(171)	2,231(14)
Cd(13)-O(121)	2,270(16)	Cd(18)-O(191)	2,248(13)
Cd(13)-O(141)	2,283(16)	Cd(18)-N(182)	2,281(14)
Cd(13)-O(18)	2,287(16)	Cd(18)-N(181)	2,384(15)
Cd(13)-N(132)	2,336(12)	Cd(18)-O(3)	2,41(2)
Cd(13)-N(131)	2,444(13)	Cd(18)-O(181)	2,509(11)
Cd(13)-O(1)	2,515(19)	Cd(19)-O(181)	2,231(13)
Cd(13)-O(131)	2,576(14)	Cd(19)-N(192)	2,284(14)
Cd(14)-O(151)	2,201(14)	Cd(19)-O(101)	2,297(13)
Cd(14)-O(131)	2,265(17)	Cd(19)-N(191)	2,305(15)
Cd(14)-N(142)	2,305(15)	Cd(19)-O(191)	2,474(11)
Cd(14)-O(1)	2,365(18)	Cd(19)-O(16)	2,475(19)
Cd(14)-N(141)	2,473(15)		
Cd(14)-O(141)	2,527(13)		
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(191)-Cd(10)-N(102)	105,8(5)	O(151)-Cd(14)-O(141)	74,7(5)
O(191)-Cd(10)-O(111)	148,2(4)	O(131)-Cd(14)-O(141)	79,8(5)
N(102)-Cd(10)-O(111)	102,8(5)	N(142)-Cd(14)-O(141)	138,3(5)
O(191)-Cd(10)-N(101)	86,8(5)	O(1)-Cd(14)-O(141)	61,6(5)
O(111)-Cd(10)-N(101)	89,2(5)	O(161)-Cd(15)-O(141)	148,9(5)
O(191)-Cd(10)-O(2)	98,2(5)	O(161)-Cd(15)-N(152)	104,4(6)
N(102)-Cd(10)-O(2)	144,8(6)	O(141)-Cd(15)-N(152)	103,7(6)
O(111)-Cd(10)-O(2)	64,2(5)	O(161)-Cd(15)-N(151)	90,1(6)
N(101)-Cd(10)-O(2)	136,2(5)	O(141)-Cd(15)-N(151)	85,1(6)
O(191)-Cd(10)-O(101)	76,8(4)	N(152)-Cd(15)-N(151)	74,1(4)
N(102)-Cd(10)-O(101)	138,1(4)	O(161)-Cd(15)-O(1)	100,2(6)
O(111)-Cd(10)-O(101)	72,7(4)	O(141)-Cd(15)-O(1)	64,0(5)
N(101)-Cd(10)-O(101)	66,7(3)	N(152)-Cd(15)-O(1)	141,5(6)

3. Resultados y discusión

Tabla 3.13 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(2)-Cd(10)-O(101)	72,1(5)	N(151)-Cd(15)-O(1)	135,2(6)
O(101)-Cd(11)-O(121)	151,1(5)	O(161)-Cd(15)-O(151)	76,0(5)
O(101)-Cd(11)-N(112)	100,5(6)	O(141)-Cd(15)-O(151)	73,7(5)
O(121)-Cd(11)-N(112)	107,2(6)	N(152)-Cd(15)-O(151)	143,0(4)
O(101)-Cd(11)-N(111)	89,3(5)	N(151)-Cd(15)-O(151)	68,9(4)
O(121)-Cd(11)-N(111)	91,1(6)	O(1)-Cd(15)-O(151)	71,7(5)
N(112)-Cd(11)-N(111)	73,0(4)	O(171)-Cd(16)-N(162)	108,8(7)
O(101)-Cd(11)-O(16)	80,0(5)	O(171)-Cd(16)-O(151)	150,5(5)
O(121)-Cd(11)-O(16)	110,2(6)	N(162)-Cd(16)-O(151)	99,9(6)
N(112)-Cd(11)-O(16)	84,6(6)	O(171)-Cd(16)-N(161)	93,9(5)
N(111)-Cd(11)-O(16)	153,0(6)	N(162)-Cd(16)-N(161)	71,6(5)
O(101)-Cd(11)-O(2)	78,9(6)	O(151)-Cd(16)-N(161)	88,8(6)
O(121)-Cd(11)-O(2)	78,6(6)	O(171)-Cd(16)-O(161)	79,2(5)
N(112)-Cd(11)-O(2)	157,3(6)	N(162)-Cd(16)-O(161)	139,0(5)
N(111)-Cd(11)-O(2)	129,5(5)	O(151)-Cd(16)-O(161)	74,7(5)
O(16)-Cd(11)-O(2)	72,9(7)	N(161)-Cd(16)-O(161)	67,8(4)
O(101)-Cd(11)-O(111)	76,3(4)	O(17)-Cd(17)-O(181)	95,8(8)
O(121)-Cd(11)-O(111)	77,1(5)	O(17)-Cd(17)-N(172)	73,7(7)
N(112)-Cd(11)-O(111)	140,8(4)	O(181)-Cd(17)-N(172)	106,9(6)
N(111)-Cd(11)-O(111)	68,0(4)	O(17)-Cd(17)-O(161)	97,5(8)
O(16)-Cd(11)-O(111)	131,6(6)	O(181)-Cd(17)-O(161)	154,0(5)
O(2)-Cd(11)-O(111)	61,5(5)	N(172)-Cd(17)-O(161)	98,3(6)
O(111)-Cd(12)-O(131)	154,3(5)	O(17)-Cd(17)-N(171)	145,1(7)
O(111)-Cd(12)-N(122)	100,4(6)	O(181)-Cd(17)-N(171)	93,7(5)
O(131)-Cd(12)-N(122)	102,9(6)	N(172)-Cd(17)-N(171)	71,3(4)
O(111)-Cd(12)-N(121)	86,0(5)	O(161)-Cd(17)-N(171)	88,1(5)
O(131)-Cd(12)-N(121)	92,0(6)	O(17)-Cd(17)-O(3)	81,6(8)
N(122)-Cd(12)-N(121)	70,0(4)	O(181)-Cd(17)-O(3)	70,7(6)
O(111)-Cd(12)-O(2)	64,4(5)	N(172)-Cd(17)-O(3)	154,9(6)
O(131)-Cd(12)-O(2)	100,3(6)	O(161)-Cd(17)-O(3)	89,3(6)
N(122)-Cd(12)-O(2)	145,6(6)	N(171)-Cd(17)-O(3)	133,2(6)
N(121)-Cd(12)-O(2)	134,1(6)	O(17)-Cd(17)-O(171)	146,5(7)
O(111)-Cd(12)-O(121)	75,9(5)	O(181)-Cd(17)-O(171)	79,0(5)
O(131)-Cd(12)-O(121)	79,9(5)	N(172)-Cd(17)-O(171)	139,6(4)
N(122)-Cd(12)-O(121)	136,1(4)	O(161)-Cd(17)-O(171)	77,6(5)
N(121)-Cd(12)-O(121)	66,1(4)	N(171)-Cd(17)-O(171)	68,4(3)
O(2)-Cd(12)-O(121)	72,8(5)	O(3)-Cd(17)-O(171)	65,4(6)
O(121)-Cd(13)-O(141)	155,8(5)	O(171)-Cd(18)-O(191)	153,8(4)
O(121)-Cd(13)-O(18)	107,4(6)	O(171)-Cd(18)-N(182)	104,7(7)
O(141)-Cd(13)-O(18)	83,6(6)	O(191)-Cd(18)-N(182)	100,4(7)
O(121)-Cd(13)-N(132)	106,7(5)	O(171)-Cd(18)-N(181)	91,3(6)
O(141)-Cd(13)-N(132)	96,1(5)	O(191)-Cd(18)-N(181)	89,9(6)
O(18)-Cd(13)-N(132)	81,2(6)	N(182)-Cd(18)-N(181)	71,1(5)
O(121)-Cd(13)-N(131)	88,5(5)	O(171)-Cd(18)-O(3)	70,6(6)
O(141)-Cd(13)-N(131)	91,3(5)	O(191)-Cd(18)-O(3)	90,1(6)
O(18)-Cd(13)-N(131)	151,2(6)	N(182)-Cd(18)-O(3)	153,1(7)

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.13 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(132)-Cd(13)-N(131)	71,2(4)	N(181)-Cd(18)-O(3)	134,1(6)
O(121)-Cd(13)-O(1)	101,0(5)	O(171)-Cd(18)-O(181)	78,4(5)
O(141)-Cd(13)-O(1)	62,9(5)	O(191)-Cd(18)-O(181)	77,8(4)
O(18)-Cd(13)-O(1)	66,8(7)	N(182)-Cd(18)-O(181)	139,2(5)
N(132)-Cd(13)-O(1)	142,6(6)	N(181)-Cd(18)-O(181)	68,2(4)
N(131)-Cd(13)-O(1)	134,8(5)	O(3)-Cd(18)-O(181)	67,1(6)
O(121)-Cd(13)-O(131)	79,5(6)	O(181)-Cd(19)-N(192)	100,8(6)
O(141)-Cd(13)-O(131)	78,4(5)	O(181)-Cd(19)-O(101)	153,4(4)
O(18)-Cd(13)-O(131)	139,3(6)	N(192)-Cd(19)-O(101)	105,5(6)
N(132)-Cd(13)-O(131)	136,5(4)	O(181)-Cd(19)-N(191)	89,2(6)
N(131)-Cd(13)-O(131)	65,9(3)	N(192)-Cd(19)-N(191)	74,0(4)
O(1)-Cd(13)-O(131)	72,6(5)	O(101)-Cd(19)-N(191)	94,1(6)
O(151)-Cd(14)-O(131)	153,3(5)	O(181)-Cd(19)-O(191)	78,8(4)
O(151)-Cd(14)-N(142)	106,4(6)	N(192)-Cd(19)-O(191)	142,1(4)
O(131)-Cd(14)-N(142)	97,8(6)	O(101)-Cd(19)-O(191)	78,0(4)
O(151)-Cd(14)-O(1)	80,0(6)	N(191)-Cd(19)-O(191)	68,1(4)
O(131)-Cd(14)-O(1)	81,1(6)	O(181)-Cd(19)-O(16)	110,5(5)
N(142)-Cd(14)-O(1)	159,8(6)	N(192)-Cd(19)-O(16)	84,9(6)
O(151)-Cd(14)-N(141)	91,8(6)	O(101)-Cd(19)-O(16)	76,3(5)
O(131)-Cd(14)-N(141)	85,4(6)	N(191)-Cd(19)-O(16)	153,7(6)
N(142)-Cd(14)-N(141)	71,2(4)	O(191)-Cd(19)-O(16)	131,3(6)
O(1)-Cd(14)-N(141)	128,5(5)		
Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Cd(20)-O(211)	2,185(14)	Cd(25)-O(241)	2,200(13)
Cd(20)-O(291)	2,267(15)	Cd(25)-O(261)	2,279(14)
Cd(20)-N(202)	2,268(14)	Cd(25)-N(252)	2,309(14)
Cd(20)-N(201)	2,410(14)	Cd(25)-N(251)	2,355(15)
Cd(20)-O(6)	2,587(18)	Cd(25)-O(251)	2,601(13)
Cd(20)-O(201)	2,593(13)	Cd(25)-O(24)	2,64(2)
Cd(21)-O(221)	2,090(15)	Cd(26)-O(251)	2,229(14)
Cd(21)-N(212)	2,261(13)	Cd(26)-N(262)	2,302(14)
Cd(21)-O(201)	2,302(14)	Cd(26)-O(271)	2,375(14)
Cd(21)-N(211)	2,380(16)	Cd(26)-N(261)	2,415(16)
Cd(21)-O(22)	2,46(2)	Cd(26)-O(261)	2,513(13)
Cd(21)-O(6)	2,480(18)	Cd(27)-O(23)	2,16(2)
Cd(21)-O(211)	2,482(13)	Cd(27)-O(261)	2,238(14)
Cd(22)-O(231)	2,164(16)	Cd(27)-N(272)	2,283(14)
Cd(22)-N(222)	2,260(13)	Cd(27)-O(281)	2,299(13)
Cd(22)-O(211)	2,287(14)	Cd(27)-O(5)	2,40(2)
Cd(22)-N(221)	2,349(14)	Cd(27)-N(271)	2,431(15)
Cd(22)-O(221)	2,496(14)	Cd(27)-O(271)	2,552(13)
Cd(23)-N(232)	2,263(13)	Cd(28)-O(271)	2,167(14)
Cd(23)-O(24)	2,31(2)	Cd(28)-O(291)	2,214(15)
Cd(23)-N(231)	2,327(15)	Cd(28)-N(282)	2,328(13)
Cd(23)-O(241)	2,329(13)	Cd(28)-N(281)	2,442(13)
Cd(23)-O(221)	2,332(16)	Cd(28)-O(5)	2,45(2)

3. Resultados y discusión

Tabla 3.13 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Cd(23)-O(4)	2,460(19)	Cd(28)-O(281)	2,561(12)
Cd(23)-O(231)	2,564(14)	Cd(29)-O(201)	2,221(14)
Cd(24)-O(231)	2,245(16)	Cd(29)-N(292)	2,241(13)
Cd(24)-O(251)	2,247(14)	Cd(29)-O(281)	2,252(13)
Cd(24)-N(242)	2,340(11)	Cd(29)-N(291)	2,366(14)
Cd(24)-N(241)	2,353(14)	Cd(29)-O(22)	2,40(2)
Cd(24)-O(4)	2,475(18)	Cd(29)-O(291)	2,532(12)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(211)-Cd(20)-O(291)	150,2(5)	O(241)-Cd(25)-O(261)	148,3(5)
O(211)-Cd(20)-N(202)	107,0(6)	O(241)-Cd(25)-N(252)	102,4(6)
O(291)-Cd(20)-N(202)	101,3(6)	O(261)-Cd(25)-N(252)	107,5(6)
O(211)-Cd(20)-N(201)	90,6(5)	O(241)-Cd(25)-N(251)	91,4(6)
O(291)-Cd(20)-N(201)	89,6(5)	O(261)-Cd(25)-N(251)	88,5(6)
N(202)-Cd(20)-N(201)	71,8(4)	N(252)-Cd(25)-N(251)	71,6(4)
O(211)-Cd(20)-O(6)	73,0(5)	O(241)-Cd(25)-O(251)	75,6(5)
O(291)-Cd(20)-O(6)	85,1(5)	O(261)-Cd(25)-O(251)	75,4(5)
N(202)-Cd(20)-O(6)	155,4(6)	N(252)-Cd(25)-O(251)	137,8(4)
N(201)-Cd(20)-O(6)	132,4(5)	N(251)-Cd(25)-O(251)	66,4(4)
O(211)-Cd(20)-O(201)	76,2(5)	O(241)-Cd(25)-O(24)	76,6(5)
O(291)-Cd(20)-O(201)	76,7(5)	O(261)-Cd(25)-O(24)	113,2(5)
N(202)-Cd(20)-O(201)	137,9(5)	N(252)-Cd(25)-O(24)	89,6(7)
N(201)-Cd(20)-O(201)	66,2(4)	N(251)-Cd(25)-O(24)	155,2(6)
O(6)-Cd(20)-O(201)	66,6(5)	O(251)-Cd(25)-O(24)	129,0(6)
O(221)-Cd(21)-N(212)	106,3(6)	O(251)-Cd(26)-N(262)	102,0(6)
O(221)-Cd(21)-O(201)	152,5(5)	O(251)-Cd(26)-O(271)	156,3(5)
N(212)-Cd(21)-O(201)	99,9(5)	N(262)-Cd(26)-O(271)	99,6(6)
O(221)-Cd(21)-N(211)	93,8(6)	O(251)-Cd(26)-N(261)	92,1(6)
N(212)-Cd(21)-N(211)	73,0(4)	N(262)-Cd(26)-N(261)	71,1(5)
O(201)-Cd(21)-N(211)	85,9(6)	O(271)-Cd(26)-N(261)	85,9(6)
O(221)-Cd(21)-O(22)	112,8(6)	O(251)-Cd(26)-O(261)	78,1(5)
N(212)-Cd(21)-O(22)	84,9(7)	N(262)-Cd(26)-O(261)	138,7(5)
O(201)-Cd(21)-O(22)	77,4(6)	O(271)-Cd(26)-O(261)	79,4(5)
N(211)-Cd(21)-O(22)	149,5(7)	N(261)-Cd(26)-O(261)	67,7(4)
O(221)-Cd(21)-O(6)	88,8(6)	O(23)-Cd(27)-O(261)	97,0(9)
N(212)-Cd(21)-O(6)	147,5(6)	O(23)-Cd(27)-N(272)	74,6(9)
O(201)-Cd(21)-O(6)	72,9(6)	O(261)-Cd(27)-N(272)	99,4(6)
N(211)-Cd(21)-O(6)	135,8(5)	O(23)-Cd(27)-O(281)	96,2(9)
O(22)-Cd(21)-O(6)	62,7(7)	O(261)-Cd(27)-O(281)	153,4(5)
O(221)-Cd(21)-O(211)	78,0(5)	N(272)-Cd(27)-O(281)	106,4(6)
N(212)-Cd(21)-O(211)	140,1(4)	O(23)-Cd(27)-O(5)	81,6(9)
O(201)-Cd(21)-O(211)	76,5(5)	O(261)-Cd(27)-O(5)	85,4(6)
N(211)-Cd(21)-O(211)	67,2(4)	N(272)-Cd(27)-O(5)	156,1(6)
O(22)-Cd(21)-O(211)	131,0(6)	O(281)-Cd(27)-O(5)	73,8(6)
O(6)-Cd(21)-O(211)	70,3(5)	O(23)-Cd(27)-N(271)	146,6(8)
O(231)-Cd(22)-N(222)	109,4(6)	O(261)-Cd(27)-N(271)	88,2(5)
O(231)-Cd(22)-O(211)	151,5(5)	N(272)-Cd(27)-N(271)	72,0(4)

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.13 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(222)-Cd(22)-O(211)	98,4(6)	O(281)-Cd(27)-N(271)	93,3(5)
O(231)-Cd(22)-N(221)	94,4(6)	O(5)-Cd(27)-N(271)	131,8(6)
N(222)-Cd(22)-N(221)	72,9(4)	O(23)-Cd(27)-O(271)	147,1(8)
O(211)-Cd(22)-N(221)	88,1(6)	O(261)-Cd(27)-O(271)	81,1(5)
O(231)-Cd(22)-O(221)	80,2(5)	N(272)-Cd(27)-O(271)	138,2(4)
N(222)-Cd(22)-O(221)	140,7(5)	O(281)-Cd(27)-O(271)	75,3(5)
O(211)-Cd(22)-O(221)	74,4(5)	O(5)-Cd(27)-O(271)	65,6(6)
N(221)-Cd(22)-O(221)	68,4(4)	N(271)-Cd(27)-O(271)	66,2(4)
N(232)-Cd(23)-O(24)	81,1(7)	O(271)-Cd(28)-O(291)	151,8(5)
N(232)-Cd(23)-N(231)	73,7(4)	O(271)-Cd(28)-N(282)	106,0(6)
O(24)-Cd(23)-N(231)	151,9(7)	O(291)-Cd(28)-N(282)	98,9(6)
N(232)-Cd(23)-O(241)	100,6(6)	O(271)-Cd(28)-N(281)	86,4(5)
O(24)-Cd(23)-O(241)	81,2(7)	O(291)-Cd(28)-N(281)	89,9(5)
N(231)-Cd(23)-O(241)	91,2(6)	N(282)-Cd(28)-N(281)	69,8(4)
N(232)-Cd(23)-O(221)	107,1(6)	O(271)-Cd(28)-O(5)	70,9(6)
O(24)-Cd(23)-O(221)	109,5(7)	O(291)-Cd(28)-O(5)	91,3(6)
N(231)-Cd(23)-O(221)	90,0(6)	N(282)-Cd(28)-O(5)	156,6(6)
O(241)-Cd(23)-O(221)	151,5(5)	N(281)-Cd(28)-O(5)	131,5(6)
N(232)-Cd(23)-O(4)	145,0(6)	O(271)-Cd(28)-O(281)	77,3(5)
O(24)-Cd(23)-O(4)	65,4(8)	O(291)-Cd(28)-O(281)	75,8(5)
N(231)-Cd(23)-O(4)	135,2(6)	N(282)-Cd(28)-O(281)	134,3(4)
O(241)-Cd(23)-O(4)	65,6(5)	N(281)-Cd(28)-O(281)	64,9(3)
O(221)-Cd(23)-O(4)	94,1(5)	O(5)-Cd(28)-O(281)	68,5(6)
N(232)-Cd(23)-O(231)	141,9(4)	O(201)-Cd(29)-N(292)	101,1(5)
O(24)-Cd(23)-O(231)	135,0(7)	O(201)-Cd(29)-O(281)	154,5(5)
N(231)-Cd(23)-O(231)	68,2(4)	N(292)-Cd(29)-O(281)	100,5(5)
O(241)-Cd(23)-O(231)	78,2(5)	O(201)-Cd(29)-N(291)	88,1(6)
O(221)-Cd(23)-O(231)	75,8(5)	N(292)-Cd(29)-N(291)	75,2(4)
O(4)-Cd(23)-O(231)	69,7(5)	O(281)-Cd(29)-N(291)	84,4(5)
O(231)-Cd(24)-O(251)	153,4(5)	O(201)-Cd(29)-O(22)	80,2(6)
O(231)-Cd(24)-N(242)	106,3(5)	N(292)-Cd(29)-O(22)	80,7(7)
O(251)-Cd(24)-N(242)	100,1(5)	O(281)-Cd(29)-O(22)	116,8(6)
O(231)-Cd(24)-N(241)	94,5(6)	N(291)-Cd(29)-O(22)	150,6(7)
O(251)-Cd(24)-N(241)	91,5(6)	O(201)-Cd(29)-O(291)	78,8(5)
N(242)-Cd(24)-N(241)	71,2(4)	N(292)-Cd(29)-O(291)	143,0(4)
O(231)-Cd(24)-O(4)	74,8(6)	O(281)-Cd(29)-O(291)	75,8(5)
O(251)-Cd(24)-O(4)	81,6(6)	N(291)-Cd(29)-O(291)	67,7(4)
N(242)-Cd(24)-O(4)	158,4(6)	O(22)-Cd(29)-O(291)	134,5(6)
N(241)-Cd(24)-O(4)	130,3(5)	O(1)-C(1)-O(3)	130(2)
O(231)-Cd(24)-O(241)	81,4(5)	O(1)-C(1)-O(2)	113,9(17)
O(251)-Cd(24)-O(241)	77,1(5)	O(3)-C(1)-O(2)	115,2(18)
N(242)-Cd(24)-O(241)	138,4(4)	O(6)-C(2)-O(5)	110,9(18)
N(241)-Cd(24)-O(241)	67,4(4)	O(6)-C(2)-O(4)	117(2)
O(4)-Cd(24)-O(241)	63,1(5)	O(5)-C(2)-O(4)	130(2)

Los ligandos $(L_{BS}^8)^{2-}$ y $(HL_{BS}^8)^-$ muestran un modo de coordinación puente μ_3 que raramente se encuentra en la bibliografía^{169,170}. Los dominios enlazantes de estos ligandos mono- y bidesprotonados con conformación *E-sin* forman 10 de las aristas de la cápsula en una forma semejante a la descrita en arquitecturas con estructura de andamio involucrando ligandos monodimensionales.¹⁷¹

Dos de las caras de la estructura final están formadas por los dos ligandos perclorato que, puesto que puentean entre más que dos iones metálicos, pueden ser considerados ligandos 2D.¹ Es de interés mencionar que la caja molecular está formada por dos ligandos perclorato pentacoordinados μ_5 (algo no previamente descrito en la bibliografía). En la fig. 3.81 se muestran los modos de coordinación descritos hasta la fecha en los que el anión perclorato actúa como ligando puente en compuestos polinucleares.¹⁷²

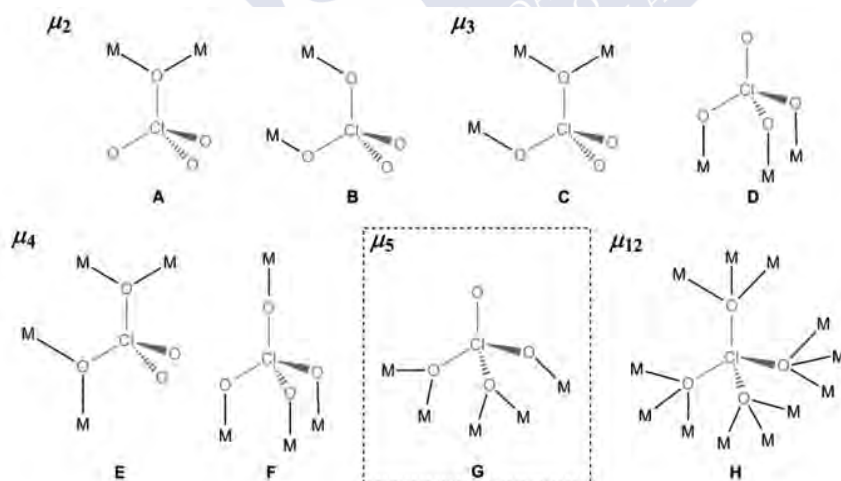


Fig. 3.81. Modos de coordinación estructuralmente caracterizados de puentes perclorato, destacando el no previamente descrito.

La caja molecular contiene un único ligando carbonato presentando dos nuevos modos de coordinación (μ_8 y μ_9), uno en cada uno de los complejos catiónicos estructuralmente diferentes

3.6. Caracterización de los complejos

$[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ hallados en la unidad asimétrica del cristal (fig. 3. 82).

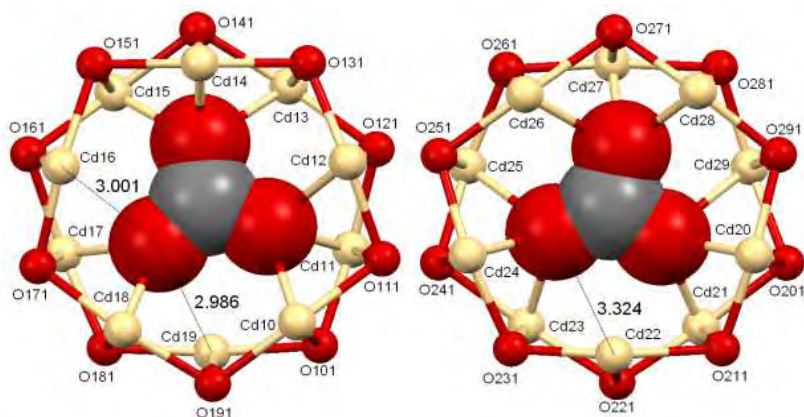


Fig. 3.82. Dobles coronas $\text{Cd}_{10}\text{O}_{10}$ mostrando los dos nuevos modos de coordinación del carbonato puente μ_8 (izq.) y μ_9 (der.), en los cationes estructuralmente diferentes $[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ hallados en la unidad asimétrica. Las distancias Cd-O entre átomos no coordinados han sido indicadas en Å.

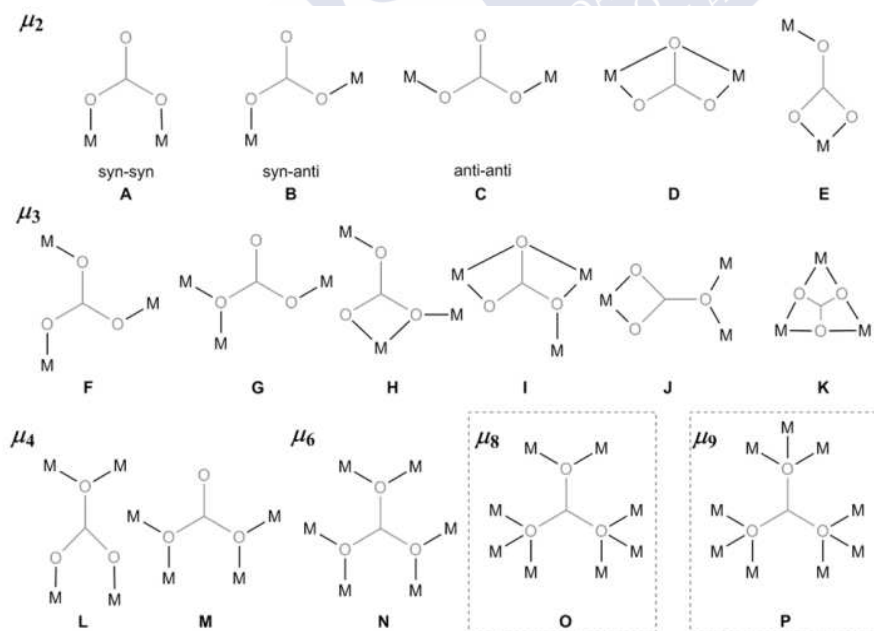


Fig. 3.83. Modos de coordinación estructuralmente caracterizados de puentes carbonato, destacando los no previamente descritos.

Los modos de coordinación descritos hasta la fecha para aniones carbonato actuando como ligandos puente en complejos polinucleares¹⁷³⁻¹⁸² (μ_2 , μ_3 , μ_4 y μ_6) se han resumido en la fig. 3.83. La estructura de la cápsula muestra indicios de que el carbonato ha quedado atrapado en el interior y que no puede ser expulsado sin romper uno o más enlaces químicos.

3.6.2.7 Estructura molecular de $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos de color naranja obtenidos de una disolución metanólica de $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ corresponden a $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$.¹⁵¹

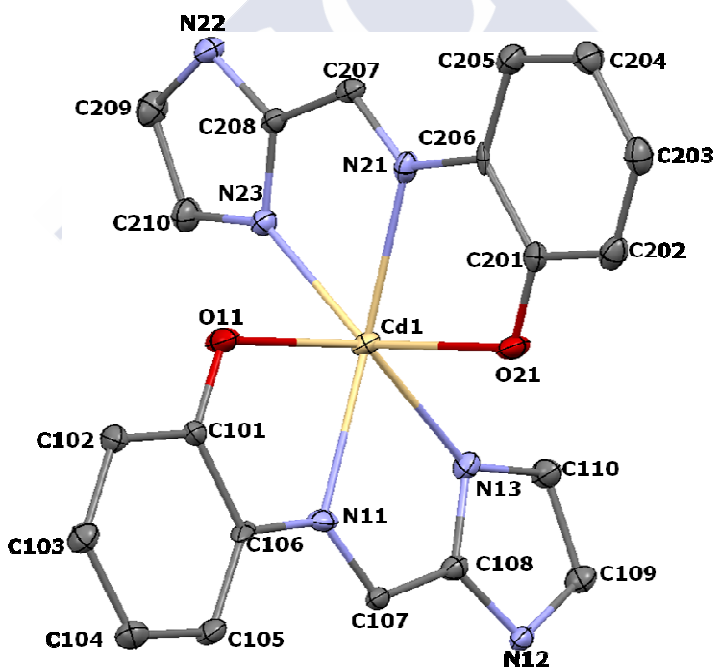


Fig. 3.84. Estructura molecular de $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

$\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ ha sido representado en la fig. 3.84, como un diagrama ORTEP en el que se muestra el esquema de etiquetado utilizado para la identificación de los átomos. Algunos de los

3.6. Caracterización de los complejos

parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.14. Todas las distancias de coordinación Cd-N y Cd-O se pueden considerar dentro de los rangos habituales.¹⁸³⁻¹⁸⁵

El ión Cd²⁺ se encuentra hexacoordinado en un entorno octaédrico distorsionado en el que participan dos moléculas de ligando monodesprotonadas actuando como N,N,O-dadoras. La conformación de cada una de las moléculas de ligando puede describirse como *E-sin*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

Tabla 3.14. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Cd(HL⁸_{BS})₂.

Átomos	Distancias	Átomos	Ángulos
Cd1-N11	2,327(3)	N11-Cd1-N23	129,04(12)
Cd1-N23	2,337(3)	N11-Cd1-O11	70,02(12)
Cd1-O11	2,337(3)	N23-Cd1-O11	87,53(12)
Cd1-O21	2,337(3)	N11-Cd1-O21	88,63(11)
Cd1-N21	2,342(4)	N23-Cd1-O21	141,07(11)
Cd1-N13	2,368(4)	O11-Cd1-O21	98,86(12)
O11-C101	1,305(5)	N11-Cd1-N21	145,28(13)
C106-N11	1,391(6)	N23-Cd1-N11	72,20(12)
N11-C107	1,284(5)	O11-Cd1-N21	86,11(11)
C108-N13	1,337(5)	O21-Cd1-N21	70,02(11)
C108-N12	1,350(5)	N11-Cd1-N13	72,16(12)
N13-C110	1,378(5)	N23-Cd1-N13	110,95(13)
C109-N12	1,368(5)	O11-Cd1-N13	141,39(11)
O21-C201	1,304(5)	O21-Cd1-N13	87,60(12)
C206-N21	1,402(5)	N21-Cd1-N13	131,15(12)
N21-C207	1,267(5)		
C208-N23	1,337(5)		
C208-N22	1,339(5)		
N23-C210	1,376(5)		
C209-N22	1,367(5)		

La existencia de un grupo -NH no coordinado en Cd(HL⁸_{BS})₂ (en el anillo del imidazol) permite la formación de enlaces intermoleculares N-H...O (2,6 Å) a través de los cuales se produce la polimerización lineal de la molécula.

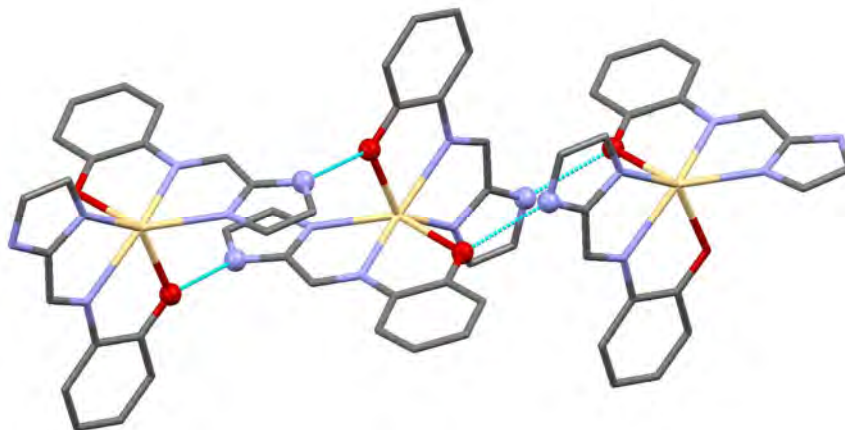


Fig. 3.85. Polimerización lineal por enlace N-H...O de $\text{Cd}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2$.

La molécula $\text{Cd}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2$ presenta estereoisomería enantiomérica, pero al no existir ninguna causa que predetermine la quiralidad, el complejo cristaliza como un racemato, encontrándose simultáneamente ambos enantiómeros Λ y Δ en la celda unidad del cristal.

3.6.2.8 Estructura molecular de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos de color amarillo obtenidos de las aguas madres (metanol) de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ corresponden a $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.¹⁵⁴

3.6. Caracterización de los complejos

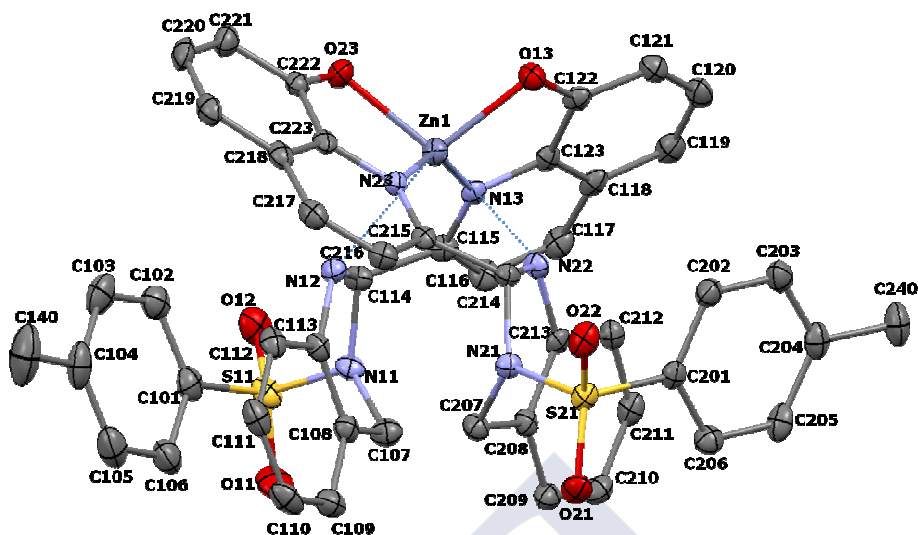


Fig. 3.86. Estructura molecular de $\text{Zn}(\text{HL}^1\text{-TQ})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Los elipsoides se han representado al 50% del nivel de probabilidad.

La unidad asimétrica del cristal resuelto contiene una molécula de $\text{Zn}(\text{HL}^1\text{-TQ})_2$ unida mediante enlaces $\text{O-H}\cdots\text{O}$ a dos moléculas de metanol, junto con dos moléculas de agua desordenadas, con bajos índices de ocupación. El complejo neutro ha sido representado en la fig. 3.86, como un diagrama ORTEP en el que se muestra el esquema de etiquetado utilizado para la identificación de los átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.15 (*vide infra*) estando las distancias Zn-N y Zn-O dentro de los rangos usuales recogido en la bibliografía.^{154,186,187} Las largas distancias Zn-NH_{TQ} (2,7 Å), indican interacciones débiles que descartan su consideración como enlaces de coordinación.

El ión Zn^{2+} se halla coordinado a dos moléculas de $(\text{HL}^1)^-$ en forma de tetrahydroquinolina, que actúan como N,O-dadores a través del residuo 8-hidroxiquinolina. Esto da lugar a una geometría tetraédrica distorsionada en el entorno de coordinación del metal, principalmente relacionada con las interacciones secundarias Zn-NH_{TQ}. Las dos unidades de ligando $(\text{HL}^1\text{-TQ})^-$ adoptan una

disposición helicoidal alrededor del ión Zn^{2+} , lo que da lugar a la quiralidad helicoidal de la molécula (Δ, Λ).

La molécula de $Zn(HL^1_{TQ})_2$, al ser helicoidal y contener dos carbonos quirales (C114* y C214*), presenta estereoisomería Δ, Λ y R, S . Sin embargo, por cristalizar en el grupo espacial centrosimétrico $P2_1/c$, en la celda unidad se hallan ambos enantiómeros helicoidales. Estos enantiómeros, Δ - $Zn(HL^1_{TQ})_2$ y Λ - $Zn(HL^1_{TQ})_2$, contienen a su vez, dos ligandos de igual quiralidad, por lo que el racemato está constituido por una mezcla equimolecular de Λ -(S, S)- $Zn(HL^1_{TQ})_2$ y Δ -(R, R)- $Zn(HL^1_{TQ})_2$.

Tabla 3.15. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $Zn(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0,5H_2O$.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
Zn1-N13	1,994(2)	O23-Zn1-O13	108,25(9)
Zn1-O13	1,998(2)	O23-Zn1-N13	115,39(10)
Zn1-N23	2,035(3)	O13-Zn1-N13	83,26(10)
Zn1-O23	2,038(3)	O23-Zn1-N23	83,66(10)
Zn1...N12	2,699(3)	O13-Zn1-N23	115,30(10)
Zn1...N22	2,717(3)	N13-Zn1-N23	148,90(11)
D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
N202-H2A...O2S	0,83(4)	2,93(4)	140(3)
N102-H2B...O1S	0,89(4)	3,01(4)	135(3)
O1S-H1S...O201	0,84	2,67(3)	154
O2S-H2S...O101	0,84	2,67(3)	157

3.6.2.9 Estructura molecular de $Co(L^6_{BS})(HL^6_{BS})(H_2O)$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales prismáticos de color marrón obtenidos de una disolución (acetonitrilo) de $Co(L^6_{BS})(HL^6_{BS})$ corresponden a $Co(L^6_{BS})(HL^6_{BS})(H_2O)$.

3.6. Caracterización de los complejos

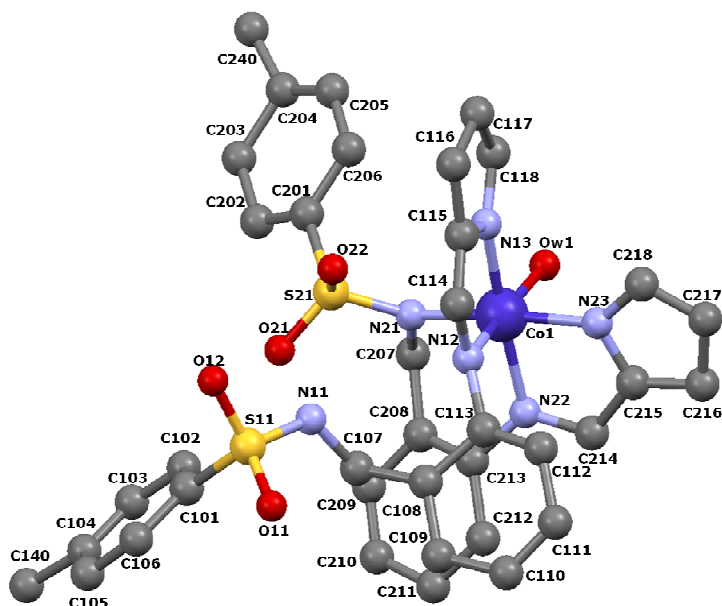


Figura 3.87. Diagrama bolas y varillas de $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$.

La unidad asimétrica del cristal resuelto contiene dos moléculas químicamente equivalentes de $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$. La fig. 3.87 muestra un diagrama de bolas y varillas de una de estas moléculas en el que se ha incluido el esquema de etiquetado de sus átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.16 (*vide infra*). Todas las distancias de coordinación Co-N y Co-O se pueden considerar dentro de los rangos habituales para compuestos de Co^{3+} .¹⁸⁸⁻¹⁹⁰

El ión Co^{3+} se encuentra hexacoordinado en un entorno octaédrico distorsionado en el que participan una molécula de agua y dos moléculas de ligando base de Schiff, una de ellas bidesprotonada actuando como N,N,N-dadora (ocupando un meridiano del octaedro) y la otra monodesprotonada actuando como N,N-dadora. La conformación de la molécula N,N,N-dadora (fig. 3.88, der.) es equivalente a la observada en $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$, mientras que la conformación de la molécula

N,N-dadora (fig. 3.88, izq.) es equivalente a la descrita en $\text{Pd}(\text{HL}^6_{\text{BS}})_2$, con el anillo de la anilina prácticamente perpendicular al anillo pirrólico. Es destacable, que a pesar de la acidez relativa de los protones de los grupos -NH- sulfonamídico ($\text{p}K_a \approx 10,2$)¹⁴⁷ y -NH-pirrólico ($\text{p}K_a \approx 17,5$)¹⁴⁹ en $(\text{HL}^6_{\text{BS}})^-$, es el N pirrólico el que aparece desprotonado y coordinado, mientras que el N sulfonamídico permanece protonado y sin coordinar.

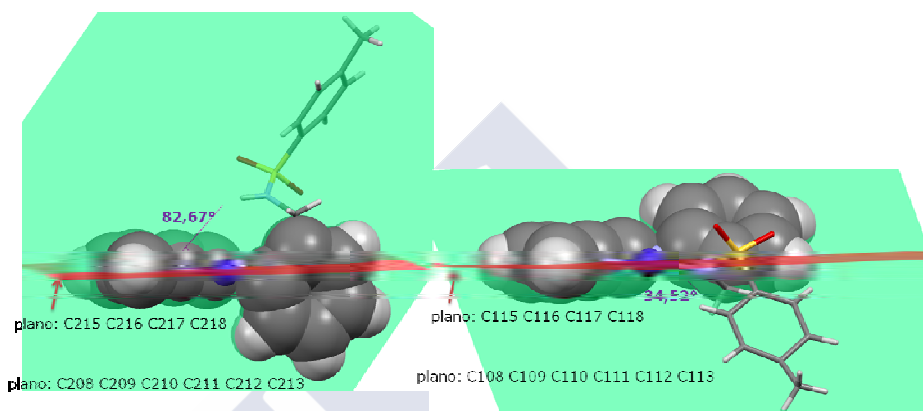


Fig. 3.88. Vistas parciales de la estructura molecular de $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$, mostrando las conformaciones de $(\text{HL}^6_{\text{BS}})^-$ (izq.) y $(\text{L}^6_{\text{BS}})^{2-}$ (der.). Los planos calculados para los anillos pirrol y anilina se han representado en rojo y verde, respectivamente.

Habida cuenta de que $\text{Co}(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$ cristaliza en el grupo espacial quiral Pc , mientras que $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ es aquiral, la molécula de complejo ha de presentar estereoisomería helicoidal (Δ, Λ). Sin embargo, el cristal seleccionado para su resolución únicamente contiene el enantiómero Λ . Es evidente, entonces, que la cristalización ha ocurrido con resolución espontánea de la mezcla racémica.¹⁹¹ Como resultado, se ha obtenido un conglomerado formado por cristales enantioméricamente puros, es decir, que contienen sólo uno de los enantiómeros, aunque ambos están presentes en el sólido cristalino.

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.16. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $\text{Co}(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Co1-N23	1,93(2)	Co2-N43	1,86(2)
Co1-N13	1,93(2)	Co2-N32	1,87(4)
Co1-Ow1	1,95(3)	Co2-Ow2	1,89(3)
Co1-N21	1,97(3)	Co2-N33	1,91(2)
Co1-N12	1,98(2)	Co2-N41	1,98(3)
Co1-N22	1,99(2)	Co2-N42	2,02(2)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N23-Co1-N21	170,4(11)	N43-Co2-N41	174,54(11)
Ow1-Co1-N12	172,1(10)	N32-Co2-Ow2	172,7(13)
N13-Co1-N22	172,0(11)	N33-Co2-N42	171,8(11)

El proceso que deriva en la formación de $\text{Co}(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$ a partir de $\text{Co}(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})$ supone la participación del agua contenida en el disolvente de reacción (acetonitrilo) originándose un enlace $\text{Co}-\text{O}_{\text{agua}}$ y la transposición de un protón dentro de $(\text{HL}^{\text{BS}})^-$. Como resultado de este proceso ocurre la emigración de un protón desde un N pirrólico a un N sulfonamídico de $(\text{HL}^{\text{BS}})^-$ y la rotura de un enlace $\text{Co}-\text{NH}_{\text{sulfonamida}}$.

3.6.2.10 Estructuras moleculares de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color naranja obtenidos de las aguas madres (metanol) de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ corresponden a dos solvatos diferentes, $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$.

La unidad asimétrica de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$ contiene media molécula de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2$ unida, mediante enlaces $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ y $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, a una molécula de ácido acético. Sin embargo, la unidad asimétrica de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ contiene una molécula de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2$ unida, mediante enlaces $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, a varias moléculas de metanol con índices de ocupación parcial. Las moléculas de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2$ halladas en los mencionados solvatos han sido representadas en la fig. 3.89, como diagramas ORTEP en los que se muestran las etiquetas de los

átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.17 (*vide infra*) siendo las distancias Ni-NH_{sulfonamídico} excepcionalmente largas (2,4 Å). Las restantes distancias Ni-N y Ni-O se hallan dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.^{150,192,193}

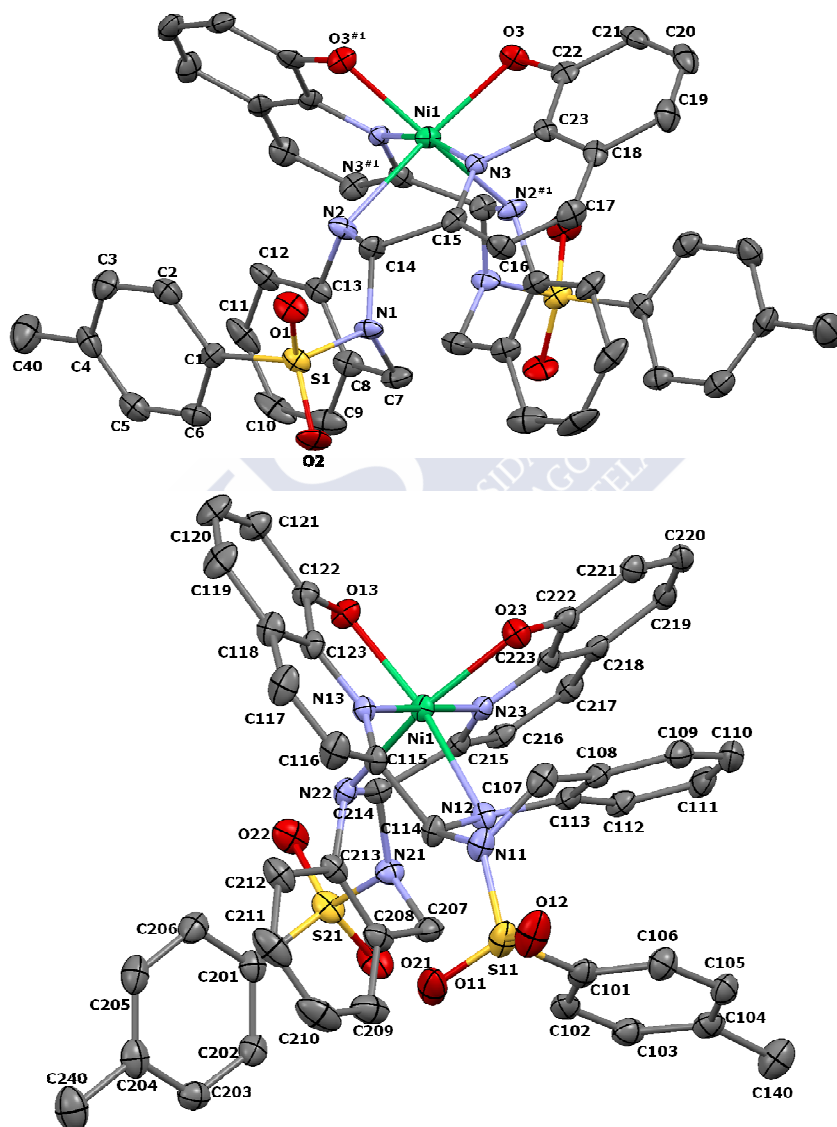


Fig. 3.89. Diagramas ORTEP de Ni(HL^{TQ})₂·2HOAc (arriba) y Ni(HL^{TQ})₂·4MeOH (abajo). Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.17. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Ni(HL¹TQ)₂·2HOAc y Ni(HL¹TQ)₂·4MeOH.

Ni(HL ¹ TQ) ₂ ·2HOAc		Ni(HL ¹ TQ) ₂ ·4MeOH		
C(R)		C(R)	C(S)	
Átomos	Distancia	Átomos	Distancia	Distancia
N3–C15	1,328(6)	N3–C15	1,316(3)	1,316(3)
N3–C23	1,363(5)	N3–C23	1,358(3)	1,362(3)
C22–O3	1,337(5)	C22–O3	1,311(3)	1,315(3)
C14–N2	1,499(5)	C14–N2	1,494(3)	1,486(3)
N2–C1	1,435(6)	N2–C1	1,443(3)	1,424(3)
C14–N3	1,451(5)	C14–N3	1,457(3)	1,458(3)
C8–C7	1,514(6)	C8–C7	1,501(4)	1,507(4)
C7–N3	1,476(6)	C7–N3	1,474(3)	1,470(3)
N1–S1	1,654(4)	N1–S1	1,650(2)	1,645(2)
S1–C1	1,746(5)	S1–C1	1,760(3)	1,759(3)
Ni1–N3	1,973(3)	Ni1–N13	1,9672(19)	
Ni1–N3 ^{#1}	1,973(3)	Ni1–N23	1,9581(19)	
Ni1–O3	2,054(3)	Ni1–O13	2,0388(17)	
Ni1–O3 ^{#1}	2,054(3)	Ni1–O23	2,0484(16)	
Ni1–N2	2,394(4)	Ni1–N12	2,382(2)	
Ni1–N2 ^{#1}	2,394(4)	Ni1–N22	2,292(2)	
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo	Ángulo
C15–N1–23	119,4(4)	C15–N1–23	121,0(2)	120,6(2)
N1–C15–C16	121,8(4)	N1–C15–C16	121,1(2)	121,4(2)
C14–N2–C13	117,4(4)	C14–N2–C13	117,08(19)	117,9(2)
C14–N1–C7	112,0(4)	C14–N1–C7	111,8(2)	113,50(19)
C14–N1–S1	118,2(3)	C14–N1–S1	118,67(18)	121,13(17)
C7–N1–S1	119,3(3)	C7–N1–S1	119,43(17)	118,96(17)
C8–C7–N1	109,4(4)	C8–C7–N1	110,1(2)	109,4(2)
N1–S1–C1	108,6(2)	N1–S1–C1	107,98(12)	108,58(11)
N3–Ni1–N3 ^{#1}	167,2(2)	N13–Ni1–N23	179,00(9)	
N3–Ni1–O3 ^{#1}	107,92(13)	N13–Ni1–O23	97,94(7)	
N3 ^{#1} –Ni1–O3 ^{#1}	80,92(14)	N23–Ni1–O23	81,78(7)	
N3–Ni1–O3	80,93(14)	N13–Ni1–O13	82,86(8)	
N3 ^{#1} –Ni1–O3	107,92(13)	N23–Ni1–O13	98,11(7)	
O1 ^{#1} –Ni1–O1	95,56(18)	O13–Ni1–O23	93,95(7)	
N3–Ni1–N2 ^{#1}	96,80(14)	N13–Ni1–N22	103,07(8)	
N3 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	75,37(14)	N23–Ni1–N22	77,19(8)	
O3 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	154,99(12)	O23–Ni1–N22	158,95(7)	
O3–Ni1–N2 ^{#1}	84,38(14)	O13–Ni1–N22	89,89(8)	
N3–Ni1–N2	75,37(14)	N13–Ni1–N12	75,49(8)	
N3 ^{#1} –Ni1–N2	96,80(14)	N23–Ni1–N12	103,54(8)	
O3 ^{#1} –Ni1–N2	84,37(14)	O23–Ni1–N12	89,26(7)	
O3–Ni1–N2	154,99(12)	O13–Ni1–N12	158,35(7)	
N2 ^{#1} –Ni1–N2	106,1(2)	N22–Ni1–N12	94,77(8)	

3. Resultados y discusión

Tabla 3.17 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Ni(HL¹TQ)₂·2HOAc y Ni(HL¹TQ)₂·4MeOH.

Ni(HL ¹ TQ) ₂ ·2HOAc		Ni(HL ¹ TQ) ₂ ·4MeOH		
Átomos	C(R) Torsión	Átomos	C(R) Torsión	C(S) Torsión
O3-C22-C23-N3	0,2(6)	O3-C22-C23-N3	2,6(3)	0,6(3)
N3-C15-C14-N2	21,4(6)	N3-C15-C14-N2	16,1(3)	-5,4(3)
N2-C13-C8-C7	9,7(6)	N2-C13-C8-C7	7,8(4)	-9,1(3)
N3-C15-C14-N1	147,9(4)	N3-C15-C14-N1	141,7(2)	-131,6(2)
C15-C14-N2-C13	121,0(4)	C15-C14-N2-C13	108,0(2)	-119,7(2)
C14-N2-C13-C8	-25,8(6)	C14-N2-C13-C8	-15,7(3)	23,9(3)
C7-N1-S1-C1	-72,1(4)	C7-N1-S1-C1	-64,9(2)	55,1(2)
S1-N1-C14-N2	-99,2(4)	S1-N1-C14-N2	-93,8(2)	106,7(2)
C13-N2-C14-N1	-2,6(6)	C13-N2-C14-N1	-14,3(3)	3,5(3)
N2-C14-N1-S1	-99,2(4)	N2-C14-N1-S1	-93,8(2)	106,7(2)
N2-C14-N1-C7	45,4(5)	N2-C14-N1-C7	51,4(3)	-44,9(3)
C8-C7-N1-S1	84,3(4)	C8-C7-N1-S1	86,9(2)	-94,1(2)
C13-C8-C7-N1	32,4(6)	C13-C8-C7-N1	28,7(3)	-30,9(3)
<hr/>				
Ni(HL ¹ TQ) ₂ ·2HOAc	D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
	N2-H2A...O31 ^{#1}	0,94(5)	3,009(5)	140(4)
	N2-H2A...O1 ^{#1}	0,94(5)	2,997(5)	110(4)
	O30-H30...O1	1,11	2,519(4)	176
<hr/>				
Ni(HL ¹ TQ) ₂ ·4MeOH	D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
	N22-H22...O1S	0,80(3)	2,888(3)	164
	O1S-H1S...O4S	0,99	2,731(4)	148
	O1S-H1S...O4S'	0,99	2,336(19)	134
	O2S-H2S...O3S	0,84	2,689(3)	170
	O3S-H3S...O2S	0,84	2,613(2)	168
	O4S-H4S...O2S ^{#2}	0,84	2,710(3)	170

^{#1} -x + 2, y, -z + 1/2; ^{#2} x, y + 1, z

El ión Ni²⁺, en Ni(HL¹TQ)₂·4MeOH y Ni(HL¹TQ)₂·2HOAc, se halla coordinado a dos moléculas de ligando en forma de tetrahydroquinazolina, actuando éstas como O,N,N,-dadoras. Los átomos de O y N del residuo 8-hidroxiquinolina son los más fuertemente unidos al metal, lo que da lugar a una geometría octaédrica distorsionada en su entorno de coordinación.

Las dos unidades de ligando (HL¹TQ)⁻ adoptan una disposición helicoidal alrededor del ión Ni²⁺, lo que da lugar a la quiralidad helicoidal (Δ, Λ) de Ni(HL¹TQ)₂. Esta molécula, al ser helicoidal y contener dos carbonos quirales (C114* y C214*), presenta

3.6. Caracterización de los complejos

estereoisomería Δ, Λ y R, S . Sin embargo, en las celdas unidad de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$, por cristalizar en grupos espaciales no quirales ($P-1$ y $C2/c$, respectivamente), se hallan ámbos enantiómeros helicoidales, $\Delta\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $\Lambda\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. En la fig. 3.90 se muestran la quiralidad Δ, Λ y R, S de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$.

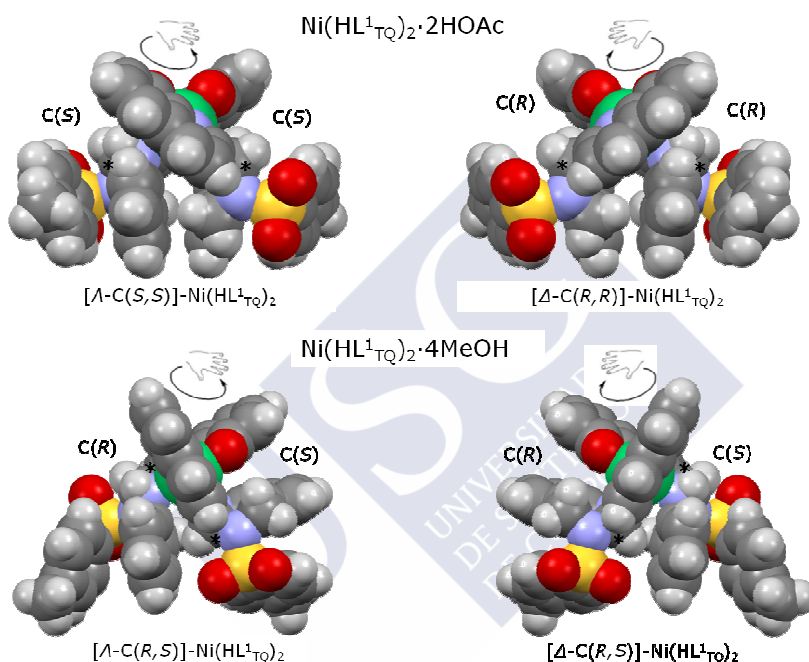


Fig. 3.90. Representación de $\Lambda\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ (izq.) y $\Delta\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ (der.) en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$ (arriba) y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (abajo).

Como ya ocurriera con $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$, cada enantiómero Δ y Λ consta de dos unidades de ligando monodesprotonado de idéntica quiralidad, por lo que el racemato está constituido por una mezcla equimolecular de $\Lambda\text{-(S,S)-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $\Delta\text{-(R,R)-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. Sin embargo, en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$, los enantiómeros Δ, Λ , contienen a su vez, dos ligandos de quiralidad opuesta, por lo que el racemato está constituido por una mezcla equimolecular de $\Lambda\text{-(R,S)-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $\Delta\text{-(R,S)-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. La fig. 3.91

muestra la quiralidad R,S de $(HL^1_{TQ})^-$ en $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$ y $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2HOAc$.

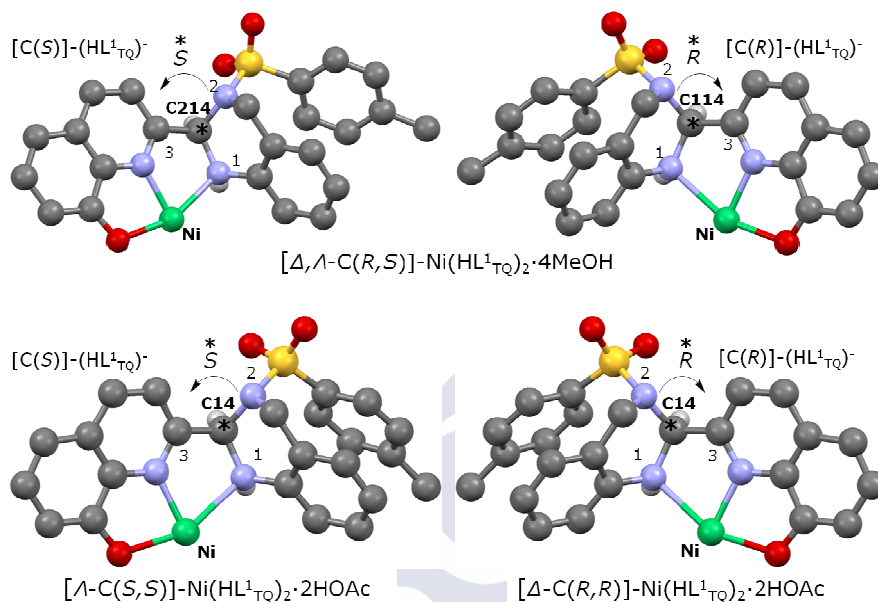


Fig. 3.91. Vistas parciales de las estructuras moleculares de $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$ (arriba) y $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2HOAc$ (abajo) mostrando la quiralidad R,S de $(HL^1_{TQ})^-$.

Es destacable que habiéndose producido la cristalización de $\Lambda-(R,S)-Ni(HL^1_{TQ})_2$ y $\Lambda-(S,S)-Ni(HL^1_{TQ})_2$ no se haya producido la cristalización de $\Lambda-(R,R)-Ni(HL^1_{TQ})_2$, lo que podría ser una consecuencia de la estabilidad energética relativa de estos enantiómeros.

3.6.2.11 Estructura molecular de $Ni(HL^2_{BS})_2$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color verde obtenidos de las aguas madres (metanol) de $Ni_2(L^2_{BS})_2$ corresponden a $Ni(HL^2_{BS})_2$.

La unidad asimétrica contiene media molécula de $Ni(HL^2_{BS})_2$, la mitad restante se ha generado mediante la operación de simetría $\#1 - x+1, -y, -z+2$. El empaquetamiento cristalino está basado en interacciones de tipo $C-H \cdots O$, $C-H \cdots \pi$ y $\pi-\pi$. La molécula de complejo

3.6. Caracterización de los complejos

ha sido representada en la fig. 3.92, como un diagrama ORTEP en el que se muestran las etiquetas de los átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.18 (*vide infra*) hallándose las distancias Ni-N y Ni-O dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía,^{192,193} no observándose interacciones Ni-NH_{sulfonamida}, ni tampoco Ni-O_{sulfonamida}. Como ya ocurriera con Pd(HL²_{BS})₂, en las dos unidades de ligando se observan enlaces de H intramoleculares N1-H1A...O3^{#1} (d = 2,9 Å) entre los grupos sulfonamida y fenoxo.

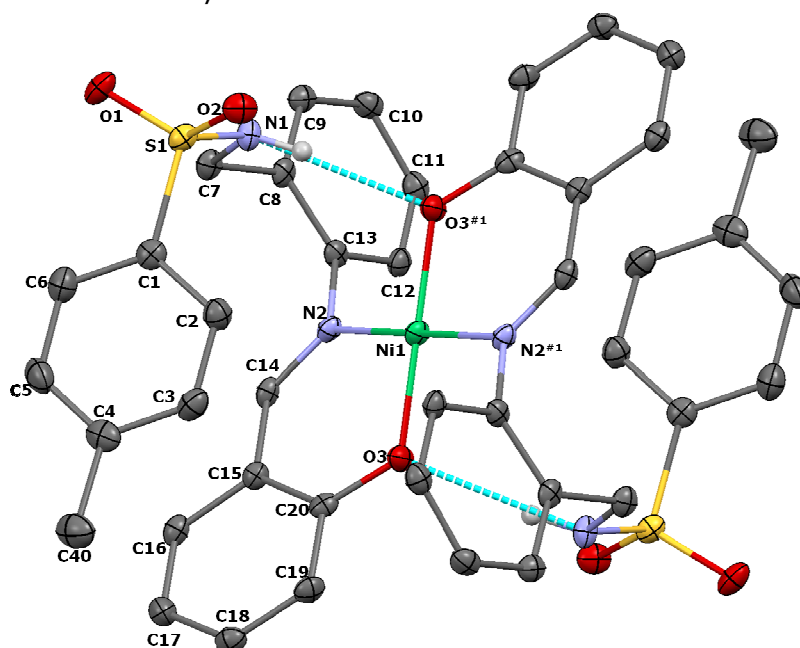


Fig. 3.92. Diagrama ORTEP de Ni(HL²_{BS})₂ mostrando los enlaces intramoleculares N-H...O. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

El ión Ni²⁺ se encuentra, de acuerdo con las distancias y ángulos de enlace, en un entorno coordinativo ONON plano casi perfecto, en el que los átomos dadores adoptan una disposición *trans*. Las cuatro posiciones de coordinación en el entorno metálico están ocupadas por dos átomos dadores (O_{fenólico} y N_{imínico}) correspondientes a cada una de las unidades de ligando actuando estos como bidentados monoaniónicos. La presencia de los

voluminosos residuos anilina no coordinados condiciona claramente la conformación espacial de la molécula, especialmente al permanecer protonados los grupos sulfonamida. Este hecho permite la existencia, en las dos unidades de ligando de $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, de enlaces de H intramoleculares $\text{N1-H1A}\cdots\text{O3}^{\#1}$ entre los grupos sulfonamida y fenoxo. Estos enlaces $\text{N1-H1A}\cdots\text{O3}^{\#1}$ junto con débiles interacciones π - π y $\text{C-H}\cdots\pi$ pudieran ser también la causa por la cual los planos de los anillos salicilaldehído y anilina forman un ángulo próximo a 73° (fig. 3.93). La conformación del ligando, equivalente a la hallada en $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, puede describirse como *E-sin-endo*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

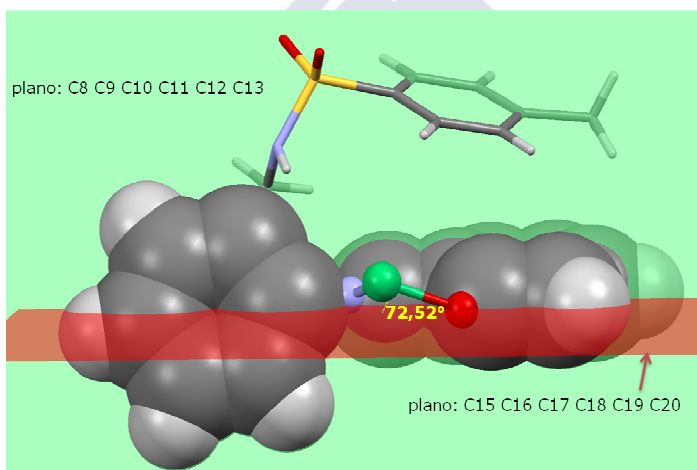


Fig. 3.93. Vista parcial de la estructura molecular de $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, mostrando los planos de los anillos anilina (verde) y salicilaldehído (rojo).

Tabla 3.18. Principales distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace en $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
$\text{Ni}(1)\text{-O}(3)^{\#1}$	1,8284(17)	$\text{O}(3)^{\#1}\text{-Ni}(1)\text{-O}(3)$	180,000(1)
$\text{Ni}(1)\text{-O}(3)$	1,8284(17)	$\text{O}(3)^{\#1}\text{-Ni}(1)\text{-N}(2)$	88,15(8)
$\text{Ni}(1)\text{-N}(2)$	1,9188(19)	$\text{O}(3)\text{-Ni}(1)\text{-N}(2)$	91,85(8)
$\text{Ni}(1)\text{-N}(2)^{\#1}$	1,9188(19)	$\text{N}(2)\text{-Ni}(1)\text{-N}(2)^{\#1}$	180,0
$\text{N}(1)\text{-C}(7)$	1,466(3)	C1-S1-N1	108,32(11)
$\text{N}(1)\text{-S}(1)$	1,619(2)	C7-N1-S1	117,83(16)
$\text{N}(2)\text{-C}(14)$	1,293(3)	O1-S1-O2	120,39(10)
$\text{N}(2)\text{-C}(13)$	1,452(3)	N1-C7-C8	110,10(19)

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.18 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Ni(HL⁸_{BS})₂.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
O(3)-C(20)	1,318(3)	N2-C14-C15	125,2(2)
C(7)-C(8)	1,502(3)	C13-N2-C14	116,90(18)
C(1)-S(1)	1,764(2)	O3-C20-C15	122,7(2)
Átomos	Ángulo		
S(1)-N(1)-C(7)-C(8)	-170,37(15)		
N(1)-C(7)-C(8)-C(13)	86,0(3)		
C(7)-C(8)-C(13)-N(2)	-8,3(3)		
C(13)-N(2)-C(14)-C(15)	174,8(2)		
C(14)-C(15)-C(20)-O(3)	1,3(3)		

^{#1} -x+1,-y,-z+2

3.6.2.12 Estructura molecular de Ni(HL⁸_{BS})₂·[Ni(H₂L⁸_{BS})₂](ClO₄)₂·4H₂O

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color verde obtenidos de las aguas madres (metanol) de Ni₂(L⁸_{BS})(HL⁸_{BS})(ClO₄)(MeOH)₂ corresponden a Ni(HL⁸_{BS})₂·[Ni(H₂L⁸_{BS})₂](ClO₄)₂·4H₂O.

La unidad asimétrica contiene una molécula de Ni(HL⁸_{BS})₂·[Ni(H₂L⁸_{BS})₂](ClO₄)₂ y varias moléculas de agua con índices de ocupación parcial. El ión complejo Ni(HL⁸_{BS})₂·Ni(H₂L⁸_{BS})₂²⁺ ha sido representado en la fig. 3.94, como un diagrama ORTEP en el que se muestran las etiquetas de los átomos y los fuertes enlaces O-H...O (d = 2.4 Å) entre los grupos fenoxo de Ni(HL⁸_{BS})₂ y [Ni(H₂L⁸_{BS})₂]²⁺. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.19 (*vide infra*) hallándose las distancias Ni-N y Ni-O dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.^{192,193} La existencia de un grupo -NH no coordinado en las especies Ni(HL⁸_{BS})₂ y [Ni(H₂L⁸_{BS})₂]²⁺ (en el anillo del aldehído) permite la formación de enlaces de H intermoleculares N-H...O con moléculas de agua y perclorato.

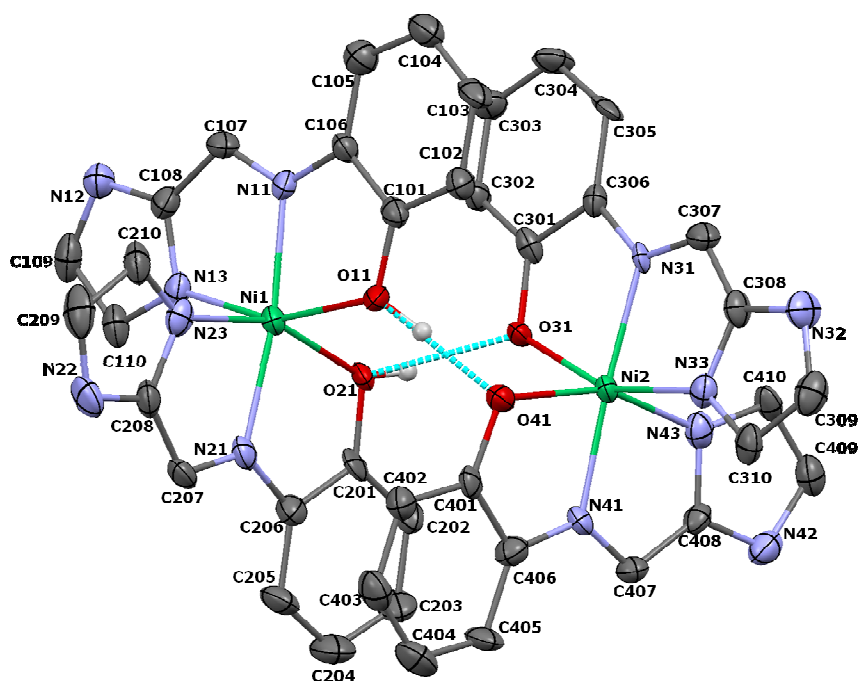


Fig. 3.94. Diagrama ORTEP de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2]^{2+}$ mostrando los enlaces $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ entre las especies $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2]^{2+}$. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

Los iones Ni^{2+} se encuentran hexacoordinados en entornos octaédricos distorsionados en los que participan dos moléculas de ligando actuando como N,N,O-dadoras, monodesprotonadas en $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2$ y neutras en $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2]^{2+}$. La conformación de cada una de las moléculas de ligando es equivalente a una línea recta y puede describirse como *E-sin*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN. La conformación molecular de las especies $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2]^{2+}$, es equivalente a la hallada en $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2$, presentando por tanto estereoisomería enantiomérica Λ y Δ . La unión de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{8}}_{\text{BS}})_2]^{2+}$ se produce con una disposición "cabeza-cabeza" vía enlaces $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ e interacciones π - π . El proceso es estereoselectivo, puesto que solo se

3.6. Caracterización de los complejos

unen hélices con el mismo sentido de giro para dar dímeros Δ, Δ' o Λ, Λ' (fig. 3.95).

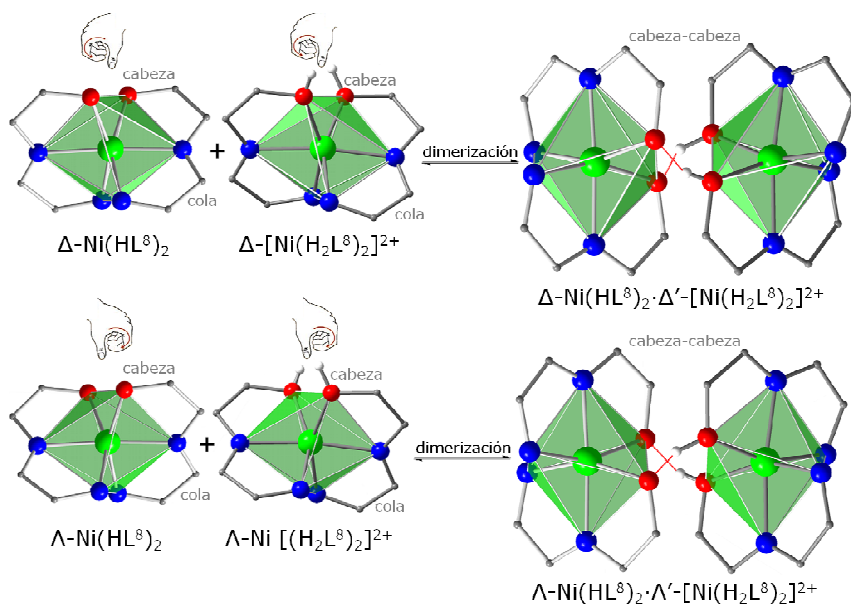


Fig. 3.95. Representación de los anillos quelato en las especies $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$, libres y unidas mediante enlaces $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. La quiralidad de cada especie se ha establecido empleando el O fenólico como referencia (cabeza).

La estereoselectividad está claramente basada en el reconocimiento quiral supramolecular, algo que se hace obvio mediante el mero acercamiento de dos moléculas de diferente quiralidad. En la fig. 3.96 se hace evidente que el impedimento estérico entre los anillos aromáticos imposibilita la formación de metalosupramoléculas de quiralidad opuesta Λ, Δ' y Δ, Λ' . Por el contrario, es patente la apropiada conformación de las moléculas de igual quiralidad previamente formadas $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$, para satisfacer el principio llave-cerradura, de acuerdo con el cual ocurre la dimerización. Además, la fig. 3.96 muestra con claridad meridiana la doble hélice que forma esta metalosupramolécula jerárquicamente autoensamblada, la cual se asemeja a la disposición helicoidal observada en péptidos, proteínas y ácidos nucleicos. En

estos ejemplos biológicos de autoensamblajes jerárquicos, la estructura secundaria no puede formarse mientras que la primaria no se haya producido. En ocasiones se aplica una terminología similar a estructuras sintéticas, las estructuras primaria y secundaria representan moléculas individuales y complejos supramoleculares discretos, respectivamente.

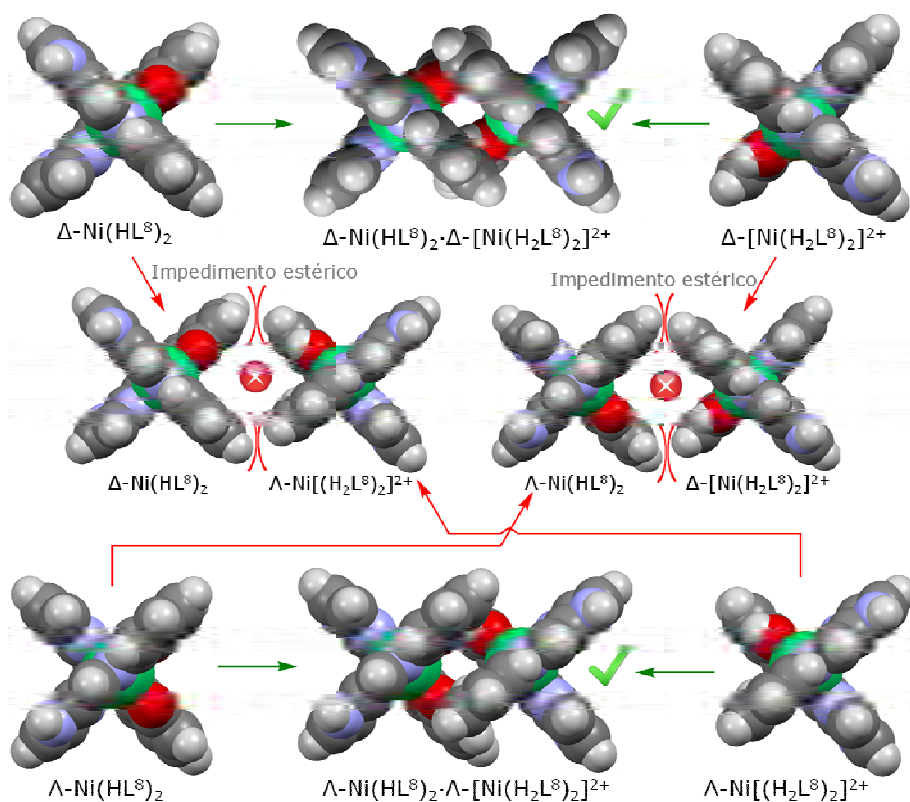


Fig. 3.96. Combinaciones de los enantiómeros Λ y Δ de $\text{Ni}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2]^{2+}$.

El autoensamblaje jerárquico ocurre de manera que las interacciones que resultan en una mayor estabilización de la metalosupramolécula se optimizan primero, seguidas de las interacciones más débiles. Por ejemplo, la formación de enlaces de coordinación metal-ligando tendrá prioridad sobre interacciones más débiles como enlace de H y apilamiento π - π .

3.6. Caracterización de los complejos

Tabla 3.19. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Ni(HL⁸_{BS})₂·[Ni(H₂L⁸_{BS})₂(ClO₄)₂]·4H₂O.

[Ni(H ₂ L) ₂] ²⁺		Ni(HL) ₂	
Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Ni(1)-N(21)	2,041(6)	Ni(2)-N(41)	2,019(6)
Ni(1)-N(11)	2,045(6)	Ni(2)-N(31)	2,037(6)
Ni(1)-O(11)	2,080(5)	Ni(2)-O(31)	2,101(4)
Ni(1)-O(21)	2,088(5)	Ni(2)-O(41)	2,104(5)
Ni(1)-N(13)	2,079(6)	Ni(2)-N(33)	2,077(6)
Ni(1)-N(23)	2,090(6)	Ni(2)-N(43)	2,087(6)
O(11)-C(101)	1,334(9)	O(31)-C(301)	1,351(8)
O(21)-C(201)	1,334(8)	O(41)-C(401)	1,348(8)
N(11)-C(107)	1,292(9)	N(31)-C(307)	1,281(9)
N(11)-C(106)	1,400(10)	N(31)-C(306)	1,404(9)
N(21)-C(207)	1,284(9)	N(41)-C(407)	1,279(9)
N(21)-C(206)	1,388(9)	N(41)-C(406)	1,424(9)
N(13)-C(108)	1,333(9)	N(33)-C(308)	1,345(9)
N(13)-C(110)	1,351(10)	N(33)-C(310)	1,380(9)
N(23)-C(208)	1,324(9)	N(43)-C(408)	1,330(9)
N(23)-C(210)	1,376(9)	N(43)-C(410)	1,366(9)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(21)-Ni(1)-N(11)	171,4(2)	N(41)-Ni(2)-N(31)	176,5(2)
N(21)-Ni(1)-N(13)	92,6(2)	N(41)-Ni(2)-N(33)	98,2(2)
N(11)-Ni(1)-N(13)	79,6(2)	N(31)-Ni(2)-N(33)	79,4(2)
N(21)-Ni(1)-O(11)	110,0(2)	N(41)-Ni(2)-O(31)	79,6(2)
N(11)-Ni(1)-O(11)	78,1(2)	N(31)-Ni(2)-O(31)	97,8(2)
N(13)-Ni(1)-O(11)	157,2(2)	N(33)-Ni(2)-O(31)	90,7(2)
N(21)-Ni(1)-O(21)	78,0(2)	N(43)-Ni(2)-O(31)	104,0(2)
N(11)-Ni(1)-O(21)	105,3(2)	N(41)-Ni(2)-O(41)	78,4(2)
N(13)-Ni(1)-O(21)	90,9(2)	N(31)-Ni(2)-O(41)	157,8(2)
O(11)-Ni(1)-O(21)	90,6(2)	N(33)-Ni(2)-O(41)	93,8(2)
N(21)-Ni(1)-N(23)	79,9(2)	N(43)-Ni(2)-O(41)	78,7(2)
N(11)-Ni(1)-N(23)	96,8(2)	O(31)-Ni(2)-O(41)	104,0(2)
N(13)-Ni(1)-N(23)	92,2(2)	N(41)-Ni(2)-N(43)	94,0(2)
O(11)-Ni(1)-N(23)	94,9(2)	N(31)-Ni(2)-N(43)	158,3(2)
O(21)-Ni(1)-N(23)	157,8(2)	N(33)-Ni(2)-N(43)	89,80(17)
C(101)-O(11)-Ni(1)	113,8(4)	C(301)-O(31)-Ni(2)	113,5(4)
C(201)-O(21)-Ni(1)	114,3(4)	C(401)-O(41)-Ni(2)	113,0(4)
D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(01P)...O(31)	0,71(7)	2,442(6)	144(9)
O(21)-H(11P)...O(41)	0,86(8)	2,409(7)	175(7)
N(12)-H(10A)...O(13) ^{#1}	0,87(8)	2,920(10)	170(8)
N(22)-H(11A)...O(1W) ^{#2}	0,80(8)	2,767(9)	162(8)
N(32)-H(20A)...O(21) ^{#3}	1,00(8)	2,934(11)	153(6)
N(32)-H(20A)...O(21') ^{#3}	1,00(8)	2,993(12)	152(6)
N(42)-H(21A)...O(2W) ^{#4}	0,84(8)	2,770(10)	163(8)
O(1W)-H(1WB)...O(22) ^{#5}	0,83	3,188(11)	168,3
O(1W)-H(1WB)...O(22') ^{#5}	0,83	3,003(11)	172,4
O(2W)-H(2WA)...O(22')	1,03	2,696(14)	139,9

Tabla 3.19 cont. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Ni(HL⁸_{BS})₂·[Ni(H₂L⁸_{BS})₂(ClO₄)₂]₂·4H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
O(2W)-H(2WB)...O(21') ^{#6}	1,04	3,167(17)	150,9
O(3W)-H(3WA)...O(1W) ^{#7}	0,85	2,842(13)	178,8
O(3W)-H(3WB)...O(5W) ^{#8}	0,85	2,830(13)	179,2
O(4W)-H(4WA)...O(3W)	0,85	2,621(19)	178,4
O(4W)-H(4WB)...O(20')	0,85	3,77(2)	178,5
O(5W)-H(5WA)...O(3W) ^{#1}	0,77	2,963(13)	169,5
O(5W)-H(5WB)...O(23) ^{#9}	0,85	2,949(15)	178,6

^{#1} -x+1,-y+1,-z+2; ^{#2} x,y+1,z; ^{#3} -x+1,-y+1,-z+1; ^{#4} -x,-y+1,-z+1; ^{#5} x,y-1,z;

^{#6} -x+1,-y+2,-z+1; ^{#7} -x+2,-y+1,-z+2; ^{#8} x+1,y+1,z; ^{#9} x-1,y-1,z

3.6.2.13 Estructura molecular de [Cu₂(L¹_A)(L¹_Q)(MeOH)]·2MeOH

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color marrón obtenidos de las aguas madres (metanol) de Cu₂(L¹_{BS})₂ corresponden a [Cu₂(L¹_A)(L¹_Q)(MeOH)]·2MeOH.¹⁵⁴

La unidad asimétrica contiene una molécula de Cu₂(L¹_A)(L¹_Q)(MeOH) y dos de metanol unidas mediante enlaces O-H...O. La molécula de complejo ha sido representada en la fig. 3.97, como un diagrama ORTEP en el que se muestran las etiquetas de los átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.20 (*vide infra*) siendo las distancias Cu-O_{sulfonamida} y Cu-O_{metanol} excepcionalmente largas (2,3 Å). Las restantes distancias Cu-O y Cu-N se hallan dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶

3.6. Caracterización de los complejos

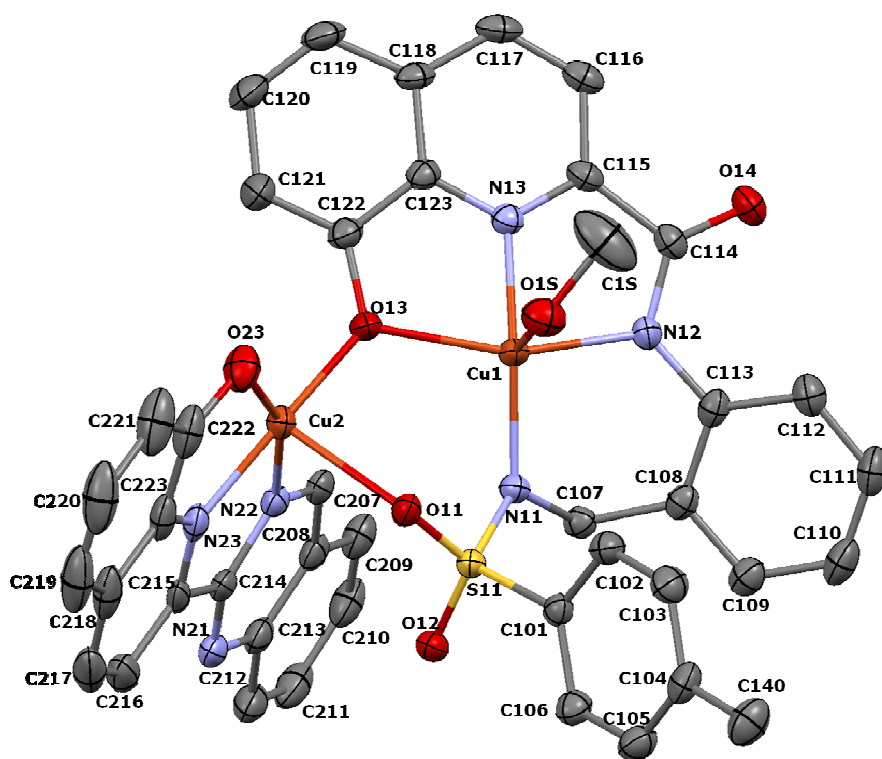


Fig. 3.97. Diagrama ORTEP de $\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})$. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

Los dos iones Cu^{2+} se encuentran pentacoordinados en entornos piramidales cuadrados distorsionados en los que participan una molécula de metanol, una amida tridesprotonada actuando como O,N,N,N,O-dadora ($\text{L}^1_{\text{A}}\text{ }^{3-}$) y una quinazolina monodesprotonada actuando como N,N,O-dadora ($\text{L}^1_{\text{Q}}\text{ }^{-}$). La conformación de la quinazolina 2-sustituida es equivalente a una línea recta por lo que ocupa tres de las posiciones en la base de la pirámide en el entorno de coordinación del ión Cu2. Sin embargo, la amida no sólo ocupa las cuatro posiciones en la base de la pirámide en el entorno de coordinación del ión Cu1, sino que además completa la esfera de coordinación del Cu2 mediante un puente μ -fenoxo y un inusual enlace $\text{Cu-O}_{\text{sulfonamida}}$. Así, puede decirse que la amida se comporta

como un ligando binucleante, empleando para ello dos dominios enlazantes, uno interno O,N,N,N, y otro externo O,O.

Tabla 3.20. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$.

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Cu1-N13	1,902(2)	Cu2-N23	1,915(3)
Cu1-N12	1,998(2)	Cu2-N22	2,058(3)
Cu1-O13	2,145(2)	Cu2-O13	1,909(2)
Cu1-N13	1,908(2)	Cu2-O23	2,000(2)
Cu1-O1S	2,325(2)	Cu2-O11	2,293(19)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N13-Cu1-N11	163,17(10)	O13-Cu2-N23	175,94(10)
N13-Cu1-N12	81,50(10)	O13-Cu2-O23	101,65(9)
N11-Cu1-N12	95,81(10)	N23-Cu2-O23	82,28(11)
N13-Cu1-O13	79,20(9)	O11-Cu2-N22	97,20(10)
N11-Cu1-O13	100,99(9)	N23-Cu2-N22	78,77(11)
N12-Cu1-O13	159,84(9)	O23-Cu2-N22	159,38(10)
N13-Cu1-O1S	89,58(9)	O13-Cu2-O11	89,90(8)
N11-Cu1-O1S	107,23(9)	N23-Cu2-O11	90,64(9)
N12-Cu1-O1S	94,69(10)	O23-Cu2-O11	96,88(8)
O13-Cu1-O1S	90,93(9)	N22-Cu2-O11	91,40(8)
D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
O(1S)-H(1S)...O(3S)	0,91(4)	2,674(4)	173(4)
O(2S)-H(2S)...O(14)	0,76(4)	2,759(3)	171(4)
O(3S)-H(3S)...O(23)	0,84	2,632(3)	167

Mientras que la descripción de interacciones secundarias M-O_{sulfonamida} es muy frecuente en la bibliografía,^{85-88,90,117,197} la descripción de enlaces de coordinación M-O_{sulfonamida} es muy poco común. Entre los ejemplos existentes, se hallan algunos complejos mono- y dinucleares en los que, como ocurre en $\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})$, uno de los átomos de O del grupo sulfonamida se halla coordinado en modo monodentado.^{86,110,191} Sin embargo, $\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})$ tiene la particularidad de ser el primer complejo descrito en el que un ligando N-tosil sustituido actúa como binucleante, empleando para ello dos dominios enlazantes, uno interno O,N,N,N, y otro externo O,O.

3.6.2.14 Estructura molecular de $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color verde obtenidos de las aguas madres (metanol) de $\text{Cu}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ corresponden a $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

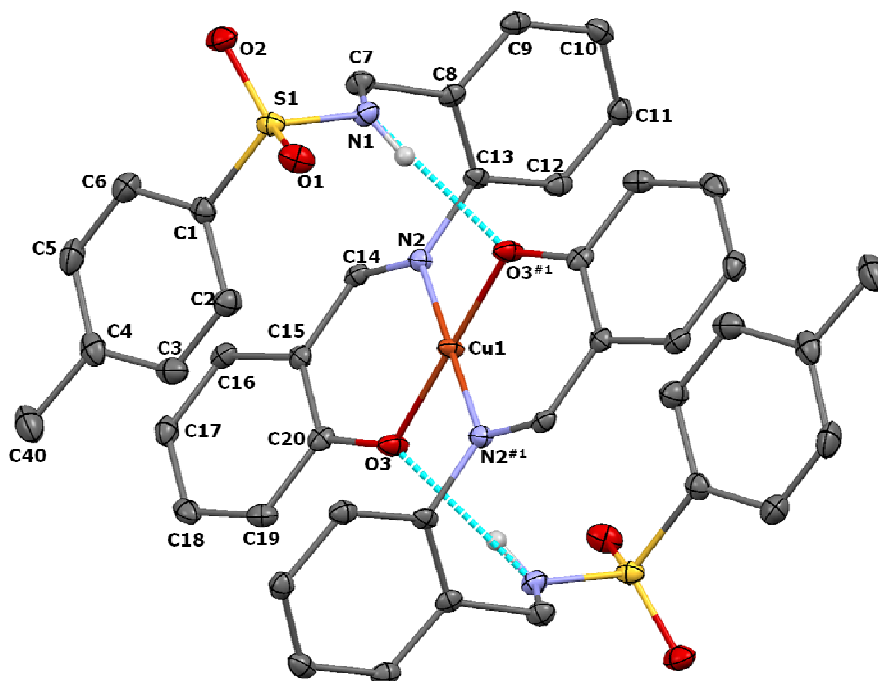


Fig. 3.98. Diagrama ORTEP de $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$ mostrando los enlaces intramoleculares $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

La unidad asimétrica contiene media molécula de $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, la mitad restante se ha generado mediante la operación de simetría $-x$, $-y$, $-z$. El empaquetamiento cristalino está basado en interacciones de los tipos $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\pi$ y π - π . La molécula de complejo ha sido representada en la fig. 3.98, como un diagrama ORTEP en el que se muestran las etiquetas de los átomos. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.21 (*vide infra*) hallándose las distancias Cu-N y Cu-O dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía,¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ no observándose

interacciones Cu-NH_{sulfonamida}, ni tampoco Ni-O_{sulfonamida}. Como ya ocurriera en Pd(HL²_{BS})₂ y Ni(HL²_{BS})₂, en las dos unidades de ligando se observan enlaces intramoleculares N1-H1A...O3^{#1} (d = 2,9 Å) entre los grupos sulfonamida y fenoxo.

Tabla 3.21. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en Cu(HL²_{BS})₂.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
Cu(1)-O(3) ^{#1}	1,884(15)	O(3) ^{#1} -Cu(1)-O(3)	180,500(3)
Cu(1)-O(3)	1,884(15)	O(3) ^{#1} -Cu(1)-N(2)	89,47(6)
Cu(1)-N(2)	2,010(17)	O(3)-Cu(1)-N(2)	90,53(6)
Cu(1)-N(2) ^{#1}	2,010(17)	N(2)-Cu(1)-N(2) ^{#1}	180,00(10)
N(1)-C(7)	1,475(3)	C1-S1-N1	107,93(9)
N(1)-S(1)	1,616(18)	C7-N1-S1	117,64(14)
N(2)-C(14)	1,289(2)	O1-S1-O2	120,32(8)
N(2)-C(13)	1,447(2)	N1-C7-C8	110,02(16)
O(3)-C(20)	1,320(2)	N2-C14-C15	125,87(17)
C(7)-C(8)	1,500(3)	C13-N2-C14	117,93(15)
C(1)-S(1)	1,768(2)	O3-C20-C15	122,85(17)
Átomos	Torsión		
S(1)-N(1)-C(7)-C(8)	-168,96(13)		
N(1)-C(7)-C(8)-C(13)	88,4(2)		
C(7)-C(8)-C(13)-N(2)	-9,5(3)		
C(13)-N(2)-C(14)-C(15)	174,44(17)		
C(14)-C(15)-C(20)-O(3)	0,6(3)		

^{#1} -x,-y,-z

El ión Cu²⁺ se encuentra, de acuerdo con las distancias y ángulos de enlace, en un entorno coordinativo ONON plano casi perfecto en el que los átomos dadores adoptan una disposición *trans*. Las cuatro posiciones de coordinación en el entorno metálico están ocupadas por dos átomos dadores (O_{fenólico} y N_{imínico}) correspondientes a cada una de las unidades de ligando actuando estos como bidentados monoaniónicos. La presencia de los voluminosos residuos anilina no coordinados condiciona claramente la conformación espacial de la molécula, especialmente al permanecer protonados los grupos sulfonamida. Este hecho permite la existencia, en las dos unidades de ligando de Cu(HL²_{BS})₂, de enlaces de H intramoleculares N1-H1A...O3^{#1} entre los grupos sulfonamida y fenoxo. Estos enlaces N1-H1A...O3^{#1} junto con débiles interacciones π-π y C-H...π pudieran

3.6. Caracterización de los complejos

ser también la causa por la cual los planos de los anillos salicilaldehído y anilina forman un ángulo próximo a 75° (fig. 3.99). La conformación del ligando equivalente a la hallada en $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$ puede describirse como *E-sin-endo*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

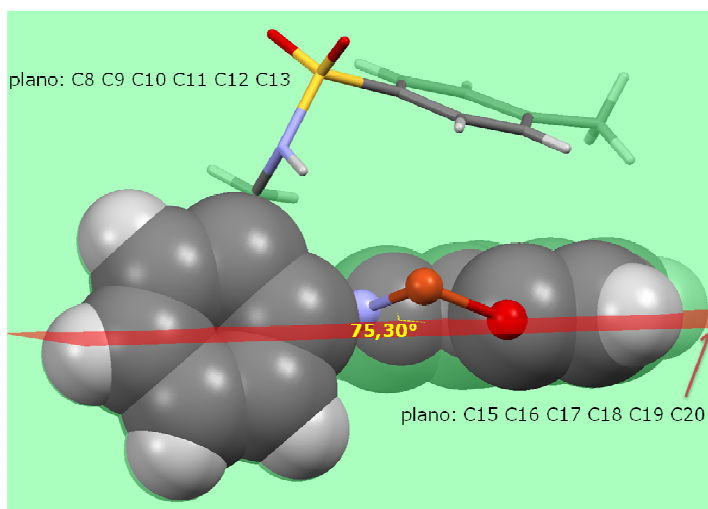


Fig. 3.99. Vista parcial de la estructura molecular de $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, mostrando los planos de los anillos salicilaldehído (rojo) y anilina (verde).

3.6.2.15 Estructura molecular de $\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{AcOEt} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha puesto de manifiesto que los cristales planos de color verde obtenidos de las aguas madres (acetato de etilo) de $\text{Cu}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ corresponden a $\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{AcOEt} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La unidad asimétrica contiene una molécula de $\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2$, una molécula de acetato de etilo y varias moléculas de agua con índices de ocupación parcial. El ión complejo $\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2^{2+}$ ha sido representado en la fig. 3.100, como un diagrama ORTEP en el que se muestran las etiquetas de los átomos y los fuertes enlaces $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ($d = 2,4 \text{ \AA}$)

entre los grupos fenoxo de $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$. Algunos de los parámetros geométricos más representativos se recogen en la tabla 3.22 (*vide infra*) hallándose las distancias Cu-N y Cu-O dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ La existencia de un grupo -NH no coordinado en las especies $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$ (en el anillo del aldehído) permite la formación de enlaces de H intermoleculares N-H...O con moléculas de agua y perclorato.

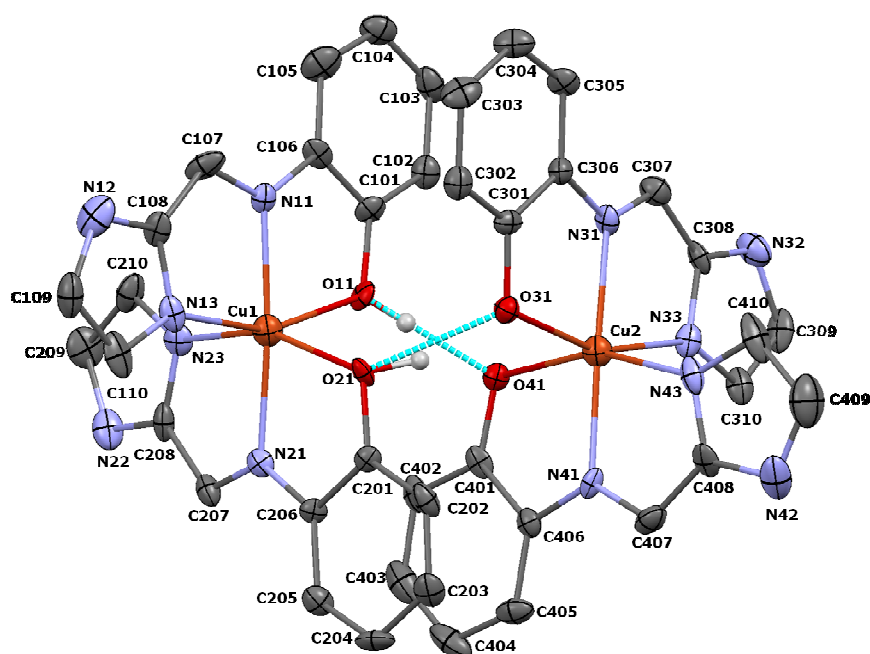


Fig. 3.100. Diagrama ORTEP de $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$ mostrando los enlaces O-H...O entre las especies $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$. Los elipsoides se han representado al 50% de nivel de probabilidad.

Los iones Cu^{2+} se encuentran hexacoordinados en entornos octaédricos distorsionados en los que participan dos moléculas de ligando actuando como N,N,O-dadoras, monodesprotonadas en $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y neutras en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$. La conformación de cada una de las moléculas de ligando es equivalente a una línea recta y puede

3.6. Caracterización de los complejos

describirse como *E-sin*, utilizando los criterios ya empleados en la caracterización espectroscópica mediante RMN.

La conformación molecular de las especies $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$, es equivalente a la hallada en $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$, $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$, presentando por tanto estereoisomería enantiomérica Λ y Δ . La unión entre $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$ se produce con una disposición "cabeza-cabeza" vía enlaces $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ e interacciones $\pi-\pi$. El proceso es estereoselectivo, puesto que, como ya ocurriera entre $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$ (fig. 3.95), solo se unen hélices con el mismo sentido de giro para dar dímeros Δ, Δ' o Λ, Λ' . La fig. 3.96 ilustra como el impedimento estérico entre los anillos aromáticos imposibilita la formación de metalosupramoléculas de quiralidad opuesta, Λ, Δ' y Δ, Λ' . Por el contrario, es patente la apropiada conformación de las moléculas de igual quiralidad previamente formadas $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$, para satisfacer el principio llave-cerradura, de acuerdo con el cual ocurre la dimerización.

Además, la fig. 3.96 muestra con claridad meridiana la doble hélice que forman tanto $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$ como $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2]^{2+}$, claros ejemplos de estructuras sintéticas jerárquicamente autoensambladas. El autoensamblaje jerárquico ocurre de manera que los enlaces de coordinación metal-ligando, por resultar en una mayor estabilización de la metalosupramolécula, se optimizan primero, seguidas de enlace de H y apilamiento $\pi-\pi$, por ser interacciones más débiles.

3. Resultados y discusión

Tabla 3.22. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{AcOEt} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2+}$		$\text{Cu}(\text{HL})_2$	
Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Cu(1)-N(11)	2,038(6)	Cu(2)-N(31)	2,028(6)
Cu(1)-N(13)	2,087(6)	Cu(2)-N(33)	2,106(6)
Cu(1)-O(11)	2,091(5)	Cu(2)-O(31)	2,108(4)
Cu(1)-O(21)	2,097(5)	Cu(2)-O(41)	2,101(4)
Cu(1)-N(21)	2,050(6)	Cu(2)-N(41)	2,033(6)
Cu(1)-N(23)	2,073(5)	Cu(2)-N(43)	2,076(6)
O(11)-C(101)	1,341(8)	O(31)-C(301)	1,356(7)
O(21)-C(201)	1,339(8)	O(41)-C(401)	1,341(8)
N(11)-C(106)	1,422(8)	N(31)-C(306)	1,412(8)
N(11)-C(107)	1,278(8)	N(31)-C(307)	1,265(8)
N(21)-C(206)	1,395(8)	N(41)-C(406)	1,413(8)
N(21)-C(207)	1,268(8)	N(41)-C(407)	1,274(8)
N(13)-C(108)	1,332(9)	N(33)-C(308)	1,323(9)
N(13)-C(110)	1,356(9)	N(33)-C(310)	1,355(8)
N(23)-C(208)	1,319(9)	N(43)-C(408)	1,322(9)
N(23)-C(210)	1,370(8)	N(43)-C(410)	1,376(9)
Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(11)-Cu(1)-O(21)	91,24(19)	O(41)-Cu(2)-O(31)	90,50(17)
N(13)-Cu(1)-O(11)	158,0(2)	N(33)-Cu(2)-O(31)	158,0(2)
N(13)-Cu(1)-O(21)	94,46(19)	O(41)-Cu(2)-N(33)	91,55(19)
N(23)-Cu(1)-O(11)	89,0(2)	N(43)-Cu(2)-O(31)	92,87(19)
N(23)-Cu(1)-O(21)	157,6(2)	N(43)-Cu(2)-O(41)	158,6(2)
N(23)-Cu(1)-N(13)	93,7(2)	N(43)-Cu(2)-N(33)	93,2(2)
N(11)-Cu(1)-O(11)	78,4(2)	N(31)-Cu(2)-O(31)	78,60(19)
N(11)-Cu(1)-O(21)	107,1(2)	N(31)-Cu(2)-O(41)	101,2(2)
N(11)-Cu(1)-N(13)	79,7(2)	N(31)-Cu(2)-N(33)	79,5(2)
N(11)-Cu(1)-N(23)	94,9(2)	N(31)-Cu(2)-N(43)	100,2(2)
N(11)-Cu(1)-N(21)	174,1(2)	N(31)-Cu(2)-N(41)	177,3(2)
N(21)-Cu(1)-O(11)	102,6(2)	N(41)-Cu(2)-O(31)	104,08(19)
N(21)-Cu(1)-O(21)	78,7(2)	N(41)-Cu(2)-O(41)	78,95(19)
N(21)-Cu(1)-N(13)	99,3(2)	N(41)-Cu(2)-N(33)	97,8(2)
N(21)-Cu(1)-N(23)	79,3(2)	N(41)-Cu(2)-N(43)	79,7(2)
C(101)-O(11)-Cu(1)	113,9(4)	C(301)-O(31)-Cu(2)	112,4(4)
C(201)-O(21)-Cu(1)	112,7(4)	C(401)-O(41)-Cu(2)	112,8(4)
D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(1A)...O(41)	0,79(8)	2,432(6)	178(9)
O(21)-H(1B)...O(31)	0,91(9)	2,431(6)	162(9)
N(12)-H(3A)...O(12)#1	0,71(8)	2,981(9)	154(10)
N(22)-H(3B)...O(10)#2	0,82(8)	2,824(10)	165(8)
N(32)-H(3C)...O(23)#3	0,80(6)	3,072(9)	132(6)
N(42)-H(3D)...O(1W)	0,80(7)	3,034(13)	171(7)
N(42)-H(3D)...O(1W')	0,80(7)	2,615(12)	152(8)

3.7 Estudio teórico de isómeros de enlace en complejos dinucleares

Con el fin de establecer una relación estructura-energía entre algunos de los isómeros de enlace de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Cd}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$, se han realizado los correspondientes estudios teóricos empleando el programa Gaussian 09 (DFT-B3LYP/DFT/M06).¹⁹⁸ Los resultados de estos cálculos han permitido determinar las conformaciones energéticamente más favorables de los citados complejos.

$\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ y $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$. Un estudio bibliográfico ha revelado que en los compuestos del tipo $\text{M}_2(\text{L}_{\text{BS}})_2$, donde $(\text{L}_{\text{BS}})^{2-}$ es una base de Schiff N-tosilada O,N,N-dadora, el átomo de O fenólico es el que actúa como puente entre los dos iones metálicos.^{87,88} La fig. 3.101 muestra los entornos coordinativos en $\text{Ni}_2(\text{L}^b)_2(\text{MeOH})_4 \cdot 2\text{MeCN}$ ⁸⁸ y $\text{Ni}_2(\text{L}^c)_2(\text{phen})_2$.⁸⁷ En estos dímeros μ_2 -O enlazados, la base de Schiff adopta una disposición tal que los grupos tosilo se hallan en lados opuestos del plano del metalaciclo central Ni_2O_2 (fig. 3.101, izq.) o del mismo lado (fig. 3.101, der.), por lo que estas conformaciones se han denominado *anti* y *sin*, respectivamente.

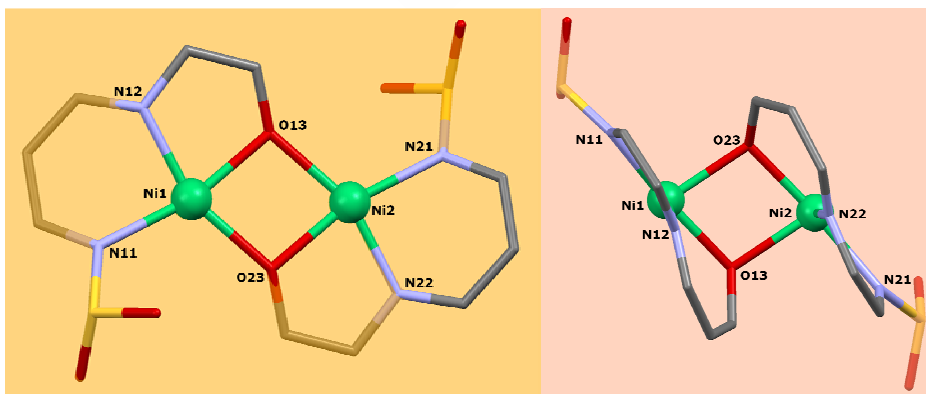


Fig. 3.101. Vista parcial de las estructuras de $\text{Ni}_2(\text{L}^b)_2(\text{MeOH})_4 \cdot 2\text{MeCN}$ (izq.) y $\text{Ni}_2(\text{L}^c)_2(\text{phen})_2$ (der.), en las que se ha coloreado el plano del metalaciclo central Ni_2O_2 .

El estudio estructural, mediante la técnica de difracción de rayos-X, de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$, ha revelado que en estos complejos dinucleares, donde $(\text{L}^n_{\text{BS}})^{2-}$ es una base de Schiff N-tosilada O,N,N-dadora, el átomo de N sulfonamídico y no el O fenólico es el que actúa como puente entre los dos iones metálicos. Además, el citado estudio ha puesto de manifiesto que la conformación de los ligandos es equivalente en estos dímeros $\mu_2\text{-N}$ enlazados, adoptando ambos grupos tosilo una disposición *sin* respecto del metalociclo central Pd_2N_2 . La fig. 3.102 muestra los entornos coordinativos en $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$.

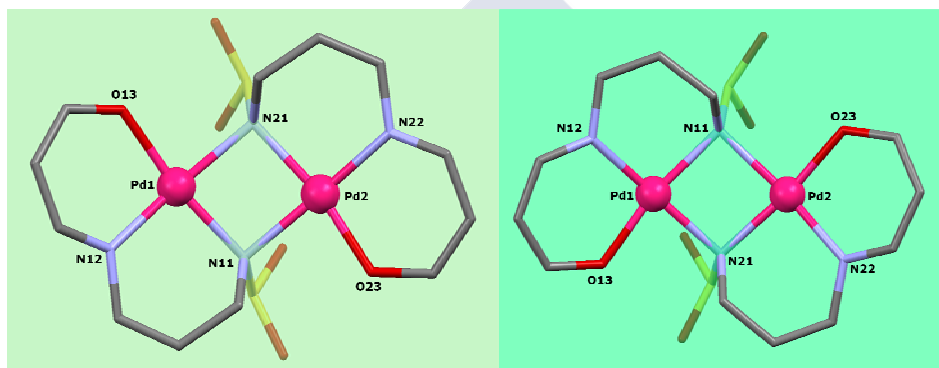


Fig. 3.102. Vista parcial de las estructuras de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (izq.) y $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$ (der.), en las que se ha coloreado el plano del metalociclo Pd_2N_2 .

Con el fin de establecer una relación estructura-energía entre los isómeros de enlace $\mu_2\text{-O}$ y $\mu_2\text{-N}$ de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ se ha realizado un estudio teórico empleando cálculos DFT-B3LYP, en el que se han considerado las conformaciones *sin* y *anti* de los grupos tosilo para cada isómero de enlace. Los cálculos realizados han dado como resultado que el isómero más estable de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ es claramente $\mu_2\text{-N-sin-Ts}$ (fig. 3.103, arriba, izq.), coincidiendo así con el hallado experimentalmente mediante difracción de rayos-X. El isómero $\mu_2\text{-O-anti-Ts}$ (fig. 3.103, abajo, der.) ha resultado ser $8,9 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ menos estable. El isómero $\mu_2\text{-O-sin-Ts}$ (fig. 3.103, arriba, der.) es sólo ligeramente menos estable que su homólogo con conformación *anti*,

3.7. Estudio teórico de isómeros de enlace en complejos dinucleares

lo que supone una diferencia de $9,8 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con relación al isómero más estable $\mu_2\text{-N-sin-Ts}$. Finalmente, el isómero $\mu_2\text{-N-anti-Ts}$ (fig. 3.103, abajo, izq.) ha resultado ser la conformación menos estable de las cuatro consideradas, hallándose una diferencia de $10,5 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con su homólogo $\mu_2\text{-N}$ enlazado, pero con disposición *sin* de los grupos tosilo.

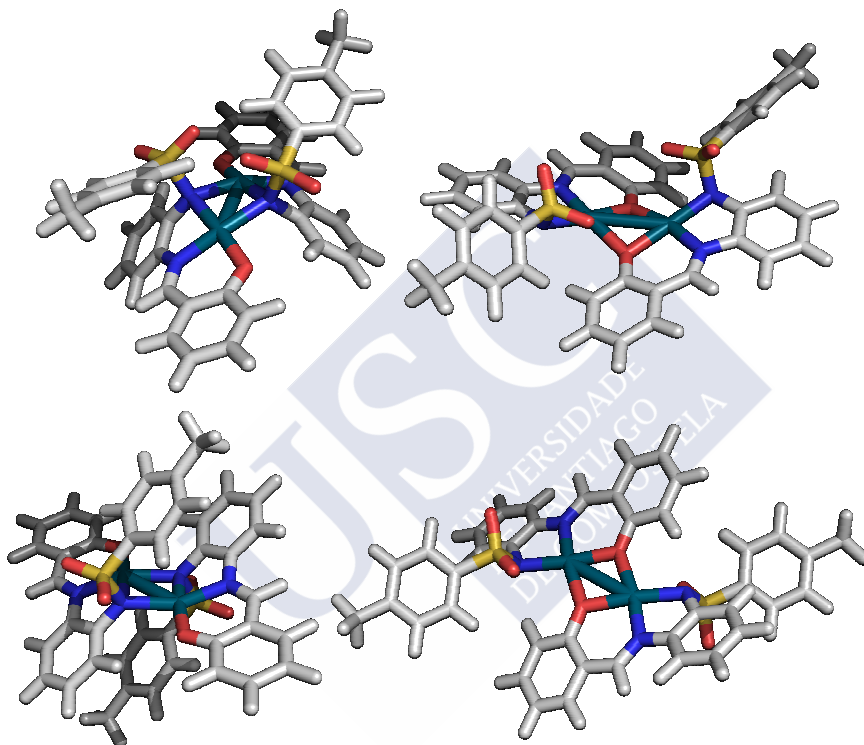


Fig. 3.103. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT-B3LYP) de los isómeros $\mu_2\text{-N-sin-Ts}$ (arriba, izq.), $\mu_2\text{-O-sin-Ts}$ (arriba, der.), $\mu_2\text{-N-anti-Ts}$ (abajo, izq.) y $\mu_2\text{-O-anti-Ts}$ (abajo, der.) de $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$.

Un estudio estructural empleando para ello un experimento de RMN de ^1H (NOE selectivo), ha revelado que en $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2\cdot 2\text{MeOH}$ el ligando adopta una disposición cercana a la planaridad, permitiendo así el acoplamiento simultáneo de H14 con H12 y H16 (fig. 3.104). Además, se ha observado que los grupos metileno (H7) y tosilo (H2, H6) se hallan próximos, lo que permite el acoplamiento entre sus protones. Sin embargo, lo anterior no permite discriminar entre los

isómeros de enlace μ_2 -O y μ_2 -N. Con el fin de realizar una propuesta estructural plausible para $Zn_2(L^{1_{BS}})_2$, se ha realizado un estudio mediante cálculos DFT-M06, en el que se han considerado las conformaciones *sin*-Ts y *anti*-Ts en los isómeros de enlace μ_2 -O y μ_2 -N.

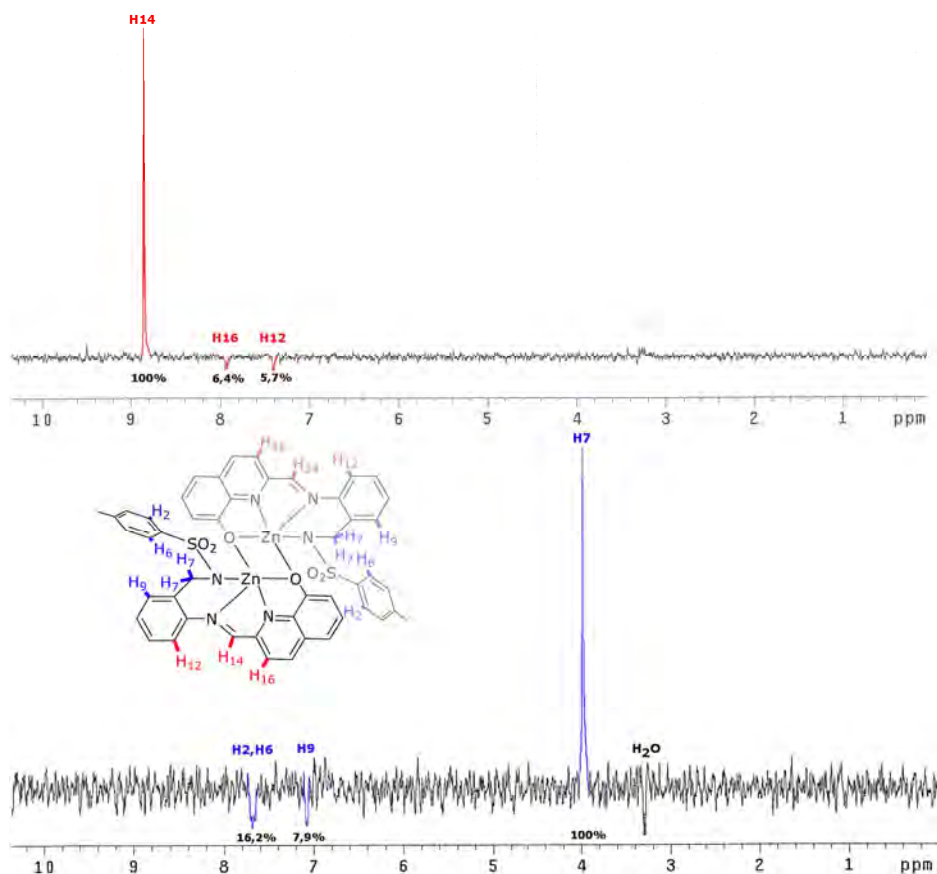


Fig. 3.104. Espectros NOE selectivos de $Zn_2(L^{1_{BS}})_2 \cdot 2MeOH$ obtenidos por irradiación de los protones imínicos H-14 (arriba) y metilénicos H-7 (abajo).

Los cálculos de energía libre de Gibbs realizados han dado como resultado que el isómero más estable de $Zn_2(L^{1_{BS}})_2$ es claramente μ_2 -O-*sin*-Ts (fig. 3.105, arriba, der.), mientras que su homólogo, pero con disposición *anti* de los tosilos, μ_2 -O-*anti*-Ts (fig. 3.105, abajo, der.) es 4,5 Kcal·mol⁻¹ menos estable. El isómero μ_2 -N-

3.7. Estudio teórico de isómeros de enlace en complejos dinucleares

anti-Ts (fig. 3.105, abajo, izq.) es claramente menos estable que el isómero μ_2 -O-*sin*-Ts, hallándose una diferencia de 11,9 Kcal·mol⁻¹. Finalmente, el isómero μ_2 -N-*sin*-Ts (fig. 3.105, arriba, izq.) ha resultado ser la conformación menos estable de las cuatro consideradas, hallándose una diferencia de 16,2 Kcal·mol⁻¹ con el isómero μ_2 -O-*sin*-Ts.

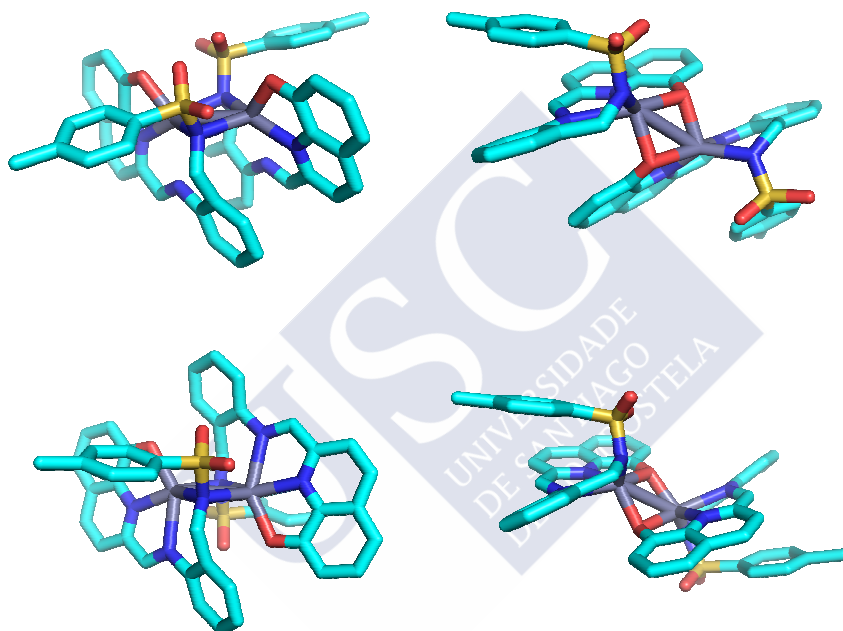


Fig. 3.105. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT/M06) de los isómeros μ_2 -N-*sin*-Ts (arriba, izq.), μ_2 -O-*sin*-Ts (arriba, der.), μ_2 -N-*anti*-Ts (abajo, izq.) y μ_2 -O-*anti*-Ts (abajo, der.) de $Zn_2(L^1_{BS})_2$.

$Cd_2(L^8_{BS})(HL^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$. La deducción de la estructura molecular de complejos dinucleares del tipo $M_2(L^8_{BS})(HL^8_{BS})(ClO_4)(D)_2$ (M = Cd, Zn, Co, Ni y Cu; D = MeOH, H₂O y AcOEt), empleando técnicas espectroscópicas, mantiene una cierta incertidumbre acerca de los modos de coordinación del perclorato en estos complejos. Con el fin de proponer la estructura más plausible, se ha realizado un estudio teórico en el que se han considerado los isómeros de enlace

$\eta^2\text{-ClO}_4$ y $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-ClO}_4$ en $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ en los que el ligando perclorato actúa como bidentado quelato y bidentado puente, respectivamente. Las conformaciones de mínima energía de los isómeros $\eta^2\text{-ClO}_4$ y $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-ClO}_4$ de $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ se muestran en la fig. 3.106. Los cálculos teóricos, realizados en fase gas, revelan que el isómero con el ión perclorato actuando como puente es 6,0 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos estable que el bidentado quelato ($\Delta\text{H} = 4,3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\text{G} = 4,2 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Sin embargo, varias especies podrían participar en un complejo equilibrio antes de llegar al producto final más estable.

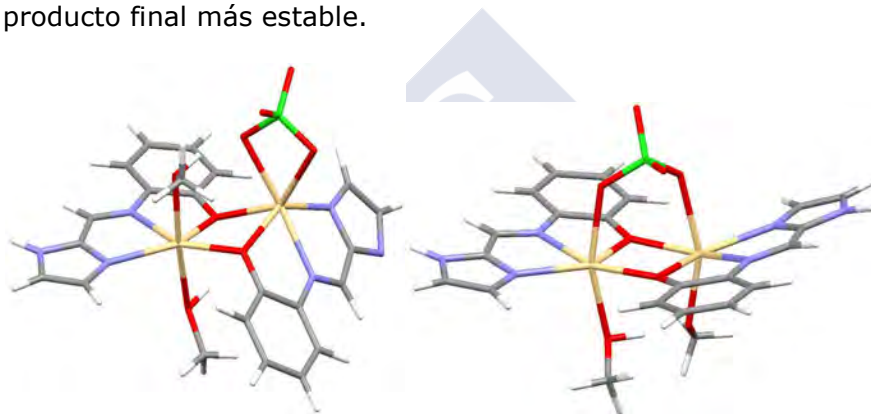


Fig. 3.106. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT-B3LYP) de los isómeros $\eta^2\text{-ClO}_4$ (izq.) y $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-ClO}_4$ (der.) de $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$.

3.8 Estudio espectroscópico del equilibrio imina-tetrahydroquinazolina

En estudios centrados en la química de coordinación de ligandos derivados de tetrahydroquinazolin^{97,106} se ha descrito la apertura de éstos anillos como consecuencia de la formación de enlaces metal-ligando (Ni-N y Co-N). La fig. 3.107 ilustra la apertura de un anillo de tetrahydroquinazolina motivado por la coordinación del ligando que lo contiene al ión Co^{3+} .

3.8. Estudio espectroscópico del equilibrio imina-tetrahidroquinazolina

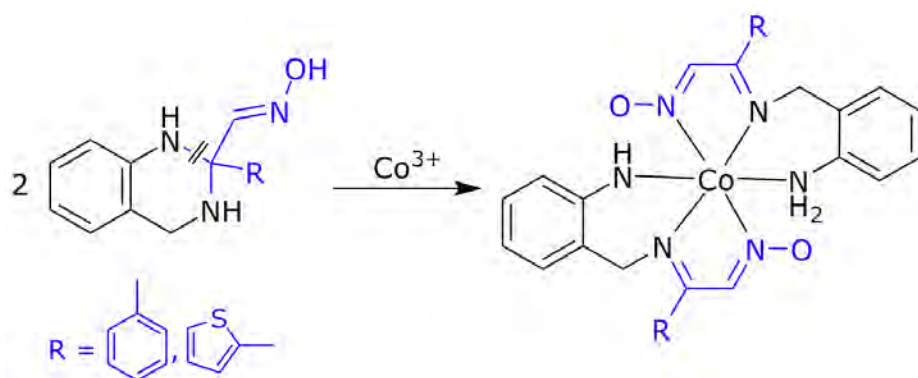


Fig. 3.107. Apertura de un anillo tetrahidroquinazolina como consecuencia de la formación de enlaces Co-N.

Los complejos del tipo $M(HL^n)_2$ ($n=1-7$), donde $(HL^n)^{2-}$ son ligandos derivados de la condensación de 2-(tosilaminometil)anilina con un aldehído, tienen la posibilidad de presentar isomería de cadena cerrada-cadena abierta (tetrahidroquinazolina-imina). Los seguimientos espectroscópicos de la evolución del equilibrio tetrahidroquinazolina-imina en presencia de Ni^{2+} y Pd^{2+} , han sido usados para conocer la influencia que ejerce el tiempo de reacción sobre estos sistemas. Así, se ha realizado un seguimiento mediante RMN de 1H de la reacción entre Pd^{2+} y $H_2L^1_{TQ}$, y un seguimiento mediante UV-Vis de la reacción entre Ni^{2+} y $H_2L^1_{TQ}/H_2L^1_{BS}$. A continuación se analizan en detalle estos seguimientos.

Reacción entre Pd^{2+} y $H_2L^1_{TQ}$. El seguimiento mediante la realización paulatina de espectros de RMN de 1H a muestras sucesivas de material crudo extraído de la reacción a reflujo entre $H_2L^1_{TQ}$ y $Pd(OAc)_2$ en relación molar 2:1 ha permitido observar su evolución con el tiempo (fig. 3.108). Como referencia para la estimación de los valores de integración se ha elegido la señal a 9,38 ppm, que corresponde al característico protón hidroxílico de $H_2L^1_{TQ}$ (1,00 en todos los espectros).

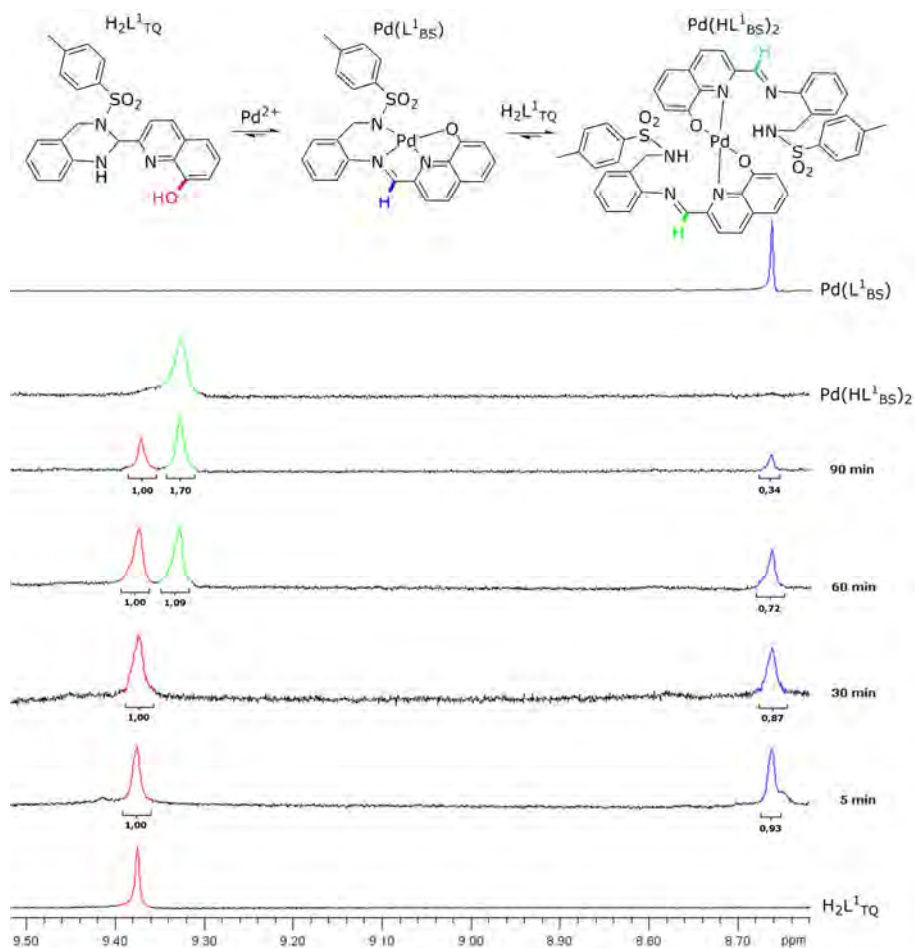
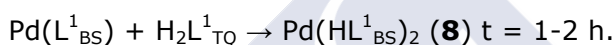
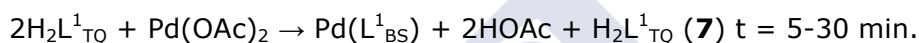


Fig. 3.108. Seguimiento, mediante RMN de ^1H (en $\text{dms}\text{-}d_6$), de la reacción entre $\text{H}_2\text{L}^1\text{TQ}$ y Pd^{2+} en relación molar 2:1. Las señales características de $\text{H}_2\text{L}^1\text{TQ}$, $\text{Pd}(\text{L}^1\text{BS})$ y $\text{Pd}(\text{HL}^1\text{BS})_2$ se han incluido como referentes.

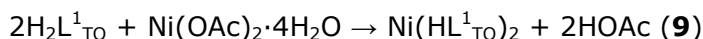
La fig. 3.108 muestra transcurridos 5 min. de reacción ya se ha consumido aproximadamente el 50% de $\text{H}_2\text{L}^1\text{TQ}$ en la formación de $\text{Pd}(\text{L}^1\text{BS})$. Prueba de esto es la existencia de una señal a aproximadamente 8,66 ppm correspondiente al protón imínico de $\text{Pd}(\text{L}^1\text{BS})$, con un valor de integración equivalente a la señal de referencia $\text{H}_2\text{L}^1\text{TQ}$. Al cabo de 1 h de reacción se observa una nueva señal a 9,33 ppm correspondiente al protón imínico de $\text{Pd}(\text{HL}^1\text{BS})_2$ que ya supera en valor de integración a $\text{Pd}(\text{L}^1\text{BS})$ y $\text{H}_2\text{L}^1\text{TQ}$. Transcurridas

3.8. Estudio espectroscópico del equilibrio imina-tetrahidroquinazolina

1h y 30 min de la reacción, $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ es claramente la especie más abundante en la disolución. Finalizada la reacción $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ se ha transformado totalmente en $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$, sin que en ningún momento se haya detectado la presencia de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ libre en la disolución. Así, se ha podido deducir que $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ se forma vía $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ (reacciones **7** y **8**) y que la tautomerización del ligando, en el tiempo en que se ha llevado a cabo el experimento, no ocurre libremente en disolución. Esto constituye un indicio de que el ión Pd^{2+} juega un papel de mediación destacado en el proceso de apertura del anillo tetrahidroquinazolina.



Reacción entre Ni^{2+} y $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$. El seguimiento mediante la realización paulatina de espectros de UV-Vis a muestras sucesivas de material crudo extraído de la reacción a temperatura ambiente entre $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ y $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 2:1 (reacción **9**) muestra la formación gradual de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ (fig. 3.109). Prueba de ello es el incremento paulatino de la absorbancia de la banda observada a aproximadamente 268 nm. Esta banda de absorción es característica de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, y se asocia a una transición electrónica entre orbitales del ligando. La reacción se ha completado transcurridos 30 min. después de haberse consumido totalmente $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$, algo que se constata al desaparecer la banda de 248 nm característica de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$. Es destacable, que a lo largo del proceso no se ha detectado la formación de $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, cuya banda más característica se halla a 290 nm.



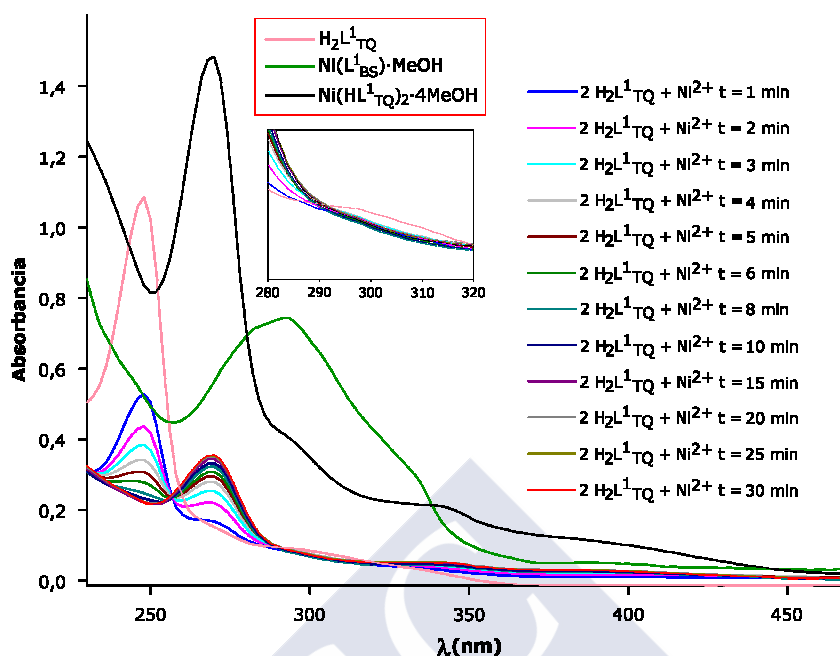
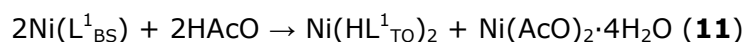
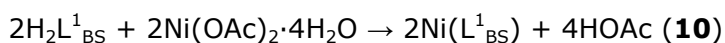


Fig. 3.109. Seguimiento espectroscópico mediante UV-Vis de la reacción entre $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ y $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 2:1. Los espectros electrónicos de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ (línea rosa), $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}}) \cdot \text{MeOH}$ (línea verde) y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (línea negra) se han incluido como referentes. En el recuadro se ha amplificado la región 280-320 nm.

Reacción entre Ni^{2+} y $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$. El seguimiento mediante la realización paulatina de espectros de UV-Vis a muestras sucesivas de material crudo extraído de la reacción a temperatura ambiente entre $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ y $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 1:1 muestra la formación gradual de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ vía $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ (reacciones **10** y **11**). La fig. 3.110 claramente muestra que la absorbancia de la banda característica de $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, a aproximadamente 304 nm decrece gradualmente con el avance de la reacción. Durante los 30 min. de reacción los espectros muestran un descenso en la absorbancia de la banda a 248 nm que es acompañada por un considerable aumento de la absorbancia de la banda a 272 nm, signos inequívocos de que $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ se está formando y $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ se está consumiendo.



3.8. Estudio espectroscópico del equilibrio imina-tetrahidroquinazolina

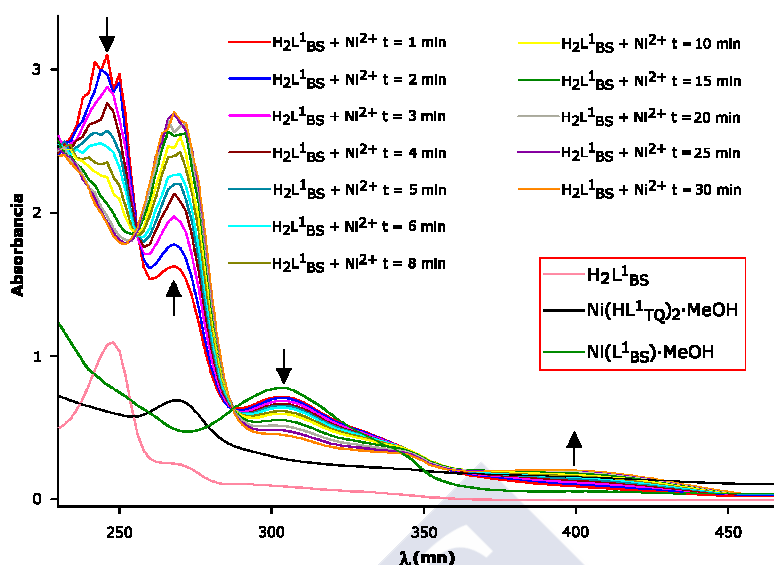


Fig. 3.110. Seguimiento espectroscópico mediante UV-Vis de la reacción entre $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ y $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 1:1. Los espectros electrónicos de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ (línea rosa), $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}}) \cdot \text{MeOH}$ (línea verde) y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (línea negra) se han incluido como referentes.

De los seguimientos espectroscópicos realizados sobre los sistemas $\text{Pd}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1$ se ha deducido que la forma tautomérica del ligando, en los productos finales $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, no depende del tautómero del ligando empleado en las síntesis sino del metal. Así, la coordinación del ión Pd^{2+} a $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ determina la apertura del anillo de la tetrahidroquinazolina, mientras que la coordinación del ión Ni^{2+} a $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ determina el cierre del anillo. El uso de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ y M^{2+} , en relación molar 1:1, posibilita la obtención de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ y $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, si bien estos complejos, en las aguas madres, evolucionan hacia $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, respectivamente. El uso de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ y M^{2+} , en relación molar 2:1, permite la observación de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ camino de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$, pero no de $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ camino de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. La importante información obtenida de los seguimientos espectroscópicos realizados ha servido de apoyo experimental al mecanismo propuesto para explicar el papel del metal en el proceso de cierre/apertura del anillo de la tetrahidroquinazolina (*vide infra*).

3.9 Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

El estudio estructural de los complejos del tipo $M(HL^n)_2$ (donde $n=1-7$), ha revelado que, excepto en $Ni(HL^1_{TQ})_2$ y $Zn(HL^1_{TQ})_2$, la forma tautomérica del ligando hallada es siempre la de cadena abierta $(HL^n_{BS})^-$. Además, el estudio mediante difracción de rayos-X de $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2HOAc$ y $Zn(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0,5H_2O$ ha puesto de manifiesto que estos complejos contienen dos ligandos de igual quiralidad (*RR* o *SS*) mientras que $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$ contiene dos ligandos de quiralidad opuesta (*RS* o *SR*).

Con el fin de realizar un estudio sobre la estabilidad relativa de los diferentes isómeros estructurales (cadena-anillo) y configuracionales (*R-S*) de $Pd(HL^1)_2$, $Zn(HL^1)_2$ y $Ni(HL^1)_2$ se han realizado los correspondientes estudios teóricos empleando el programa Gaussian 09 (DFT-M06).¹⁹⁸ Los resultados de estos cálculos han permitido determinar las conformaciones energéticamente más favorables de los citados complejos y la proposición de un mecanismo que explique el papel desempeñado por los metales en el proceso de cierre/apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina.

Cálculos DFT para $Pd(HL^1)_2$. El estudio ha comenzado con la realización de cálculos energéticos (ΔE), en fase gas y metanol, para $(R,S)-Pd(HL^1_{TQ})_2$, $(R,R)-Pd(HL^1_{TQ})_2$, $Pd(HL^1_{BS})_2$ y $Pd(HL^1_{BS})(HL^1_{TQ})$ (fig. 3.111). Se ha considerado una geometría plana para el ión Pd^{2+} con una disposición *trans*- de los átomos dadores, puesto que una disposición *cis*-, está fuertemente desfavorecida.

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

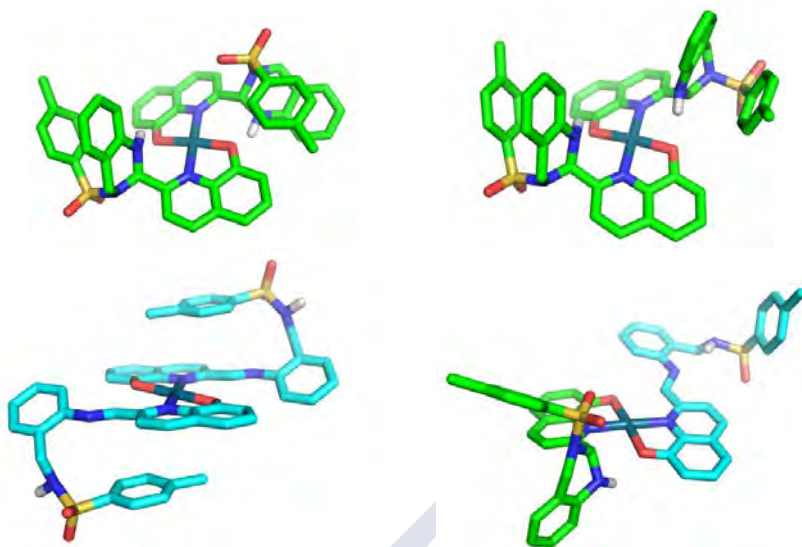


Fig. 3.111. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT/M06) de los isómeros (R,S) -Pd(HL¹_{TQ})₂ (arriba, izq.), (R,R) -Pd(HL¹_{TQ})₂ (arriba, der.), Pd(HL¹_{BS})₂ (abajo, izq.) y Pd(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}) (abajo, der.).

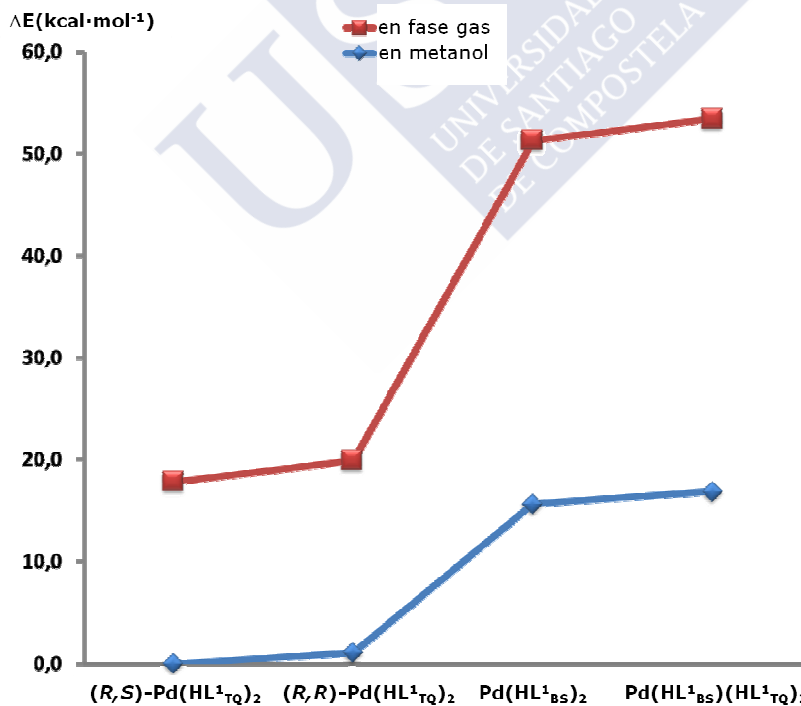


Fig. 3.112. Representación de la energía calculada, en fase gas y metanol, de los conformeros más estables de (R,S) -Pd(HL¹_{TQ})₂, (R,R) -Pd(HL¹_{TQ})₂, Pd(HL¹_{BS})₂ y Pd(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}).

El resultado de este estudio ha revelado que los estereoisómeros (R,S) -Pd(HL¹_{TQ})₂ y (R,R) -Pd(HL¹_{TQ})₂ son los más estables, con poca diferencia entre ellos (fig. 3.112), mientras que los isómeros Pd(HL¹_{BS})₂ y Pd(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}) son claramente menos estables, también con poca diferencia entre ellos. Aún cuando la secuencia de estabilidad relativa de los isómeros hallada en fase gas y en metanol es la misma, la diferencia energética (ΔE) entre (R,R) -Pd(HL¹_{TQ})₂ y Pd(HL¹_{BS})₂ se reduce notablemente empleando un modelo que tiene en cuenta el efecto del metanol usado como disolvente. La diferencia de energía libre de Gibbs (ΔG) entre el estereoisómero más estable (R,S) -Pd(HL¹_{TQ})₂ y el complejo experimentalmente obtenido Pd(HL¹_{BS})₂, es 7,2 kcal·mol⁻¹ (fig. 3.113). Esto constituye un indicio de que la apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina, como resultado de la coordinación al ión Pd²⁺, podría ser un proceso energéticamente desfavorable.

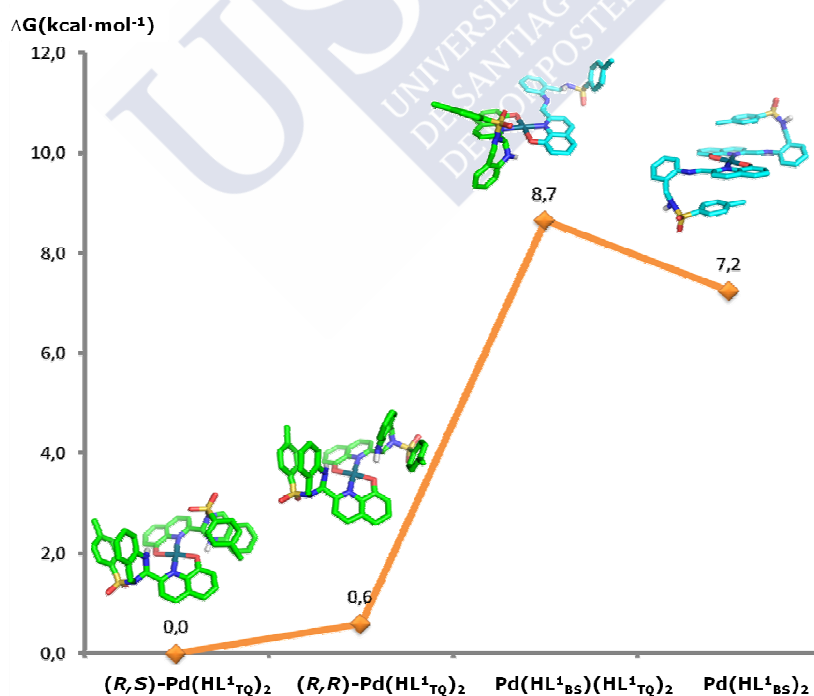


Fig. 3.113. Representación de ΔG (en metanol) de los conforméres más estables de (R,S) -Pd(HL¹_{TQ})₂, (R,R) -Pd(HL¹_{TQ})₂, Pd(HL¹_{BS})₂ y Pd(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}).

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

Cálculos DFT para $Zn(HL^1)_2$. El estudio ha comenzado con la realización de cálculos energéticos (ΔE), en fase gas y metanol, para $Zn(HL^{1_{BS}})_2$ y para los estereoisómeros (R,R) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$, (R,S) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$ y (S,S) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$, considerado únicamente los isómeros helicoidales Λ . En estas moléculas, representadas en la fig. 3.114, se ha considerando una geometría tetraédrica para el ión Zn^{2+} , lo que esta de acuerdo con la geometría de coordinación hallada en $Zn(HL^{1_{TQ}})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0,5H_2O$.

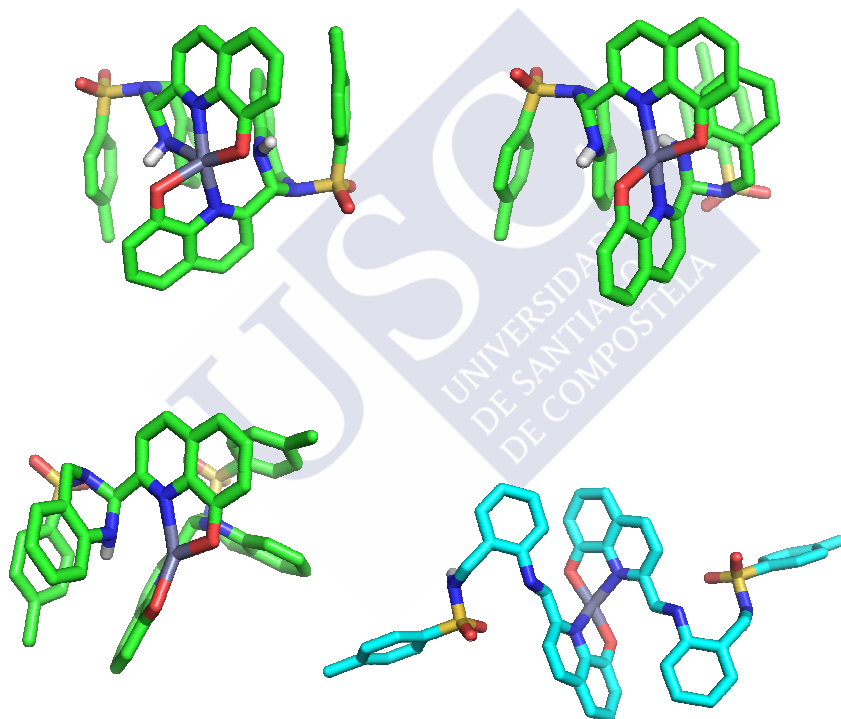


Fig. 3.114. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT/M06) de los isómeros (R,R) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$ (arriba, izq.), (R,S) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$ (arriba, der.), (S,S) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$ (abajo, izq.) y $Zn(HL^{1_{BS}})_2$ (abajo, der.).

El resultado de este estudio ha revelado que el estereoisómero más estable es (R,R) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$, seguido de (R,S) - $Zn(HL^{1_{TQ}})_2$, si bien la diferencia energética entre ambos es pequeña ($\Delta E=0,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) cuando se emplea un modelo que tiene en cuenta el efecto del

metanol usado como disolvente, aunque no tanto en fase gas (4 kcal·mol⁻¹). Los cálculos realizados, considerando el disolvente, han mostrado que el estereoisómero (*S,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂ es 5,8 kcal·mol⁻¹ (9,7 kcal·mol⁻¹ en fase gas) menos estable que (*R,R*)-Zn(HL¹_{TQ})₂. Finalmente, el isómero estructural Zn(HL¹_{BS})₂ ha resultado ser el menos estable de los considerados, con una diferencia energética de 18,1 kcal·mol⁻¹ en metanol (22,3 kcal·mol⁻¹ en fase gas). La fig. 3.115 muestra que, aún cuando la secuencia de estabilidad relativa de los isómeros, hallada en fase gas y en metanol, es la misma, la diferencia energética (ΔE) entre los isómeros considerados se reduce notablemente empleando un modelo que tiene en cuenta el efecto del metanol usado como disolvente.

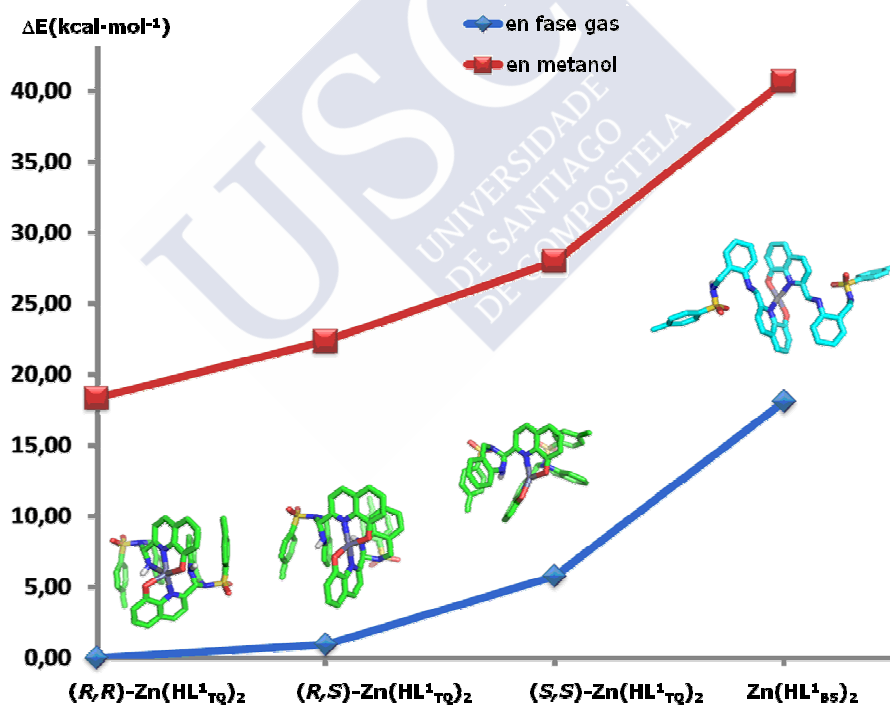


Fig. 3.115. Diferencia de energía (ΔE), calculada en fase gas y metanol, para los conformeros más estables de (*R,R*)-Zn(HL¹_{TQ})₂, (*R,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂, (*S,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂ y Zn(HL¹_{BS})₂, representados de izquierda a derecha.

Además, se ha calculado la diferencia de energía libre de Gibbs (ΔG) para los estereoisómeros (*R,R*)-Zn(HL¹_{TQ})₂, (*R,S*)-

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

$\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $(S,S)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, considerado únicamente sus isómeros helicoidales Λ , y para los isómeros estructurales $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ y $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ (fig. 3.116).

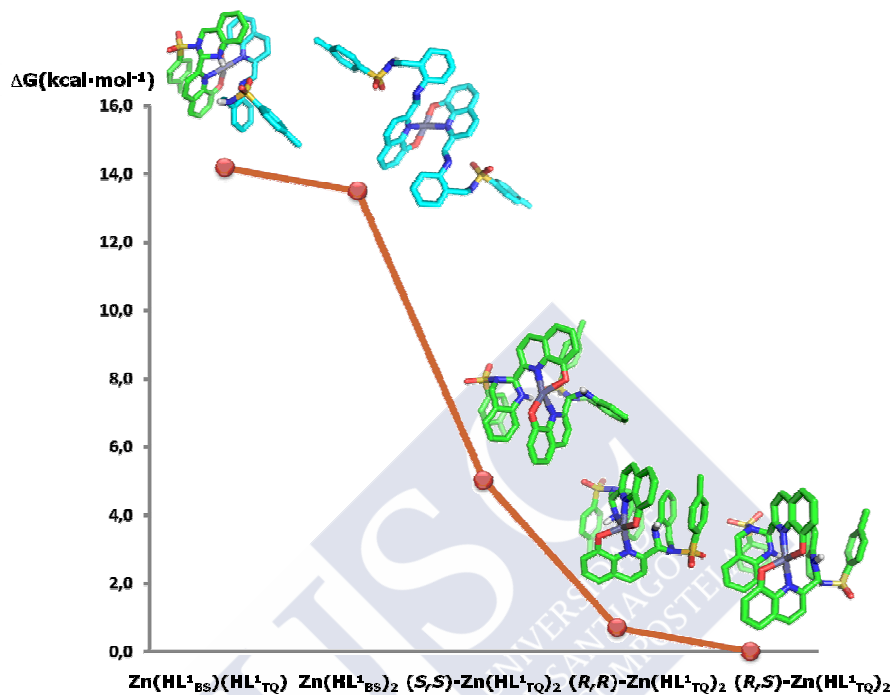


Fig. 3.116. Diferencia de energía libre de Gibbs (ΔG), calculada en metanol, para los conformeros más estables de Λ - $(R,S)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, Λ - $(R,R)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, Λ - $(S,S)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$.

La secuencia de estabilidad relativa de los isómeros en metanol, de acuerdo con el valor de ΔG , es muy semejante a la obtenida de acuerdo con el valor de ΔE . $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ y $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ son los isómeros menos estables de la serie, hallándose muy poca diferencia entre ellos. Por el contrario, los estereoisómeros $(R,S)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, $(R,R)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, y $(S,S)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ son los más estables. Así, la diferencia entre los valores de ΔG para el isómero cristalográficamente caracterizado $(S,S)\text{-Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y para $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ es próxima a $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto constituye un indicio de que la apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina, como resultado de la coordinación al ión Zn^{2+} , podría ser un proceso energéticamente

desfavorable. El isómero cristalográficamente caracterizado (*S,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂ es aproximadamente 4,8 kcal·mol⁻¹ menos estable que el isómero (*R,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂. Basado en lo anterior, y aunque hasta el momento el isómero (*R,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂ no ha cristalizado, es plausible su obtención en el producto de reacción.

La adecuación de los cálculos teóricos (DFT-M06) para estimar la conformación de menor energía en el estudio de estos sistemas es patente en la fig. 3.117, en la que es clara la coincidencia entre los parámetros geométricos encontrados y los estimados para el estereoisómero Λ-(*S,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂.

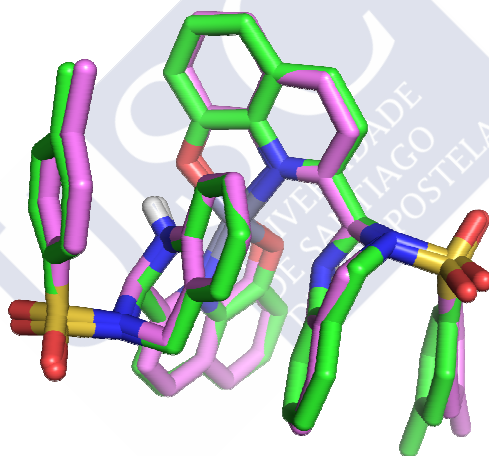


Fig. 3.117. Superposición de la estructura molecular de Λ-(*S,S*)-Zn(HL¹_{TQ})₂ calculada usando DFT/M06, en metanol (verde) y la experimentalmente obtenida mediante difracción de rayos-X (violeta).

Cálculos DFT para Ni(HL¹)₂. El estudio ha comenzado con la realización de cálculos energéticos (ΔE), en fase gas y metanol, para los isómeros estructurales Ni(HL¹_{BS})₂ y Ni(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}), y para los estereoisómeros (*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂, (*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ y (*S,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂. En estas moléculas, representadas en la fig. 3.118, se ha considerado una geometría octaédrica para el ión Ni²⁺, lo que está

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

de acuerdo con la geometría de coordinación hallada en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$

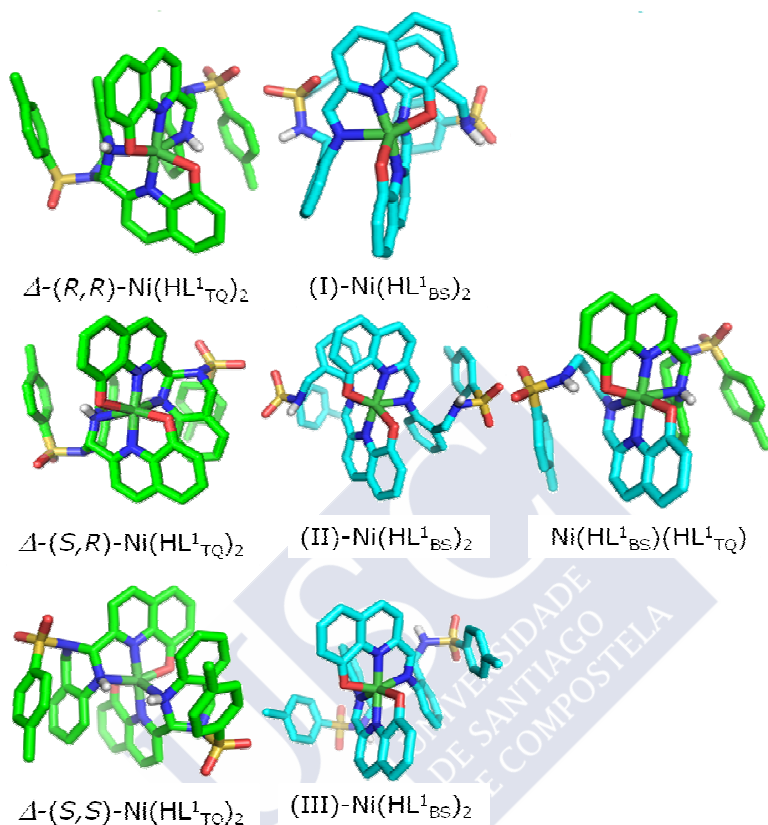


Fig. 3.118. Conformaciones de mínima energía (calculadas usando DFT/M06) de los isómeros $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ (I, II y III), $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$, $\Delta-(R,R)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, $\Delta-(R,S)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $\Delta-(S,S)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$.

El resultado de este estudio ha revelado que los estereoisómeros $(R,S)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $(S,S)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ son los más estables, con muy poca diferencia entre ellos ($\Delta E=0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) cuando se emplea un modelo que tiene en cuenta el efecto del metanol usado como disolvente, aunque no tanto en fase gas ($1,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Los cálculos realizados, considerando el disolvente, han mostrado que el estereoisómero $(R,R)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ es $4,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($10,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en fase gas) menos estable que $(R,S)\text{-Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. Los conformeros considerados de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ (I, II y III) han resultado ser

los menos estables, con diferencias energéticas en el intervalo 21,7-25,5 kcal·mol⁻¹ en metanol (26,9-31,7 kcal·mol⁻¹ en fase gas). El isómero estructural Ni(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}) es 12,4 kcal·mol⁻¹ (9,7 kcal·mol⁻¹ en fase gas) menos estable que (R,S)-Ni(HL¹_{TQ})₂.

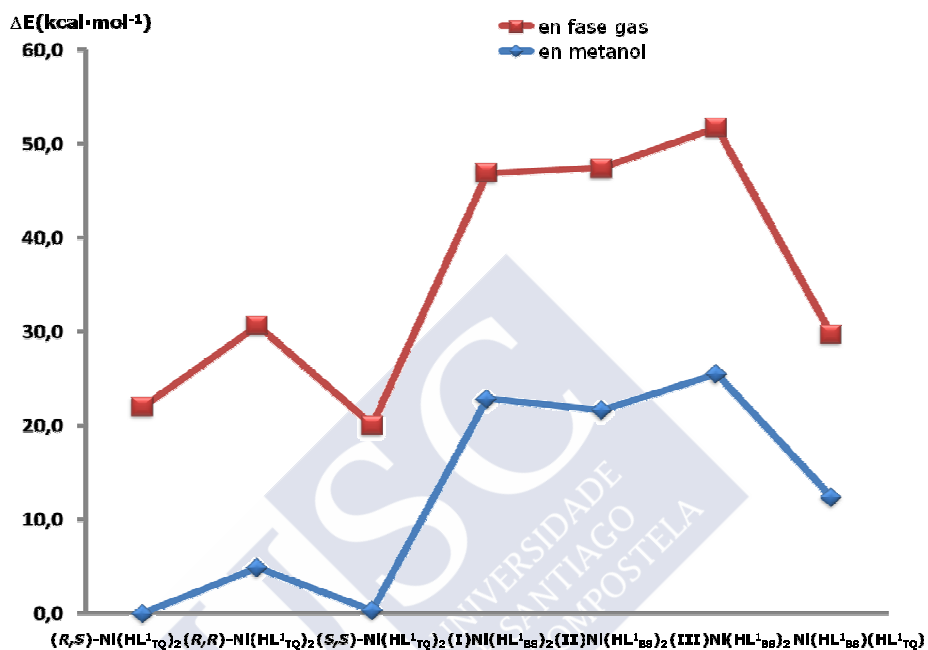


Fig. 3.119. Representación de la energía calculada, en fase gas y metanol, de los conformeros más estables de Ni(HL¹_{BS})₂ (I, II y III), Ni(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}), Δ-(R,R)-Ni(HL¹_{TQ})₂, Λ-(R,S)-Ni(HL¹_{TQ})₂ y Δ-(S,S)-Ni(HL¹_{TQ})₂.

La fig. 3.119 muestra que, aún cuando la secuencia de estabilidad relativa de los isómeros, hallada en fase gas y en metanol, es la misma, la diferencia energética (ΔE) entre los isómeros considerados se reduce notablemente empleando un modelo que tiene en cuenta el efecto del metanol usado como disolvente.

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

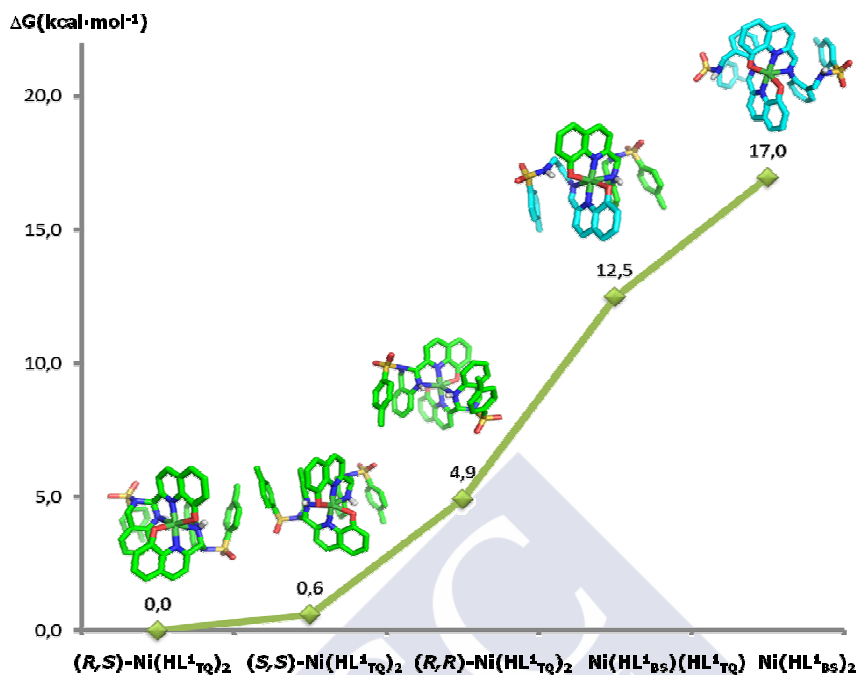


Fig. 3.120. Representación de ΔG (en metanol) de los conformeros más estables de Ni(HL¹_{BS})₂ (I, II y III), Ni(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}), Δ -(*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂, Λ -(*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ y Δ -(*S,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂.

Además, se ha calculado la diferencia de energía libre de Gibbs (ΔG) para los estereoisómeros Δ -(*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂, Λ -(*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ y Δ -(*S,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂, y para los isómeros estructurales Ni(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}) y Ni(HL¹_{BS})₂ (fig. 3.120). La secuencia de estabilidad relativa de los isómeros en metanol, de acuerdo con el valor de ΔG , coincide con la obtenida de acuerdo con el valor de ΔE . Ni(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}) y Ni(HL¹_{BS})₂ son los isómeros menos estables de la serie. Por el contrario, los estereoisómeros (*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂, (*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂, y (*S,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ son los más estables, hallándose que la diferencia entre los valores de ΔG para los isómeros cristalográficamente caracterizados Λ -(*S,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ y para Λ -(*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ es tan solo 0,6 kcal·mol⁻¹. El isómero Δ -(*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ es aproximadamente 4,9 kcal·mol⁻¹ menos estable que el isómero Λ -(*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂. Basado en lo anterior, y aunque hasta el

momento el isómero Δ -(*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ no ha cristalizado, es plausible su obtención en el producto de reacción. La diferencia entre los valores de ΔG para estos isómero cristalográficamente caracterizados y para Ni(HL¹_{BS})₂ es próxima a 17 kcal·mol⁻¹. Esto constituye un indicio de que la apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina, como resultado de la coordinación al ión Ni²⁺, podría ser un proceso energéticamente desfavorable.

La adecuación de los cálculos teóricos (DFT-M06) para estimar la conformación de menor energía en el estudio de estos sistemas es patente en la fig. 3.121, en la que es clara la coincidencia entre los parámetros geométricos encontrados y los estimados para los estereoisómeros Δ -(*S,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ y Λ -(*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂.

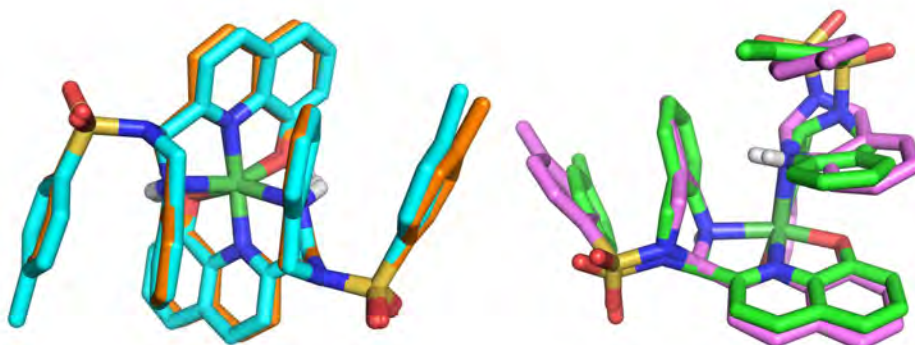


Fig. 3.121. Superposiciones de las estructuras moleculares de Δ -(*R,R*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ (izq.) y Λ -(*R,S*)-Ni(HL¹_{TQ})₂ (der.), calculadas usando DFT/M06, en metanol (azul y verde) y la obtenida mediante difracción de rayos-X (naranja y violeta).

Mecanismo para la formación de Pd(HL¹_{BS})₂ y Ni(HL¹_{TQ})₂. Acorde con la información proporcionada por los seguimientos espectroscópicos de los sistemas de reacción Pd²⁺/H₂L¹ y Ni²⁺/H₂L¹, la formación de Pd(HL¹_{BS})₂ y Ni(HL¹_{TQ})₂ ocurre vía Pd(L¹_{BS}) y Ni(L¹_{BS}), respectivamente, aunque podrían existir rutas alternativas dictadas por las condiciones de reacción (fig. 3.122). En este mecanismo se propone la participación de dos tipos complejos no hallados experimentalmente M(OAc)(HL¹) y M(HL¹_{BS})(HL¹_{TQ}), el primero se

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

obtendría en una etapa previa a $M(L^1_{BS})$ y el segundo en una etapa posterior. La etapa clave del proceso involucraría a los complejos mixtos $Pd(HL^1_{BS})(HL^1_{TQ})$ y $Ni(HL^1_{BS})(HL^1_{TQ})$, los cuales podrían sufrir la apertura del anillo formándose $Pd(HL^1_{BS})_2$ o una reacción intramolecular de cierre del anillo obteniéndose $Ni(HL^1_{TQ})_2$.

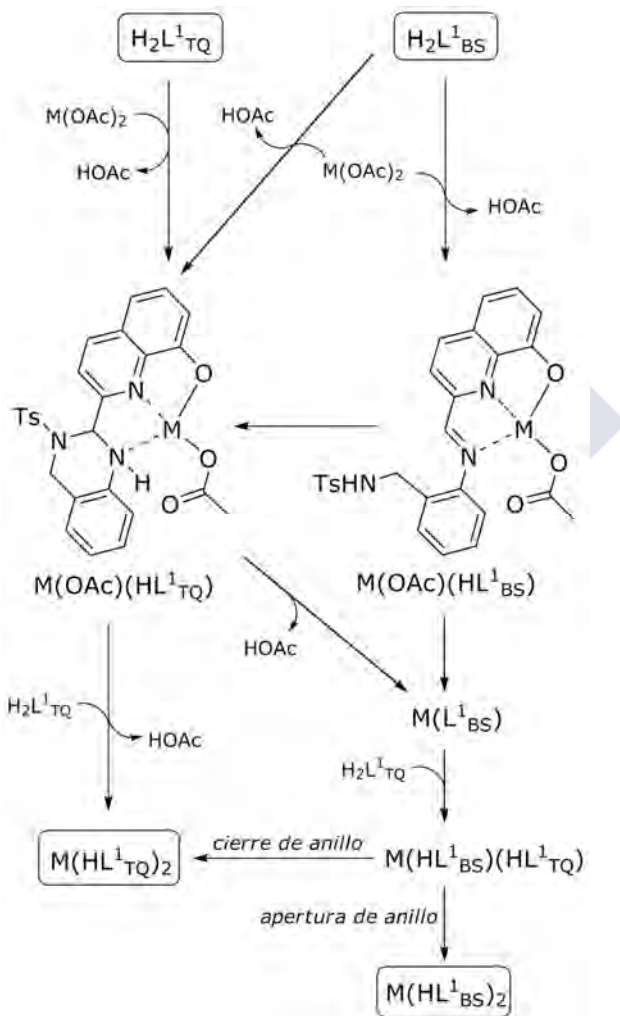


Fig. 3.122. Mecanismo propuesto para la formación de $Pd(HL^1_{BS})_2$ y $Ni(HL^1_{TQ})_2$.

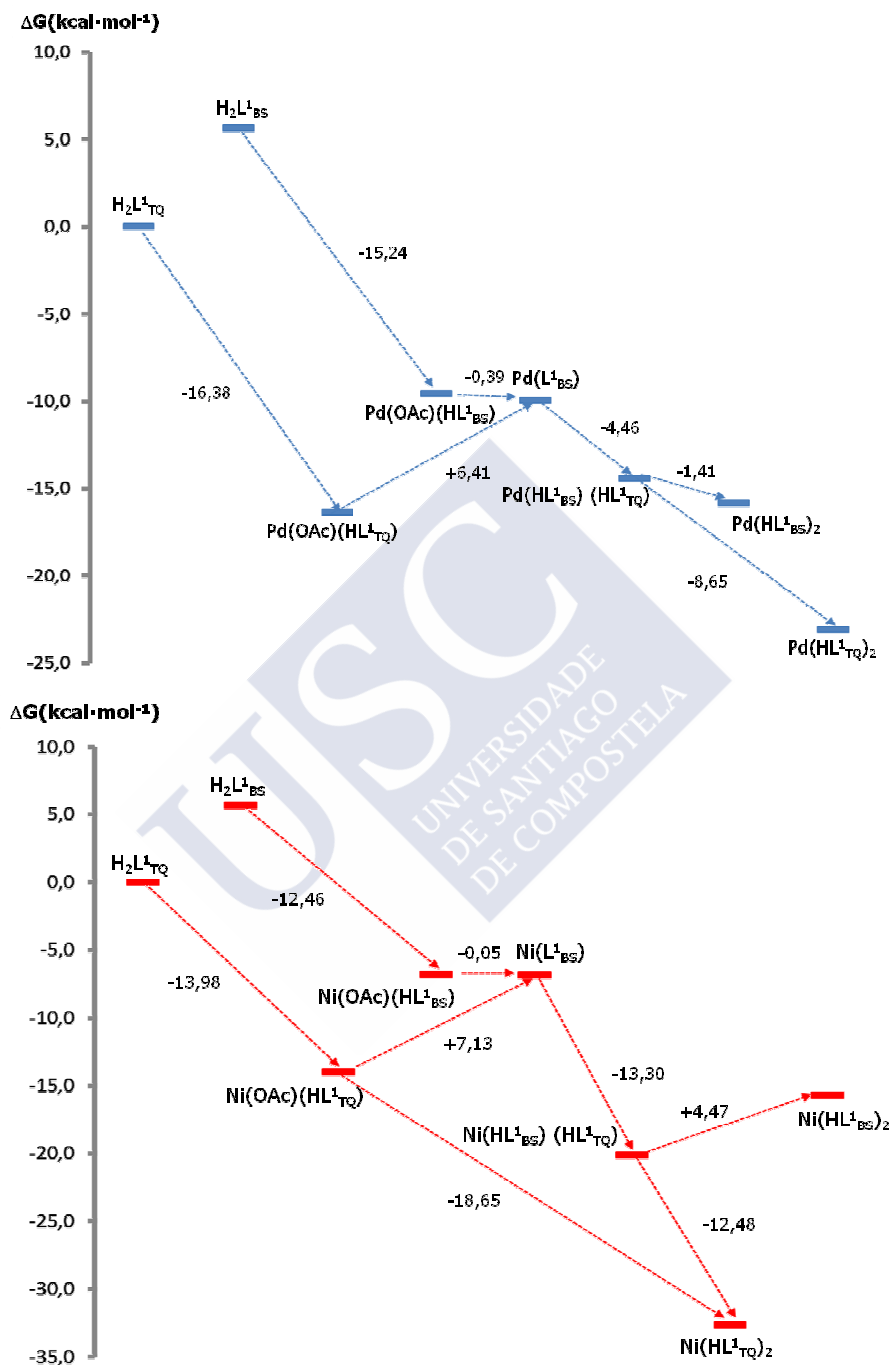


Fig. 3.123. Perfiles energéticos (ΔG) para la formación de Pd(HL¹_{BS})₂ (arriba) y Ni(HL¹_{TQ})₂ (abajo).

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

Los valores de ΔG para cada una de las etapas propuestas del mecanismo de formación de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ se han reflejado en la fig. 3.123. La primera etapa, muy favorable energéticamente, supondría el rápido intercambio de uno de los ligandos acetato por $(\text{HL}^1_{\text{BS}})^-$ o $(\text{HL}^1_{\text{TQ}})^-$, en la sal metálica de partida $\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose así los complejos $\text{M}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{BS}})$ o $\text{M}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$, respectivamente (fig. 3.122). La conversión de $\text{M}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{BS}})$ en $\text{M}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ sería el resultado de la coordinación al ión metálico del átomo de *N* sulfonamídico libre de $(\text{HL}^1_{\text{BS}})^-$, lo que liberaría HOAc . La conversión de $\text{M}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $\text{M}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, supondría una reacción de apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina, que podría iniciarse con la interacción del átomo de H del grupo aminal con el grupo acetato (fig. 3.124).

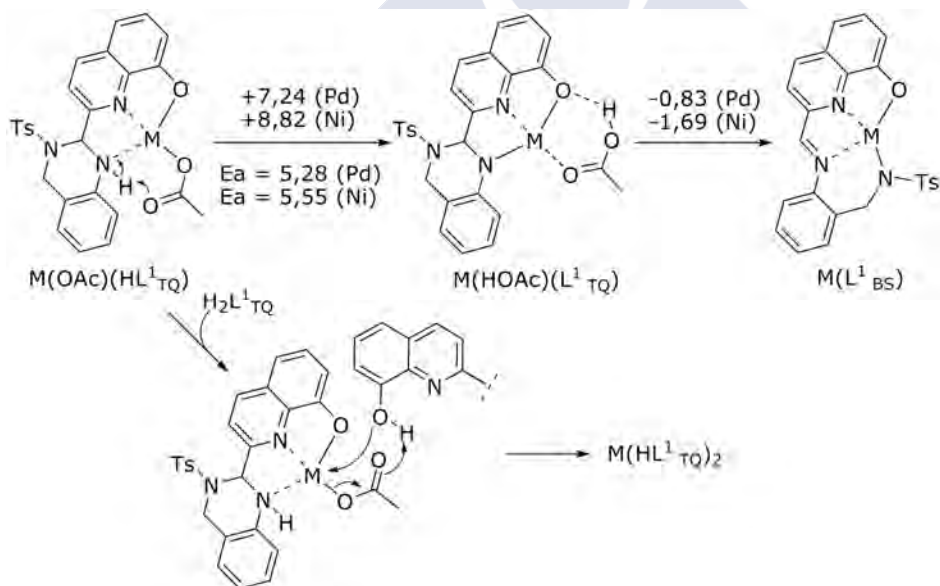


Fig. 3.124. Mecanismo propuesto para la conversión de $\text{M}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $\text{M}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ y $\text{M}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ en el que se ha indicado ΔG ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para cada etapa estudiada.

En los complejos del tipo $\text{M}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$, la coordinación del ligando acetato al ión metálico a través de uno de los átomos de O sitúa al grupo carbonilo con una orientación adecuada para la

extracción intramolecular de un protón dando lugar a una especie intermedia del tipo $M(\text{HOAc})(L^1_{\text{TQ}})$. La fig. 3.125 muestra los estados de transición calculados para la etapa de extracción del protón. La energía de activación calculada para la conversión de $M(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $M(\text{HOAc})(L^1_{\text{TQ}})$ es $5,28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando $M=\text{Pd}^{+2}$ y $5,55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando $M=\text{Ni}^{+2}$. Por esto, el coste energético de la conversión de $M(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $M(L^1_{\text{BS}})$ corresponde principalmente a la extracción de este protón (fig. 3.124).

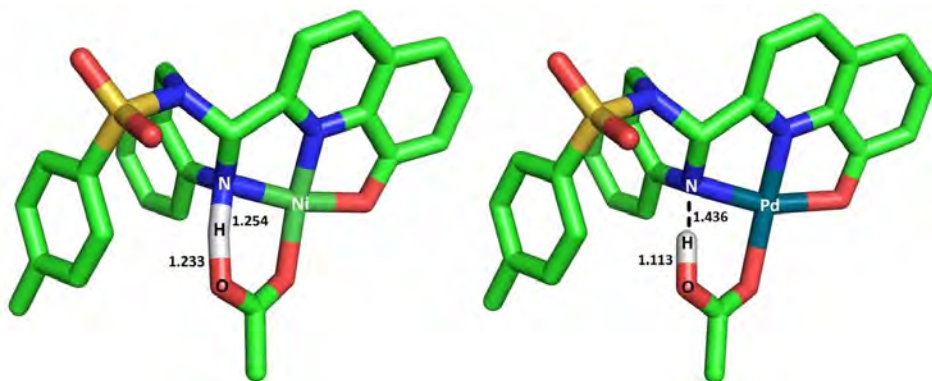


Fig. 3.125. Estados de transición para la etapa de conversión de $M(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $M(\text{HOAc})(L^1_{\text{TQ}})$.

La siguiente etapa consistiría en la apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina y la liberación de HOAc. Sin embargo, los elevados costes energéticos de la disociación de HOAcO en $M(\text{HOAc})(L^1_{\text{TQ}})$ ($10,85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando $M=\text{Pd}$ y $15,55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando $M=\text{Ni}$) apuntan hacia un mecanismo asociativo. Los intentos del cálculo de la energía de activación para la reacción de apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina y liberación de HOAc han resultado infructuosos porque los complejos $M(\text{HOAc})(L^1_{\text{TQ}})$ rápidamente evolucionan hacia $M(L^1_{\text{BS}})$, lo cual es coherente con energías de activación muy bajas.

En la siguiente etapa, la coordinación de $M(L^1_{\text{BS}})$ con $\text{H}_2L^1_{\text{TQ}}$ existente en la disolución daría lugar a los complejos mixtos

3.9. Estudio teórico de isómeros constitucionales y ópticos

$M(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$. El examen de las conformaciones estructurales energéticamente más estables de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ y $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ (fig. 3.126), sugiere que las diferencias coordinativas halladas podrían ser la clave para explicar la evolución de estos complejos intermedios hacia $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ y $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$, respectivamente. La fig. 3.126 (izq.) muestra que en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ el N imínico está coordinado al ión Ni^{+2} , por lo que el C imínico se halla activado. Además, la orientación del N sulfonamídico, que se halla a 3,0 Å del átomo de C imínico es adecuada para realizar una adición nucleofílica intramolecular que conduce al cierre del anillo. Esta interpretación se apoya en que la conversión de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ es energéticamente favorable ($\Delta G = -12,48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

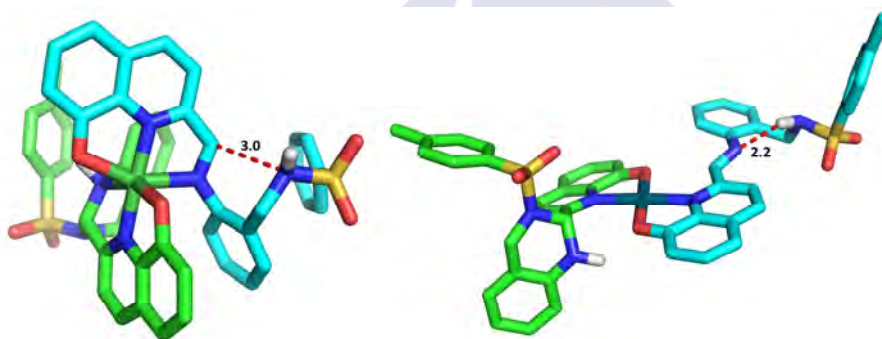


Fig. 3.126. Estructuras de los conformeros más estables de los complejos mixtos $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ (izquierda) y $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ (derecha), indicando algunas distancias relevantes.

La fig. 3.126 (der.) muestra que en $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ el N imínico no está coordinado al ión Pd^{+2} , por lo que el átomo de C imínico no se halla activado, haciéndolo inadecuado para una adición nucleofílica. Además, al existir un enlace intramolecular $\text{N-H}\cdots\text{N}$ (2,2 Å), el par electrónico libre del átomo de N sulfonamídico está rotado 180° en relación con el átomo de C imínico, por lo que su orientación sería también inadecuada para la adición nucleofílica. Con esto en mente, aún siendo energéticamente favorable la conversión de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, la energía de activación para este

proceso ha de ser elevada. Todos los intentos encaminados a hallar el estado de transición con el par electrónico libre del N sulfonamídico próximo al ión Pd^{2+} resultaron infructuosos, presumiblemente debido a un impedimento estérico.

Habida cuenta de que, en las condiciones usadas, la reacción entre $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ y Pd^{2+} siempre transcurre vía $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, pero no existe evidencia alguna de $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ camino de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ cuando se emplea una relación molar 2:1, se ha de considerar un camino alternativo para la conversión de $\text{Ni}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ en $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. Esta ruta supondría el desplazamiento del ligando acetato en $\text{Ni}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ por $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ (fig. 3.124), que podría iniciarse con la extracción del átomo de H fenólico en $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ por el ligando acetato de $\text{Ni}(\text{OAc})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$.

3.10 Estudio de las propiedades fotoquímicas

La espectrometría UV-Vis nos ha permitido observar no sólo las bandas de absorción más características de los complejos, sino también las λ_{exc} más adecuadas para el estudio de emisión de fluorescencia. El seguimiento espectroscópico de algunas de las reacciones de formación de complejos ha servido para determinar el final de las mismas. A continuación se detalla el estudio de las propiedades fotoquímicas de $(\text{NH}_4)[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{L}^2_{\text{BS}})$, $\text{Zn}(\text{L}^2_{\text{BS}}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{MeOH}$.

Espectros de absorción y emisión de $(\text{NH}_4)[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. En el espectro de absorción de $(\text{NH}_4)[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, la banda de más característica se halla a aproximadamente 437 nm (fig. 3.127). Esta banda, por estar ausente en el espectro del ligando de partida $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$, ha sido asociada con transferencia de carga metal-ligando (MLCT).

3.10. Estudio de las propiedades fotoquímicas

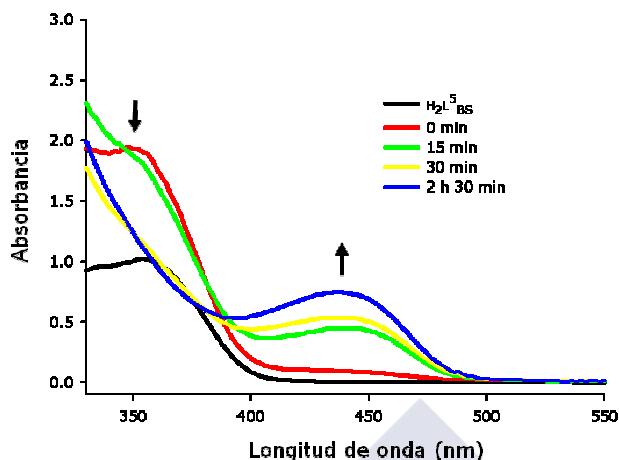


Fig. 3.127. Seguimiento mediante espectrometría UV-Vis de la reacción (en metanol) entre Pd^{2+} y $H_2L^5_{BS}$ en relación molar 1:1. El espectro de $H_2L^5_{BS}$ se ha incluido como referente.

El seguimiento de la reacción que tiene lugar, a temperatura de reflujo, entre Pd^{2+} y $H_2L^5_{BS}$ en relación molar 1:1, muestra que desde el momento en que se ha producido la mezcla empieza a observarse la banda con $\lambda_{max}=437$ nm, siendo notable su absorbancia después de 30 min. de reacción. Transcurridas 2 h 30 min de reacción la absorbancia de la banda con $\lambda_{max}=437$ nm ha seguido aumentado, mientras que la absorbancia de la banda característica de $H_2L^5_{BS}$ (con $\lambda_{max}=352$ nm) ha acabado por desaparecer, lo que indica el final de la reacción.

El estudio de una disolución de $(NH_4)[Pd(L^5_{BS})]\cdot H_2O$ en acetonitrilo puso de manifiesto la ausencia de emisión de fluorescencia. Esto ha revelado que $(NH_4)[Pd(L^5_{BS})]\cdot H_2O$, al igual que la mayoría de los complejos de paladio sufre, a temperatura ambiente, un problema inherente que impide una emisión de fluorescencia apreciable.^{199,200}

Espectros de absorción y emisión de $Cd(L^2_{BS})$. El espectro de absorción de $Cd(L^2_{BS})$ (fig. 3.128, izq.), se caracteriza por

presentar tres bandas intensas, con origen en tránsitos electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando, a aproximadamente 236, 268 y 337 nm. La coordinación de $(L^2_{BS})^{2-}$ al ión Cd^{2+} origina tan solo un leve desplazamiento hacia λ mayores de sus bandas de absorción. El mayor desplazamiento se observa en la banda que en el espectro de $H_2L^2_{BS}$ aparece a 205 nm, mientras que en $Cd(L^2_{BS})$ se observa como un hombro a aproximadamente 216 nm.

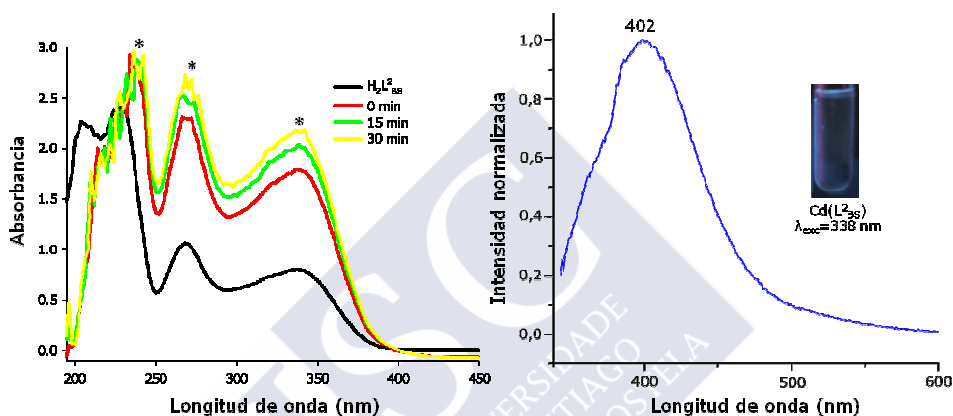


Fig. 3.128. Espectros de absorción (izq.) y emisión (der.) de $Cd(L^2_{BS})$ en MeCN, 10^{-4} M. Espectro de emisión ($\lambda_{max}=402$ nm) obtenido empleando $\lambda_{exc}=338$ nm.

$Cd(L^2_{BS})$, excitado con $\lambda_{exc}=338$ nm, muestra un máximo de emisión de fluorescencia a 402 nm (fig 3.128, der.), aunque su rendimiento cuántico es muy bajo ($<0,001$). Habida cuenta de que los iones metálicos d^{10} son incapaces de participar en transferencias de carga metal-ligando de baja energía, o en transiciones centradas en el metal, la emisión ha de proceder de un estado excitado centrado en el ligando.^{201,202}

Espectro de absorción y emisión de $Zn(L^2_{BS}) \cdot H_2O$. El espectro de absorción de $Zn(L^2_{BS}) \cdot 2H_2O$ (fig. 3.129, izq.), se caracteriza por presentar tres bandas intensas, con origen en tránsitos electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando, a aproximadamente 236, 272, 341 nm. La coordinación de $(L^2_{BS})^{2-}$ al ión Zn^{2+} origina tan solo un leve

3.10. Estudio de las propiedades fotoquímicas

desplazamiento hacia λ mayores de sus bandas de absorción (204, 228, 268 y 338 nm). El mayor desplazamiento se observa en la banda que en el espectro de $H_2L^2_{BS}$ aparece a 204 nm, mientras que en $Zn(L^2_{BS})\cdot 2H_2O$ se observa como un hombro a 219 nm. Además se observa la aparición de una nueva banda, también en forma de hombro a aproximadamente 390 nm.

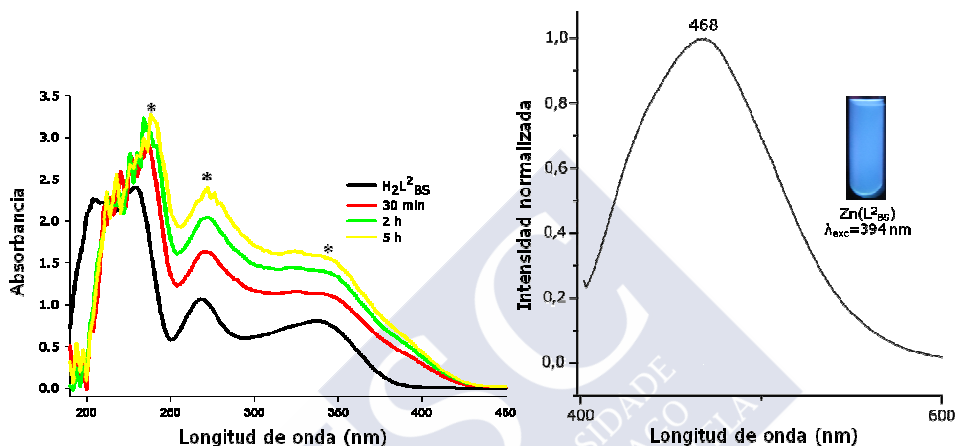


Fig. 3.129. Espectros de absorción (izq.) y emisión (der.) de $Zn(L^2_{BS})\cdot 2H_2O$ en MeCN, 10^{-4} M. Espectro de emisión ($\lambda_{max}=468$ nm) obtenido empleando $\lambda_{exc}=394$ nm.

El espectro de emisión de $Zn(L^2_{BS})\cdot 2H_2O$, excitado con $\lambda_{exc}=394$ nm, muestra un máximo de emisión de fluorescencia a 478 nm (fig 3.129, der.) con un rendimiento cuántico de 0,053. Habida cuenta de que los iones metálicos d^{10} son incapaces de participar en transferencias de carga de baja energía, o en transiciones centradas en el metal, la emisión fluorescente podría estar predominantemente causada por un estado excitado centrado en el ligando, mas que en un estado de transferencia de carga metal-ligando.^{201,202} Es destacable que, si bien $Zn(L^2_{BS})\cdot 2H_2O$ es una especie emisiva, $H_2L^2_{BS}$ libre no lo es, por lo que su unión al ión Zn^{2+} trae como consecuencia un aumento de la emisión fluorescente, conocido como efecto CHEF (Chelation Enhancement of the fluorescence).

Espectros de absorción y emisión de $Zn_2(L^{1_{BS}})_2 \cdot 2MeOH$. La espectrometría UV-Vis ha permitido la observación de las bandas de absorción más características de $Zn_2(L^{1_{BS}})_2 \cdot 2MeOH$ (fig. 3.130, izq.). En la figura se observa la presencia de seis bandas a 204, 210, 245, 270, 338 y 398 nm, que en el espectro del ligando libre se encuentran a 205, 247, 298 y 340 nm. Así, la coordinación de $(L^{1_{BS}})^{2-}$ al ión Zn^{2+} origina tan solo un leve desplazamiento hacia λ mayores de las bandas de absorción que tienen origen en tránsitos electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando. Además, se observa la aparición de una nueva banda, a 398 nm, que ha sido asociado con transferencia de carga metal-ligando (MLCT).

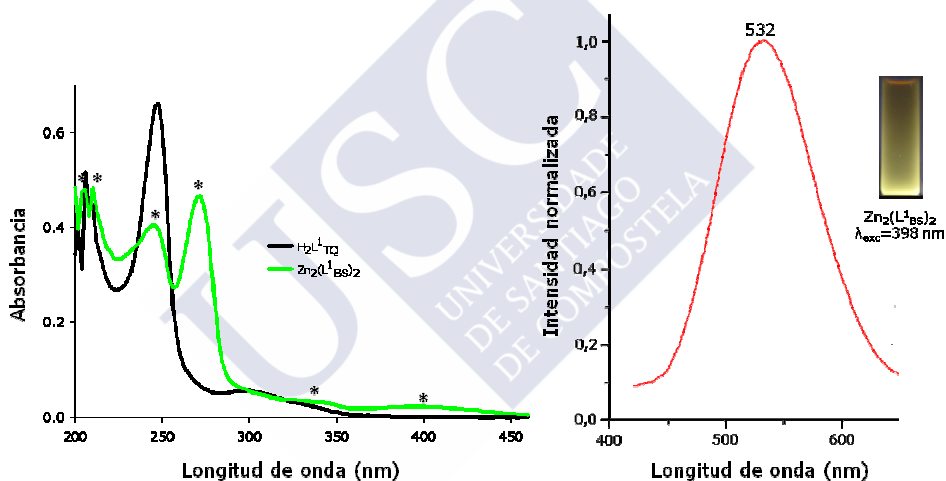


Fig. 3.130. Espectros de absorción (izq.) y emisión (der.) de $Zn_2(L^{1_{BS}})_2 \cdot 2MeOH$ en MeCN, 10^{-4} M. Espectro de emisión ($\lambda_{m\acute{a}x}=532$ nm) obtenido empleando $\lambda_{exc} = 398$ nm.

El espectro de emisión de $Zn_2(L^{1_{BS}})_2 \cdot 2MeOH$, excitado con $\lambda_{exc} = 398$ nm, muestra un máximo de emisión de fluorescencia a 532 nm (fig 3.130, der.) con un rendimiento cuántico de 0,054. Esta emisión fluorescente podría estar predominantemente causada por un estado excitado centrado en el ligando, puesto que los iones metálicos d^{10} son incapaces de participar en transferencias de carga metal-ligando de baja energía, o en transiciones centradas en el metal.^{201,202}

3.11 Estudio de procesos oxidativos

La investigación de reacciones de disoluciones metanólicas de H_2L^1 en presencia de Cu^{2+} , Co^{2+} y Pd^{2+} reveló la sensibilidad del metanol y de las formas tautoméricas de ligando $H_2L^1_{TQ}$ y $H_2L^1_{BS}$, a la oxidación aeróbica mediada por los citados iones metálicos.

3.11.1 Oxidación aeróbica de H_2L^1 mediada por Cu^{2+}

La resolución de la estructura molecular de $[Cu_2(L^1_A)(L^1_Q)(MeOH)] \cdot 2MeOH$ reveló la sensibilidad del ligando H_2L^1 , tanto en forma de base de Schiff como de tetrahydroquinazolina, a la oxidación aeróbica mediada por el ión Cu^{2+} .¹⁵⁴

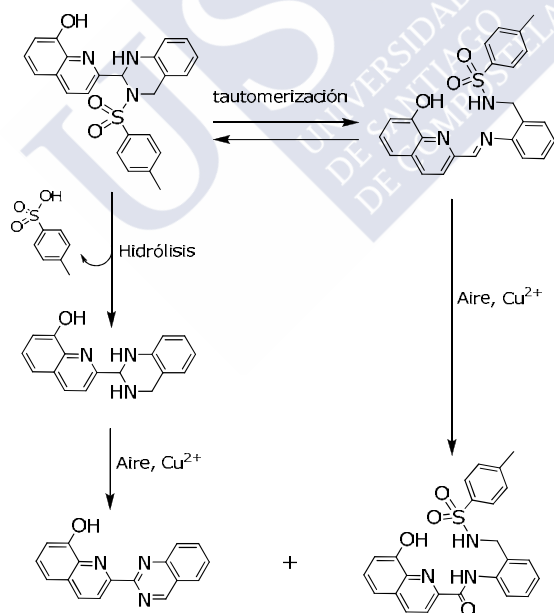


Fig. 3.131. Oxidación aeróbica de H_2L^1 .

La oxidación de $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$ (fig. 3.131) conduce a la formación de dos nuevos derivados del ligando, uno amídico ($H_3L^1_A$) y

otro quinazolinico (HL^1_Q), los cuales se hallan totalmente desprotonados en $[Cu_2(L^1_A)(L^1_Q)(MeOH)] \cdot 2MeOH$. La identificación, mediante RMN de 1H , de ácido *p*-toluensulfónico (*p*-TsOH) en las aguas madres de $[Cu_2(L^1_A)(L^1_Q)(MeOH)] \cdot 2MeOH$ y $Cu_2(L^1_{BS})_2$ constituye una evidencia experimental de que se ha producido la hidrólisis o metanólisis de un grupo sulfonamida. Esto conduce a la formación de una tetrahydroquinazolina 2-sustituida, que mediante oxidación aeróbica mediada por Cu^{2+} da lugar a la quinazolina correspondiente HL^1_Q .

La oxidación de 1,2,3,4-tetrahydroquinazolininas a quinazolina^{203,204} es un tema que ha sido objeto de investigación en los últimos años, hallándose muchos alcaloides basados en quinazolininas con actividad anticonvulsionante, antibacteriana, antidiabética y anticancerígena.²⁰⁵⁻²⁰⁹

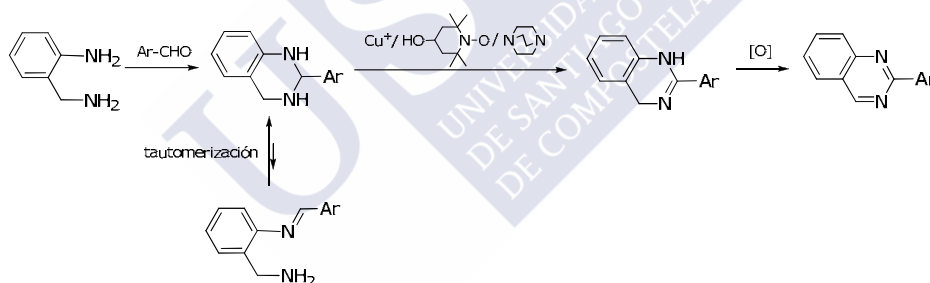


Fig. 3.132. Ruta para la síntesis de 2-arylquinazolinas.

En la actualidad se conocen un considerable número de métodos para la síntesis de quinazolininas sustituidas,^{204,210-213} entre los que destaca por su sencillez y eficacia el recientemente descrito por B. Han y col.²⁰⁴ Este procedimiento emplea como reactivos 2-aminobencilaminas y arilaldehídos en presencia de Cu^+ /DABCO/4-HO-TEMPO, como sistema catalítico. Las 2-arylquinazolinas se obtienen directamente como resultado de la oxidación aeróbica de las 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolininas formadas en la condensación de 2-aminobencilaminas y arilaldehídos (fig. 3.132).

3.11. Estudio de procesos oxidativos

La investigación realizada por B. Han y col.²⁰⁴ mostró que el proceso oxidativo también ocurre usando Cu^{2+} en lugar de Cu^+ . Experimentos de control revelaron que la presencia de 4-HO-TEMPO es útil para mejorar el rendimiento, pero no es esencial para lograr la oxidación aeróbica. En el presente estudio, se aporta una evidencia experimental, obtenida mediante difracción de rayos-X de monocristal, de que la reacción de oxidación de la tetrahidroquinazolina ocurre incluso cuando en la disolución únicamente está presente Cu^{2+} , esto es, sin el uso de promotores de la oxidación como DABCO/4-HO-TEMPO.

El ligando amídico $\text{H}_3\text{L}^1_{\text{A}}$, además de hallarse coordinado al metal en el complejo cristalizado $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{MeOH}$, se ha encontrado libre en las aguas madres de $\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$. La purificación del bruto de reacción, mediante cromatografía en columna (gel de sílice) empleando éter dietílico:hexano (3:1) como eluyente, ha permitido la separación de $\text{H}_3\text{L}^1_{\text{A}}$ y su caracterización espectroscópica. La fig. 3.133 muestra las señales más características halladas en el espectro de RMN de ^1H de $\text{H}_3\text{L}^1_{\text{A}}$.

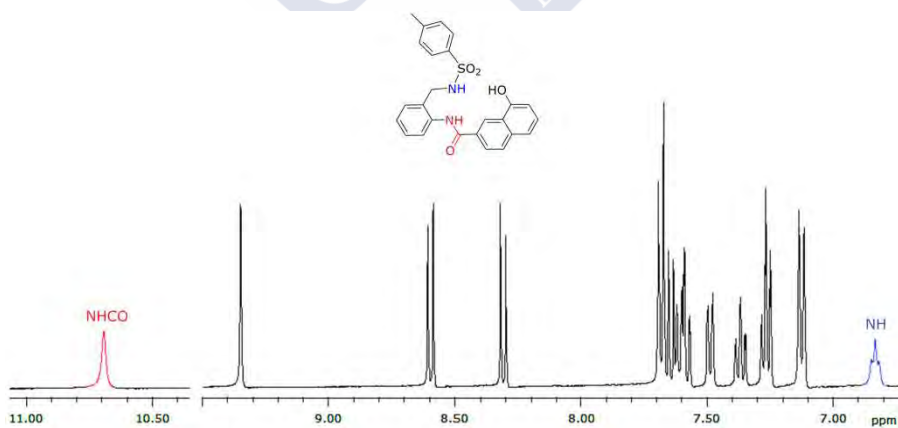


Fig. 3.133. Vista parcial del espectro de RMN de ^1H de $\text{H}_3\text{L}^1_{\text{A}}$ en acetona- d_6 .

Habida cuenta de que los reactivos de partida de $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{MeOH}$ han sido únicamente $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ y

$H_2L^1_{TQ}$ (pudiendo éste experimentar equilibrio tautomérico), $H_3L^1_A$ ha de proceder bien de la tetrahydroquinazolina, o bien de la base de Schiff. En la bibliografía consultada se han descrito varios métodos para la síntesis de amidas,^{214,215} pero ninguno de ellos usa 1,2,3,4-tetrahydroquinazolinas como precursores y pocos de ellos emplean bases de Schiff. Entre estos últimos métodos, hay dos que destacan por su simplicidad.^{214,215} Ghaffarzadeh y col.²¹⁴ han descrito un método que emplea un agente reductor basado en silicio, Et_3SiH , en presencia de zinc (en polvo) para lograr la formación de amidas a partir de bases de Schiff. En cambio el método descrito por Rhee y col.²¹⁵ usa $BF_3 \cdot OEt_2$ combinado con un fuerte agente oxidante, ácido 3-cloroperoxibenzoico, para lograr el mismo objetivo. El presente estudio muestra que, mediante oxidación aeróbica, mediada por Cu^{2+} , también es posible la formación de una amida a partir de una base de Schiff (fig. 3.131).

3.11.2 Oxidación aeróbica de metanol mediada por Cu^{2+} , Co^{2+} y Pd^{2+}

La oxidación aeróbica de metanol a formaldehído mediada por Cu^{2+} , Co^{2+} y Pd^{2+} , en presencia de $H_2L^1_{BS}$, ha sido evidenciada mediante RMN de 1H .

Esta técnica ha permitido detectar la presencia de 3-tosil-1,2,3,4-tetrahydroquinazolina HL_{TQ} en los brutos de reacción de $Cu_2(L^1_{BS})_2$, $Co_2(L^1_{BS})_2$ y $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$. La tetrahydroquinazolina HL_{TQ} fue purificada, mediante cromatografía en columna (gel de sílice) empleando éter dietílico:hexano (1:1) como eluyente, y caracterizada espectroscópicamente. La fig. 3.134 muestra el espectro de RMN de 1H de HL_{TQ} .

3.11. Estudio de procesos oxidativos

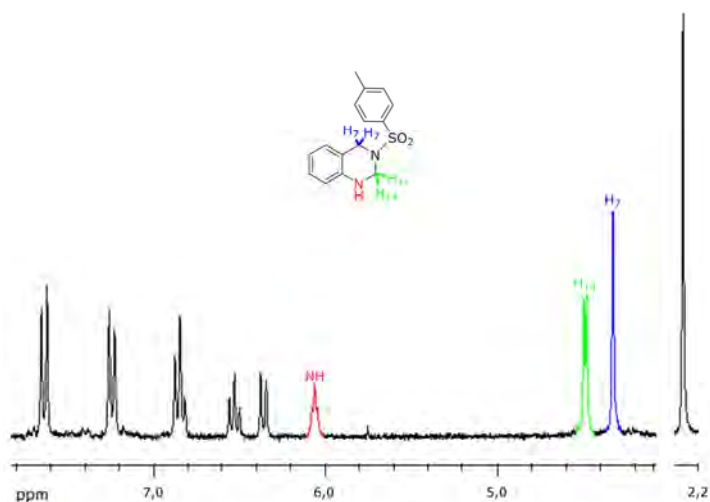


Fig. 3.134. Espectro de RMN de ^1H de HL_{TQ} (en $\text{dmsO}-d_6$).

La tetrahidroquinazolina HL_{TQ} es el resultado de la reacción entre el formaldehído, generado en la oxidación aeróbica de metanol, y la 2-tosilaminometilanilina, procedente de la hidrólisis del grupo imino de $(\text{L}^1_{\text{BS}})^{2-}$ en $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*vide infra*). La acidez del medio de reacción ($\text{pH}=5,5$) favorecerá la adición nucleofílica de una molécula de 2-tosilaminometilanilina al átomo de C del formaldehído. Así, el compuesto 2-tosilaminometilanilina actúa como nucleófilo revelador de la formación de HCHO en las anteriores oxidaciones mediadas por Cu^{2+} , Co^{2+} o Pd^{2+} . La fig. 3.135 muestra un esquema del proceso mediado por Pd^{2+} .

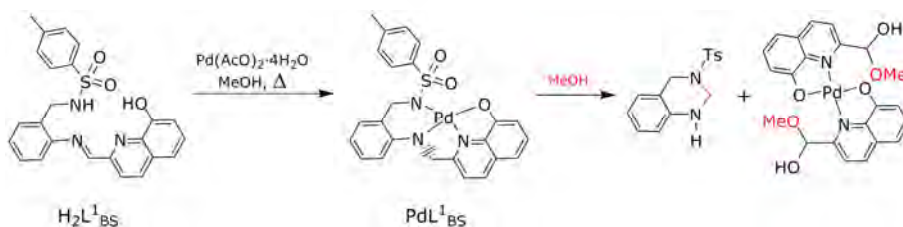


Fig. 3.135. Oxidación aeróbica de metanol en presencia del sistema $\text{Pd}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$.

En el bruto de reacción de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ también se ha hallado la presencia de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{HQ}})_2$, donde $(\text{L}^1_{\text{HQ}})^-$ es 2-(hidroxi(metoxi)metil)-8-hidroxiquinolina monodesprotonada. Esto

constituye un indicio de la hidrólisis del grupo imino (favorecida por el pH 5,5 de las aguas madres) de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y de la posterior adición nucleofílica de una molécula de metanol al átomo de C del grupo carbonilo originado en la hidrólisis, formándose finalmente un hemiacetal (L^1_{HQ}). La fig. 3.136 muestra el espectro de RMN de ^1H de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{HQ}})_2$.

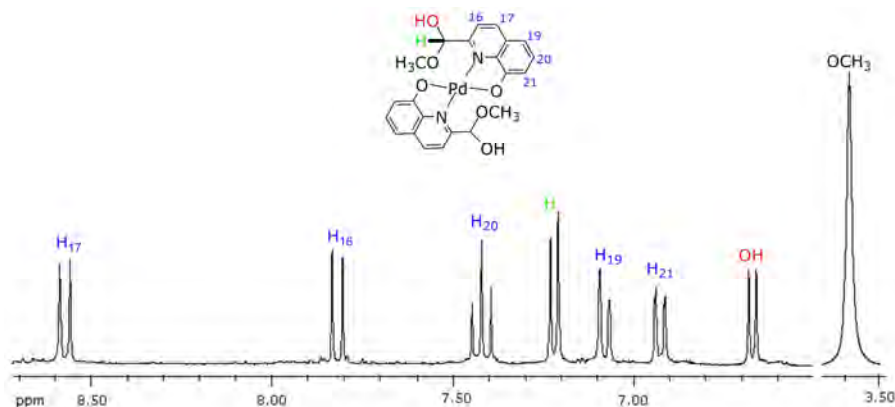


Fig. 3.136. Espectro de RMN de ^1H de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{HQ}})_2$ (en $\text{dmso}-d_6$).

La información obtenida del estudio espectroscópico del bruto de reacción de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de la bibliografía consultada²¹⁶ ha servido para explicar la oxidación de metanol mediada por Pd^{2+} . La fig. 3.137 muestra las principales etapas propuestas para este proceso. La primera etapa consistiría en la hidrólisis del grupo imino de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, lo que conduciría a la obtención del complejo de aldehído **A**. La posterior adición nucleofílica de una molécula de metanol, al átomo de C del grupo carbonilo originado, daría lugar al complejo de hemiacetal **B**. El siguiente paso implica la participación en el proceso de una segunda molécula de metanol. La ocupación de una posición de coordinación en el entorno del ión Pd^{2+} por el O del metanol supondría el intercambio con el N amínico del ligando anilina, conduciendo al complejo de metanol **C**. En el siguiente paso ocurriría la desprotonación intramolecular del metanol en **C** lo que daría lugar al complejo de metanolato **D**. Esto podría ocurrir, de acuerdo con la

3.11. Estudio de procesos oxidativos

bibliografía consultada,^{217,218} mediante la formación de un enlace de hidrógeno O-H...N entre el ligando metanol y el grupo sulfonamida del ligando anilina en el complejo **C**. El siguiente paso consistiría en una disociación que liberaría 2-tosilaminometilanilina (HA^{Ts}) al medio de reacción dando lugar al metanolato complejo de hemiacetal **E**.

El paso clave del proceso de oxidación del metanol es una β -eliminación que conduce a la formación del hidruro complejo de formaldehído **F**. El siguiente paso debe ser la disociación de la molécula de formaldehído que conduce a la formación del hidruro complejo de hemiacetal **G**. La condensación de las dos moléculas disociadas a lo largo del proceso, formaldehído y 2-tosilaminometilanilina, dará lugar al experimentalmente obtenido 3-tosil-1,2,3,4-tetrahydroquinazolina (HL_{TQ}).

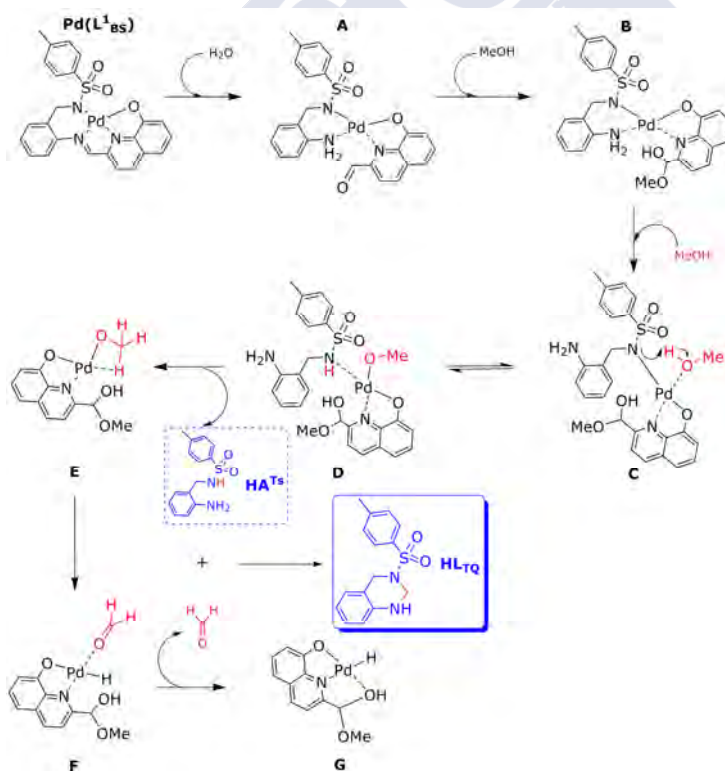


Fig. 3.137. Principales etapas propuestas para la oxidación aeróbica de metanol en presencia del sistema $\text{Pd}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$.



Conclusiones

1. En este estudio se ha comprobado que empleando disolventes con bajo contenido en agua, tales como cloroformo, etanol absoluto o metanol, los rendimientos obtenidos en la condensación de un aldehído y una amina (1:1) para formar H_2L^n ($n=1-8$), se encuentran, en su mayoría, dentro del rango 83-93%. El establecimiento de equilibrios tautoméricos cadena-anillo es una de las razones por las que los rendimientos se alejan del 100%.

2. Los ligandos derivados de 2-(tosilaminometil)anilina H_2L^n ($n=1-7$), al presentar isomería de cadena-anillo, pueden obtenerse como bases de Schiff $H_2L^n_{BS}$ o tetrahidroquinazolininas $H_2L^n_{TQ}$, aunque la proporción de este último tautómero, sólo ha sido importante cuando $n=1$ y 7 (96% y 73%, respectivamente). Una adecuada elección del tiempo de reacción empleado en la obtención de H_2L^1 y H_2L^7 permite inclinar el equilibrio tautomérico hacia una u otra forma y la purificación de los brutos de reacción, mediante recristalización o cromatografía, permite su separación.

4. Conclusiones

3. Los seguimientos espectroscópicos realizados durante las síntesis de H_2L^1 y H_2L^7 muestran que inicialmente se forman los isómeros de cadena evolucionando paulatinamente hacia los isómeros de anillo. Los cálculos teóricos realizados (DFT) han puesto de manifiesto que la conformación de mínima energía del isómero de anillo $H_2L^1_{TQ}$ es claramente más estable ($\Delta G = -5,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la conformación de mínima energía del isómero de cadena $H_2L^1_{BS}$.

4. En $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$, $H_2L^4_{BS}$ y $H_2L^5_{BS}$ (derivados de salicilaldehído), la existencia de las interacciones intramoleculares $O-H\cdots N$ entre los grupos hidroxilo e imino, ayuda en la estabilización de los tautómeros de cadena. Sin embargo, esto no impide la lenta evolución a temperatura ambiente de $H_2L^2_{BS}$ hacia $H_2L^2_{TQ}$ (19%, al cabo de 13 días).

5. Tanto $H_2L^1_{TQ}$ como los reactivos empleados en su obtención emiten fluorescencia cuando son irradiados con luz ultravioleta. El espectro de $H_2L^1_{TQ}$ muestra tres máximos de emisión a 347, 402 y 510 nm aunque las intensidades relativas de las dos primeras varían con λ_{exc} . Cuando $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$, la emisión más intensa es la de $\lambda = 347 \text{ nm}$, mientras que cuando $\lambda_{exc} = 324 \text{ nm}$, la emisión más intensa es la de $\lambda = 402 \text{ nm}$. Estas dos bandas parecen tener su origen en los residuos 2-(tosilaminometil)anilina que y 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído, cuyas $\lambda_{m\acute{a}x}$ son 339 y 402 nm, respectivamente. A su vez, la banda de emisión del residuo 2-(tosilaminometil)anilina tiene su origen en la especie 2-aminobencilamina, cuya λ_{max} es 338 nm.

6. De los dos procedimientos empleados en la síntesis de los complejos, la oxidación electroquímica del metal (M) sumergido en una disolución de H_2L es particularmente adecuado para la obtención de compuestos de los tipos $M(L^n_{BS})$ y $M_2(L^n_{BS})_2$ ($n=1-5$),

mientras que la reacción de H_2L con una sal metálica MX_2 ($X = AcO, ClO_4$), da buenos resultados con complejos del tipo $M(HL^n)_2$.

7. La geometría de coordinación del ión Pd^{2+} , en todos los complejos de los tipos $M(HL^n_{BS})_2$, $M(L^n_{BS})$ y $M_2(L^n_{BS})_2$, independientemente de su nuclearidad, es plano-cuadrada. No ocurre lo mismo con los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} , hallándose, en los complejos estructuralmente estudiados geometrías de coordinación tanto plano-cuadradas como octaédricas. Los iones Co^{3+} y Co^{2+} mostraron, en los citados complejos, una geometría octaédrica, mientras que el ión Zn^{2+} mostró geometría tetraédrica. El ión Cd^{2+} ha mostrado la mayor versatilidad, al encontrarse penta-, hexa- o heptacoordinado.

8. El estudio estructural, mediante la técnica de difracción de rayos-X, de $Pd_2(L^2_{BS})_2 \cdot Me_2CO$ y $Pd_2(L^4_{BS})_2 \cdot 1,75MeOH$, ha revelado que en estos complejos dinucleares, donde $(L^n_{BS})^{2-}$ es una base de Schiff N-tosilada O,N,N-dadora, es el átomo de N sulfonamídico y no el O fenólico, el que actúa como puente entre los dos iones metálicos. Además, en estos dímeros μ_2-N enlazados, la conformación de los ligandos es equivalente adoptando ambos grupos tosilo una disposición *sin* respecto del metalociclo central Pd_2N_2 . Los cálculos teóricos realizados han dado como resultado que el isómero más estable de $Pd_2(L^2_{BS})_2$ es claramente $\mu_2-N-sin-Ts$, coincidiendo así con el hallado experimentalmente mediante difracción de rayos-X

9. El estudio estructural de los complejos del tipo $M(HL^n)_2$ (donde $n=1-7$), ha revelado que, excepto en $Ni(HL^1_{TQ})_2$ y $Zn(HL^1_{TQ})_2$, la forma tautomérica del ligando hallada es siempre la de cadena abierta $(HL^n_{BS})^-$. Además, el estudio mediante difracción de rayos-X de $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2HOAc$ y $Zn(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0,5H_2O$ ha puesto de manifiesto que estos complejos contienen dos ligandos

4. Conclusiones

de igual quiralidad (*RR* o *SS*) mientras que $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ contiene dos ligandos de quiralidad opuesta (*RS* o *SR*). El resultado de los estudios teóricos realizados con los sistemas $\text{M}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}$ y Ni) ha revelado que los confórmeros de menor energía calculados para los estereoisómeros (*R,S*)-, (*R,R*)- y (*S,S*)- de $\text{M}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ son más estables que las conformaciones de menor energía calculadas para sus isómeros estructurales $\text{M}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{M}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$.

10. Los seguimientos espectroscópicos realizados sobre los sistemas $\text{Pd}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{L}^1$ han revelado que la forma tautomérica del ligando, en los productos finales $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, no depende del tautómero del ligando empleado en las síntesis sino del metal. Así, la coordinación del ión Pd^{2+} a $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ determina la apertura del anillo de la tetrahydroquinazolina, mientras que la coordinación del ión Ni^{2+} a $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ determina el cierre del anillo. El uso de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ y M^{2+} , en relación molar 1:1, posibilita la obtención de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ y $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, si bien estos complejos, en las aguas madres, evolucionan hacia $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$, respectivamente. El uso de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ y M^{2+} , en relación molar 2:1, permite la observación de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ camino de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$, pero no de $\text{Ni}(\text{L}^1_{\text{BS}})$ camino de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$.

11. El control que los iones Pd^{2+} y Ni^{2+} ejercen sobre la apertura/cierre del anillo de tetrahydroquinazolina se basa en que la formación de $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$ ocurre vía $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ y $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$, respectivamente. Estos intermedios de reacción podrían sufrir la apertura del anillo formándose $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$ o una reacción intramolecular de cierre del anillo obteniéndose $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2$. En $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ el N imínico está coordinado al ión Ni^{2+} , por lo que el C imínico se halla activado y con una orientación adecuada para realizar una adición nucleofílica intramolecular que

conduce al cierre del anillo. Por el contrario, en $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})(\text{HL}^1_{\text{TQ}})$ el N imínico no está coordinado al ión Pd^{+2} , por lo que el átomo de C imínico no se halla activado, ni bien orientado, haciéndolo inadecuado para una adición nucleofílica.

12. El análisis estructural de la metalosupramolécula $[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8)_4(\text{HL}^8)_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_2$ ha revelado que el ensamblaje se produce mediante enlaces de coordinación en los que participan los ligandos perclorato, carbonato y base de Schiff, actuando como puentes entre los iones Cd^{2+} . Los modos de coordinación mostrados por los ligandos perclorato (μ_5) y carbonato (μ_8 y μ_9) en la cápsula molecular $[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8)_4(\text{HL}^8)_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ son hasta el momento únicos, al no existir precedentes bibliográficos de los mismos.

13. Las metalosupramoléculas jerárquicamente autoensambladas $\text{Ni}(\text{HL}^8)_2 \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{HL}^8)_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]^{2+}$ son isoestructurales, presentando estereoisomería enantiomérica Λ, Δ . La unión de $\text{M}(\text{HL}^8)_2$ y $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]^{2+}$ se produce con una disposición "cabeza-cabeza" vía fuertes enlaces $\text{O-H}\cdots\text{O}$ e interacciones π - π . El proceso es estereoselectivo, puesto que solo se unen hélices con el mismo sentido de giro para dar dímeros Δ, Δ' o Λ, Λ' .

14. Tanto $\text{Zn}(\text{L}^2_{\text{BS}}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ emiten fluorescencia cuando son irradiados con luz ultravioleta ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm). El espectro de $\text{Zn}(\text{L}^2_{\text{BS}}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muestra un máximo de emisión a 468 nm, mientras que el espectro de $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ lo presenta a 532 nm. Estas emisiones, que tienen su origen en estados excitados centrados en los ligandos, muestran unos apreciables rendimientos cuánticos (5,3 y 5,4%, respectivamente).

4. Conclusiones

15. La investigación de una disolución metanólica de H_2L^1 en presencia de Cu^{2+} reveló la sensibilidad del de las formas tautoméricas del ligando, $H_2L^1_{TQ}$ y $H_2L^1_{BS}$, a la oxidación aeróbica mediada por el metal, sin necesidad de promotores de la oxidación. La oxidación de $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$ conduce a la formación de dos nuevos derivados del ligando, uno amídico ($H_3L^1_A$) y otro quinazolínico (HL^1_Q), los cuales se hallan desprotonados en $[Cu_2(L^1_A)(L^1_Q)(MeOH)] \cdot 2MeOH$.

16. La investigación de disoluciones metanólicas de H_2L^1 en presencia de Cu^{2+} , Co^{2+} y Pd^{2+} reveló la presencia de 3-tosil-1,2,3,4-tetrahydroquinazolina, evidenciándose así la oxidación de metanol a formaldehído. La tetrahydroquinazolina es el resultado de la reacción entre el formaldehído, generado en la oxidación aeróbica de metanol, y la 2-tosilaminometilanilina, procedente de la hidrólisis del grupo imino de $(L^1_{BS})^{2-}$ en los complejos $Cu_2(L^1_{BS})_2$, $Co_2(L^1_{BS})_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ o $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$. El compuesto 2-tosilaminometilanilina actúa como nucleófilo revelador de la formación de formaldehído.



Metodología

5.1 Reactivos y disolventes

8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 2,3-dihidroxibenzaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, ácido-4-formil-3-hidroxibenzoico, pirrol-2-carboxaldehído, imidazol-2-carboxaldehído, 2-aminofenol, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cd, Zn, Ni, Co, Cu y Pt son productos comerciales de alta pureza que fueron utilizados, sin purificación previa, en la síntesis de los compuestos de este trabajo.

2-(Tosilaminometil)anilina se obtuvo mediante reacción de 2-aminobencilamina con cloruro de tosilo, de acuerdo con un procedimiento bibliográficamente descrito.⁸⁹

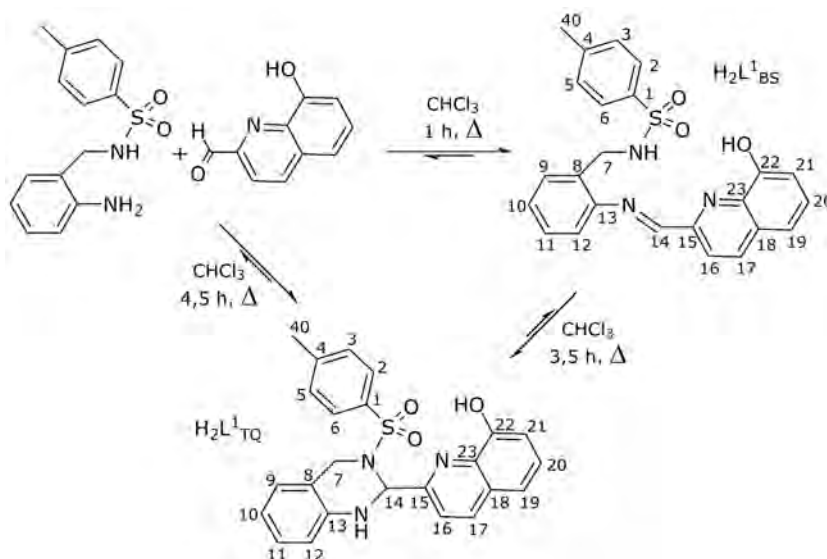
5.2 Síntesis de ligandos

5.2.1 $H_2L^1_{BS}$ y $H_2L^1_{TQ}$

El ligando H_2L^1 , en forma de base de Schiff ($H_2L^1_{BS}$) o de 1,2,3,4-tetrahidroquinazolina ($H_2L^1_{TQ}$), se obtiene según se resume en el esquema 5.1 y se detalla a continuación.

$H_2L^1_{BS}$. A una disolución de 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído (0,13 g, 0,72 mmol) en $CHCl_3$ (20 mL), se le añade 2-tosilaminometilanilina (0,20 g, 0,72 mmol) disuelto en 20 mL de $CHCl_3$. La mezcla se refluxe durante 1 h y la disolución obtenida se concentra en rotavapor, generándose un producto oleoso. Dicho producto se disuelve en etanol (20 mL) y se agita durante 10 min, rompiéndose así el aceite para dar lugar a la formación de un polvo amarillo pálido ($H_2L^1_{BS}$). Este se recoge por filtración a vacío y se seca en desecador. Rendimiento = 0,13 g (42%). Pf = 126 °C. RMN de 1H (500 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 10,03 (s, 1H, HO22), 8,61 (s, 1H, H14), 8,42 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, H17), 8,11 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, H16), 7,93 (t, $J = 6,0$ Hz, 1H, HNSO₂), 7,66 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,54 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, H20), 7,48 (dd, $J = 8,1$ y 0,9 Hz, 1H, H19), 7,41 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, H9), 7,37 (dt, $J = 7,6$ y 1,1 Hz, 1H, H11), 7,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,27 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, H10), 7,19 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H12), 7,18 (dd, $J = 7,5$ y 1,2 Hz, 1H, H21), 4,18 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H, H7), 2,32 (s, 3H, H40). RMN de ^{13}C (125 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 161,2 (C14), 154,2 (C22), 152,5 (C15), 148,8 (C13), 142,9 (C4), 138,5 (C23), 138,0 (C1), 137,1 (C16), 131,9 (C8), 129,8 (C3 + C5 + C18), 129,4 (C9 + C20), 129,1 (C11), 127,0 (C10), 126,8 (C2 + C6), 118,8 (C17), 118,1 (C19), 117,9 (C12), 112,5 (C21), 42,4 (C7), 21,3 (C40). UV-Vis (CH_3OH , λ en nm, ϵ entre paréntesis) 206 (24782), 248 (19565), 272 (14565). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(OH)$ 3409, $\nu(NH)$ 3246, $\nu(C=N_{imi})$ 1620, $\nu(C=N_{quin})$ 1611,

$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1336, $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1162. MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 432,2 (100) [$\text{H}_2\text{L}^1 + \text{H}$]⁺. Análisis elemental: C 66,7; H 4,6; N 9,7; S 7,0%; calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: C 66,8; H 4,9; N 9,7; S 7,3%.



Esquema 5.1. Métodos de obtención de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ y $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

$\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$. El procedimiento experimental que conduce a la obtención de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ coincide con el empleado en la obtención de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ (esquema 5.1), con la salvedad de que la mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 4,5 h en vez de 1 h. Alternativamente, $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ se puede obtener de forma prácticamente cuantitativa por calentamiento de una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ en CHCl_3 durante 3,5 h (esquema 5.1). En cualquier caso, la disolución resultante se concentra en rotavapor, formándose un aceite. Dicho aceite se disuelve en etanol (20 mL) y se agita durante 10 min, obteniéndose un sólido pulverulento de color beige. El sólido se filtra a vacío y se seca en desecador. Rendimiento = 0,27 g (88%). Pf = 126 °C. RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 9,38 (s, 1H, HO22), 8,35 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, H17), 7,79 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,62 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, H16), 7,44 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, H20), 7,38 (dd, $J = 8,2$ y

5.2. Síntesis de ligandos

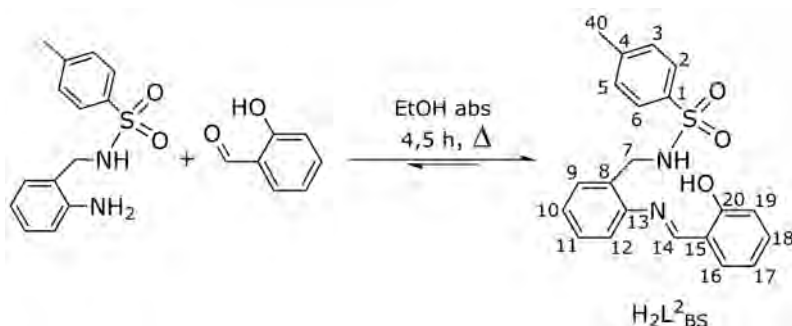
1,1 Hz, 1H, H19), 7,25 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,11 (dd, $J = 7,4$ y $1,2$ Hz, 1H, H21), 7,07 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, HN), 6,88 (dt, $J = 7,2$ y $1,0$ Hz, 1H, H11), 6,77 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H, H9), 6,63 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H12), 6,48 (dt, $J = 7,4$ Hz y $0,9$, 1H, H10), 6,40 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H, H14), 4,51 (d, $J = 17,1$ Hz, 1H, H7_{eq}), 4,16 (d, $J = 17,2$ Hz, 1H, H7_{ax}), 2,30 (s, 3H, H40). RMN de ^{13}C (125MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 156,8 (C15), 152,5 (C22), 143,2 (C4), 141,6(C13), 137,7 (C17), 137,3 (C23), 136,1 (C1), 129,3 (C3 + C5), 128,0 (C18), 127,7 (C20), 127,4 (C2 + C6), 127,2 (C11), 126,4(C9), 119,1 (C16), 117,4 (C10), 117,1 (C19), 116,2 (C8), 115,6(C12), 111,1 (C21), 67,4 (C14) 42,4 (C7), 20,9 (C40). UV-vis (MeOH, λ en nm, ϵ entre paréntesis) 206 (22173), 248 (23913), 270 (5434), 298 (2173). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3417, $\nu(\text{NH})$ 3398, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{quin}})$ 1611, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1322, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1157. MS (ESI⁺, 100 V) m/z (%) [aducto]: 432,2 (100) [$\text{H}_2\text{L}^1+\text{H}$]⁺. Análisis elemental: C 66,4; H 5,0; N 9,4; S 7,4%; calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: C 66,8; H 4,9; N 9,7; S 7,3%.

La recristalización de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$, tanto en etanol como en cloroformo, da como resultado unos cristales prismáticos incoloros, que por su tamaño y características resultaron aptos para su estudio mediante difracción de rayos X monocristal.

5.2.2 $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$

El ligando H_2L^2 , en forma de base de Schiff ($\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$), se prepara según se resume en el esquema 5.2 y se detalla a continuación. A una disolución de 2-hidroxibenzaldehído (0,16 mL, 1,45 mmol) en etanol absoluto (20 mL) se le añade 2-tosilaminometilánilina (0,40 g, 1,45 mmol) disuelto en 20 mL de etanol absoluto. La mezcla se refluxe durante 4,5 h y la disolución resultante de color amarillo-verdoso se concentra a vacío para formar un producto oleoso, al que se adiciona hexano (20 mL) y se agita

durante 14 h. En el transcurso de este tiempo se forma un sólido pulverulento amarillo, que se filtra a vacío y se seca en desecador. Rendimiento = 0,50 g (90%). Pf = 128 °C. RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 10,03 (s, 1H, HO20), 8,74 (s, 1H, H14), 8,03 (t, $J = 5,9$ Hz, 1H, HN), 7,65 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H16), 7,64 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H2 + H6), 7,44 (t, $J = 8,2$ y 1,0 Hz, 2H, H18), 7,38 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H9), 7,36 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, H11), 7,31 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,25 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H10), 7,22 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, H12), 7,00 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, H17), 6,97 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H19), 4,08 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, H7), 2,35 (s, 3H, H40). RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 164,4 (C14), 160,5 (C20), 147,6 (C13), 142,9 (C4), 138,1 (C1), 133,9 (C18), 132,9 (C16), 131,2 (C8), 130,0 (C3 + C5), 129,3 (C9), 129,0 (C11), 126,8 (C10), 126,8 (C2 + C6), 120,0 (C15), 119,5 (C17), 119,0 (C12), 117,1 (C19), 42,4 (C7), 21,4 (C40). UV-Vis (CH_3CN , λ en nm, ϵ entre paréntesis) 204 (23000), 228 (24800), 268 (10000), 338 (8000). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3296, $\nu(\text{NH})$ 3268, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1616, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1328, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1163. MS (FAB $^+$, MNBA) m/z (%) [aducto]: 381,2 (100) [$\text{H}_2\text{L}^2+\text{H}$] $^+$. Análisis elemental: C 66,0; H 5,5; N 7,5; S 8,4%; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C 66,3; H 5,3; N 7,4; S 8,4%.



Esquema 5.2. Método de obtención de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

La recristalización del sólido pulverulento amarillo, tanto en etanol como en cloroformo, da como resultado unos cristales

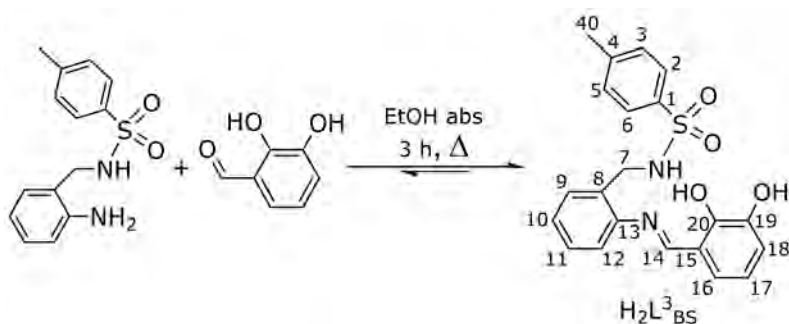
5.2. Síntesis de ligandos

prismáticos amarillos, que por su tamaño y características resultaron aptos para o su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.2.3 H₂L³_{BS}

El ligando H₂L³, en forma de base de Schiff (H₂L³_{BS}), se obtiene tal como se recoge en el esquema 5.3 y se especifica a continuación. A una disolución de 2,3-dihidroxibenzaldehído (0,15 g, 0,73 mmol) en etanol absoluto (20 mL) se le añade 2-tosilaminometilanilina (0,20 g, 0,73 mmol) disuelto en 20 mL de etanol absoluto. La mezcla se refluxe durante 3 h y la disolución naranja resultante se concentra en rotavapor para dar un producto oleoso al que se adicionan 20 mL de éter dietílico y se agita durante 8 h., obteniéndose así un sólido cristalino de color naranja intenso. El sólido se filtra y se seca en desecador. Rendimiento = 0,22 g (76%). Pf = 141 °C. RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ en ppm): 12,56 (s, 1H, HO20), 9,28 (s, 1H, HO19), 8,70 (s, 1H, H14), 8,06 (t, *J* = 5,9 Hz, 1H, HN), 7,64 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, H2 + H6), 7,36 (d, 1H, H16; t, 1H, H17), 8,30 (d, 2H, H3 + H5; d, 1H H18), 7,23 (t, *J* = 7,7 y 1,4 Hz, 1H, H10), 7,10 (d, *J* = 7,7 y 1,4 Hz, 1H, H12), 6,96 (d, *J* = 7,7 y 1,4 Hz, 1H, H9), 6,79 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H, H11), 4,10 (d, *J* = 5,3 Hz, 2H, H7), 2,34 (s, 3H, H40). IR (KBr, *v*/cm⁻¹): *v*(OH) 3414, *v*(NH) 3293, *v*(C=N_{imi}) 1619, *v*_{as}(SO₂) 1329, *v*_s(SO₂) 1158. MS (ESI⁺, MeOH/HCOOH) *m/z* (%) [aducto]: 419,2 (50) [H₂L³+Na]⁺. Análisis elemental: C 63,8; H 5,3; N 7,0; S 8,1%; calculado para C₂₁H₂₀N₂O₄S: C 63,6; H 5,1; N 7,1; S 8,1%.

La recristalización del producto naranja intenso, en metanol a temperatura ambiente, da como resultado cristales anaranjados con tamaño y características que los hacen aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.



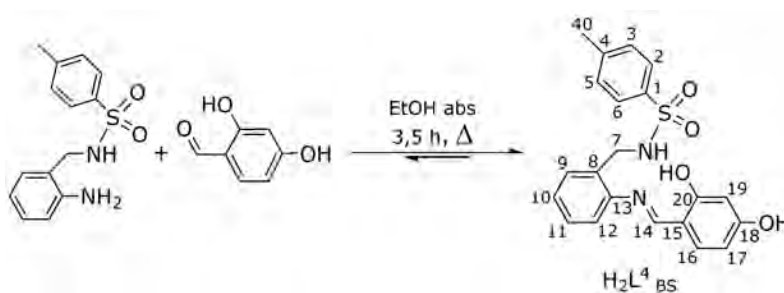
Esquema 5.3. Método de obtención de $H_2L^3_{BS}$ mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

5.2.4 $H_2L^4_{BS}$

El ligando H_2L^4 , en forma de base de Schiff ($H_2L^4_{BS}$), se obtiene tal como se resume en el esquema 5.4 y se detalla a continuación. A una disolución de 2,4-dihidroxibenzaldehído (0,20 g, 1,45 mmol) en etanol absoluto (20 mL) se le adiciona 2-tosilaminometilanilina (0,40 g, 1,45 mmol) disuelto en 20 mL de etanol absoluto. La suspensión se refluxe durante 3,5 h y la disolución resultante de color verdoso se concentra a vacío. Se obtiene así un producto oleoso de color amarillo al que se adicionan 20 mL de éter dietílico y se agita durante 13 h. De este modo se produce un sólido amarillo intenso pulverulento, que se filtra a vacío y se seca en desecador. Rendimiento = 0,39 g (67%). Pf = 145 °C. RMN de 1H (500 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 12,89 (s, 1H, HO20), 10,29 (s, 1H, HO18), 8,57 (s, 1H, H14), 7,99 (t, $J = 5,9$ Hz, 1H, HN), 7,65 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,43 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H9), 7,31 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H11), 7,30 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,20 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H12), 7,15 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H16), 6,40 (d, $J = 8,6$ y 2,1 Hz, 1H, H17), 6,29 (s, 1H, H19), 4,05 (d, $J = 5,9$ Hz, 2H, H7), 2,34 (s, 3H, H40). RMN de ^{13}C (125 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 163,1 (C14) 162,5 (C20), 162,4 (C18), 146,9 (C13), 142,4 (C4), 137,5 (C1), 134,3 (C8), 130,5 (C10), 129,4 (C3 + C5), 128,5 (C9), 128,4 (C11), 126,4 (C2 + C6), 125,8 (C12), 118,4 (C16), 112,2

5.2. Síntesis de ligandos

(C15), 107,8 (C17), 102,2 (C19), 41,9 (C7), 20,9 (C40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3270, $\nu(\text{NH})$ 3270, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1621, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1332, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1158. MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 397,1 (100) $[\text{H}_2\text{L}^4 + \text{H}]^+$. Análisis elemental: C 63,2; H 5,2; N 6,9; S 7,6%; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C 63,6; H 5,1; N 7,1; S 8,0%.



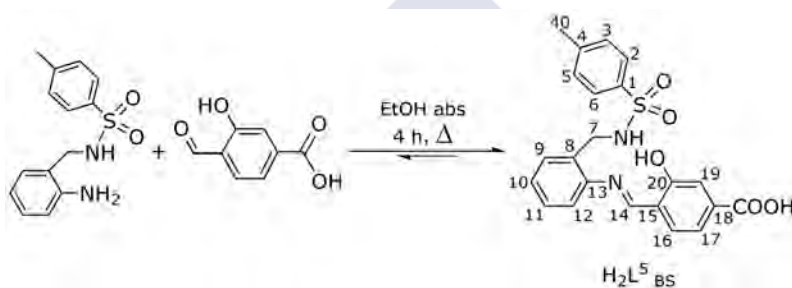
Esquema 5.4. Método de obtención de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

La recristalización del producto amarillo-verdoso, en éter dietílico, da como resultado unos cristales prismáticos amarillos, que por su tamaño y características resultaron aptos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.2.5 $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$

El ligando H_2L^5 , en forma de base de Schiff ($\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$), se obtiene tal como se recoge en el esquema 5.5 y se detalla a continuación. A una disolución de ácido 4-formil-3-hidroxi-benzoico (0,09 g, 0,55 mmol) en etanol absoluto (20 mL) se le añade 2-tosilaminometilanilina (0,15 g, 0,55 mmol) disuelto en 20 mL de etanol absoluto. La mezcla se refluxe durante 4 h y la disolución resultante se deja enfriar a temperatura ambiente, precipitando así un sólido de color amarillo pálido. Dicho sólido se filtra a vacío y se seca en desecador. Rendimiento = 0,19 g (83%). Pf = 134 °C. RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 13,03 (s, 1H, HOCO), 12,33 (s, 1H, HO20), 8,79 (s, 1H, H14), 8,00 (t, 1H, HN), 7,78 (d, 1H, H16), 7,63 (d, 1H, H2 + H6), 7,51 (d, 1H, H17), 7,46 (s, 1H, H19),

7,38 (d, 1H, H₉), 7,36 (t, 1H, H₁₁), 7,29 (d, 2H, H₃ + H₅), 7,28 (t, 1H, H₁₀), 7,21 (d, 1H, H₁₂), 4,08 (d, 2H, H₇), 2,34 (s, 3H, H₄₀). RMN de ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ en ppm): 167,1(COOH), 162,6 (C₁₄), 147,6 (C₁₃), 132,2 (C₁₆), 129,8 (C₃ + C₅), 129,1 (C₉), 129,0 (C₁₁), 127,0 (C₂ + C₆), 120,0 (C₁₇), 119,5 (C₁₀), 119,0 (C₁₂), 117,6 (C₁₉), 42,6 (C₇), 21,5 (C₄₀). IR (KBr, ν/cm⁻¹): ν(OH) 3312, ν(NH) 3230, ν(C=N_{imi}) 1695, ν_{as}(SO₂) 1329, ν_s(SO₂) 1151. MS (ESI⁺, MeOH/HCOOH) *m/z* (%) [aducto]: 425,2 (100) [H₂L⁵+H]⁺. Análisis elemental: C 61,6; H 4,8; N 6,6; S 7,5%; calculado para C₂₂H₂₀N₂O₅S: C 62,2; H 4,8; N 6,6; S 7,6%.



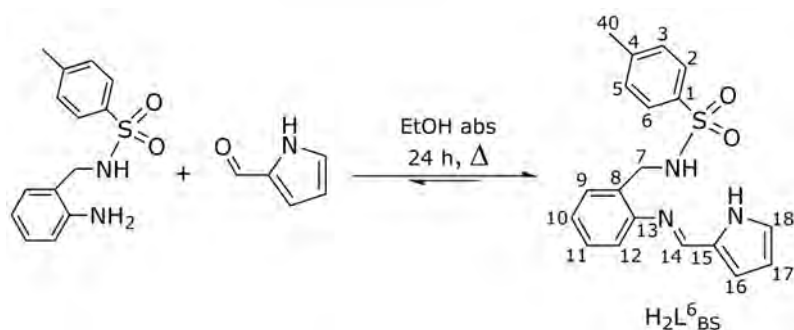
Esquema 5.5. Métodos de obtención de H₂L⁵_{BS} mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

5.2.6 H₂L⁶_{BS}

El ligando H₂L⁶, en forma de base de Schiff (H₂L⁶_{BS}), se obtiene según se resume en el esquema 5.6 y se detalla a continuación. A una disolución de pirrol-2-carboxaldehído (0,71 g, 7,45 mmol) en etanol absoluto (25 mL) se le añade 2-tosilaminometilanilina (1,00 g, 3,63 mmol) disuelto en 25 mL de etanol absoluto. La mezcla se refluxe con agitación magnética durante 24 h. La disolución resultante de color amarillo se concentra a vacío, obteniéndose así un producto oleoso de color marrón. Dicho producto se agita durante 15 min, con hexano caliente (10 mL) para eliminar el exceso de aldehído. El sólido bruto, conteniendo 2-tosilaminometilanilina sin reaccionar, se filtra y se purifica por

5.2. Síntesis de ligandos

cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo:hexano (1:2). La concentración, en un rotavapor, de la disolución resultante da lugar a un sólido cristalino de color crema. Rendimiento = 0,74 g (58%). Pf = 136 °C. RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 11,65 (s, 1H, $\text{HN}_{\text{pirrol}}$), 8,15 (s, 1H, H14), 7,87 (t, 1H, $J = 6,4$ Hz, HNSO_2), 7,65 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz, H2 + H6), 7,29 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, H9), 7,28 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, H3 + H5), 7,24 (t, 1H, $J = 7,4$ Hz, H11), 7,09 (t, 1H, $J = 7,4$ Hz, H10), 7,08 (d, 1H, H18), 6,94 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, H12), 6,68 (d, 1H, H16), 6,22 (t, 1H, H17), 4,11 (d, 2H, $J = 6,3$ Hz, H7), 2,34 (s, 3H, H40). RMN de ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 150,1 (C14), 149,9 (C13), 142,2 (C4), 138,0 (C1), 130,8 (C8), 130,6 (C15), 129,4 (C3 + C5), 128,2 (C9 + C11), 126,3 (C2 + C6), 124,6 (C10), 123,8 (C18), 117,5 (C12), 116,3 (C16), 109,7 (C17), 42,5 (C7), 20,9 (C40). UV-Vis (CH_3CN , λ en nm, ϵ entre paréntesis) 204 (5000), 232 (3500), 282 (4600), 324 (2600). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{NH}_{\text{pirrol}})$ 3376, $\nu(\text{NH})$ 3255, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1622, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1335, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1165. MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z (%) [aducto]: 353,98 (100) [$\text{H}_2\text{L}^6+\text{H}$] $^+$. Análisis elemental: C 63,3; H 5,8; N 11,8; S 8,7%; calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C 64,1; H 5,4; N 11,9; S 9,1%.



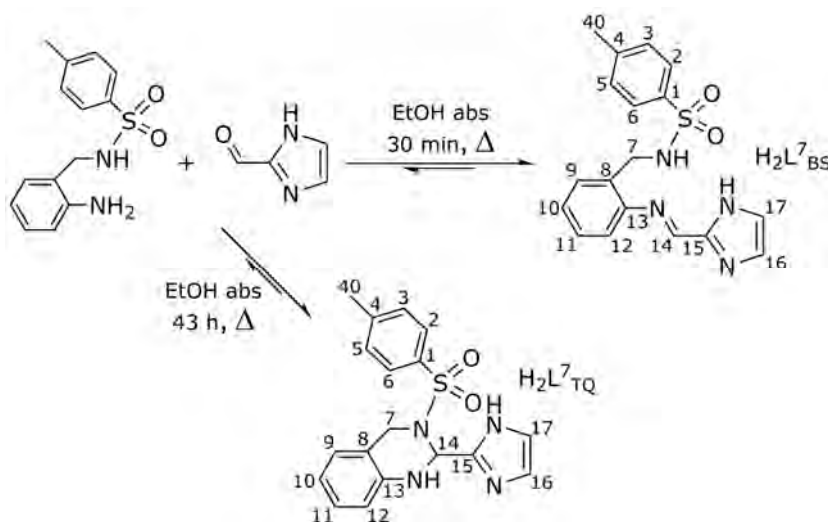
Esquema 5.6. Método de obtención de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

La recrystalización del producto de color crema en etanol da lugar a la obtención de cristales beige de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$, que por su tamaño

y características resultaron aptos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.2.7 $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^7_{TQ}$

El ligando H_2L^7 , en forma de base de Schiff ($H_2L^7_{BS}$) y de 1,2,3,4-tetrahidroquinazolina ($H_2L^7_{TQ}$), se obtiene tal como se muestra en el esquema 5.7 y se detalla a continuación.



Esquema 5.7. Métodos de obtención de $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^7_{TQ}$, mostrando, además la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

$H_2L^7_{BS}$. A una disolución de imidazol-2-carboxaldehído (0,14 g, 1,45 mmol) en etanol absoluto (100 mL) se le añade 2-tosilaminometilánilina (0,40 g, 1,45 mmol). La disolución de color crema se refluxe durante 30 min y la disolución resultante se concentra a vacío en un rotavapor, obteniéndose así un precipitado bruto de color amarillo pálido. El bruto, conteniendo $H_2L^7_{BS}$ (85%) y $H_2L^7_{TQ}$ (15%), se filtra y se purifica por cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo:éter dietílico (1:3). La concentración, en un rotavapor, de la disolución resultante da lugar a un sólido cristalino de color blanco. Rendimiento = 0,42 g (83%). Pf = 134 °C. RMN de 1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm):

5.2. Síntesis de ligandos

12,91 (s, 1H, $\text{HN}_{\text{imidazol}}$), 8,21 (s, 1H, H14), 7,89 (t, 1H, $J = 6,4$ Hz, HNSO_2), 7,62 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz, H3 + H5), 7,40 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, H16), 7,32 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, H9), 7,26 (t, 1H, $J = 7,4$ Hz, H11), 7,25 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz, H6 + H2), 7,20 (d, 1H, H17) 7,16 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz, H10), 7,05 (d, 1H, H12), 4,14 (d, 1H, H7), 2,33 (s, 3H, H40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3230, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1623, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1327, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1161. MS (MALDI-TOF⁺/DCTB) m/z (%) [aducto]: 354,9 (100) $[\text{H}_2\text{L}^7+\text{H}]^+$. Análisis elemental: C 60,3; H 5,0; N 15,6; S 8,7%; calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C 60,9; H 5,1; N 15,8; S 9,1%.

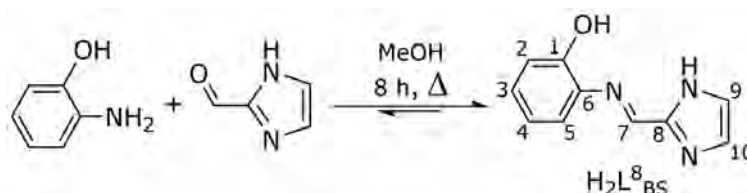
La lenta evaporación de una disolución del producto bruto, conteniendo $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ y $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{TQ}}$ en etanol absoluto, da lugar a la formación de pequeños cristales incoloros de $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ con dimensiones aptas para su estudio por difracción de rayos X.

$\text{H}_2\text{L}^7_{\text{TQ}}$. A una disolución de imidazol-2-carboxaldehído (0,14 g, 1,47 mmol) en etanol (40 mL) se le añade 2-tosilaminometilanilina (0,4 g, 1,45 mmol). La mezcla se refluxe durante 43 h y la disolución resultante de color beige se concentra a vacío, obteniéndose así un precipitado de color amarillo pálido. El sólido bruto, conteniendo $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{TQ}}$ (73%) y $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ (27%), se filtra y se purifica por cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo:éter dietílico (1:3). La concentración, en un rotavapor, de la disolución resultante da lugar a un precipitado de color amarillo pálido. Rendimiento = 0,37 g (72%). Pf = 134 °C. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ en ppm) 11,98 (s, 1H, $\text{HN}_{\text{imidazol}}$), 7,60 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz, H2 + H6), 7,13 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H3 + H5), 7,00 (d, 2H, $J = 1,2$ Hz, H16 + H17), 6,78 (d + t, 2H, $J = 8,5$ Hz, H9 + H11), 6,54 (d, 1H, $J = 4,8$ Hz, HN), 6,46 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz, H10), 6,32 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz, H12), 6,24 (d, 1H, $J = 4,7$ Hz, H14), 4,47 (d, 1H, $J = 16,8$ Hz, H7); 4,28 (d, 1H, $J=16,9$ Hz, H7), 2,22 (s, 3H, H40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{TQH}})$ 3410, 3402 $\nu(\text{N}_{\text{imidazolH}})$ 3240, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1623,

$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1304, $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1162. MS (FAB⁺/MNBA) m/z (%) [aducto]: 355,1 (100) [$\text{H}_2\text{L}^7+\text{H}$]⁺. Análisis elemental: C 60,4; H 5,0; N 15,6; S 8,7%; calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C 60,9; H 5,1; N 15,8; S 9,1%.

5.2.8 $\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}}$

La base de Schiff se aísla tal como se resume en el esquema 5.8 y se detalla a continuación.



Esquema 5.8. Método de obtención de $\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}}$ mostrando, además, la numeración empleada en la asignación de los espectros de RMN.

A una disolución de imidazol-2-carboxaldehído (0,18 g, 1,98 mmol) en metanol (30 mL) se le añade 2-aminofenol (0,21 g, 1,98 mmol) disuelto en 30 mL de metanol. La mezcla se refluxe durante 8 h y la disolución resultante, de color crema oscura, se concentra a vacío para dar un producto cristalino de color amarillo. El producto se filtra y se seca en desecador durante 24 h. Rendimiento = 0,34 g (93%). Pf = 134 °C. RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 12,96 (s, 1H, $\text{HN}_{\text{imidazólico}}$), 8,99 (s, 1H, HO), 8,65 (s, 1H, H7), 7,47 (d, 1H, $J = 8,0$ y $1,5$ Hz, H5), 7,45 (s, 1H, H9), 7,19 (s, 1H, H10), 7,12 (t, 1H, $J = 7,2$ y $1,6$ Hz, H3), 6,90 (d, 1H, $J = 8,2$ y $1,2$ Hz, H2), 6,83 (t, 1H, $J = 7,2$ y $1,3$ Hz, H4). RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 152,4 (C1), 146,6 (C7), 145,8 (C8), 134,9 (C6), 130,8 (C10), 128,6 (C3), 119,9 (C9), 119,6 (C4), 117,6 (C5), 115,7 (C2). UV-vis (metanol, λ en nm, ϵ entre paréntesis) 206 (10300), 296 (8700), 354 (9500). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3373, $\nu(\text{N-H})$ 3006, $\nu(\text{C=N}_{\text{imi}})$ 1625. MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 188,1 (100) [$\text{H}_2\text{L}^8+\text{H}$]⁺. Análisis elemental: C 64,1; H 5,2; N 22,3%; calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$: C 64,2; H 4,9; N 22,5%.

5.2. Síntesis de ligandos

La evaporación a temperatura ambiente de una disolución de $H_2L^8_{BS}$ en metanol, dio lugar a pequeños cristales de color amarillo, con dimensiones y características aptas para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.3. Síntesis de complejos

5.3.1 Complejos de paladio

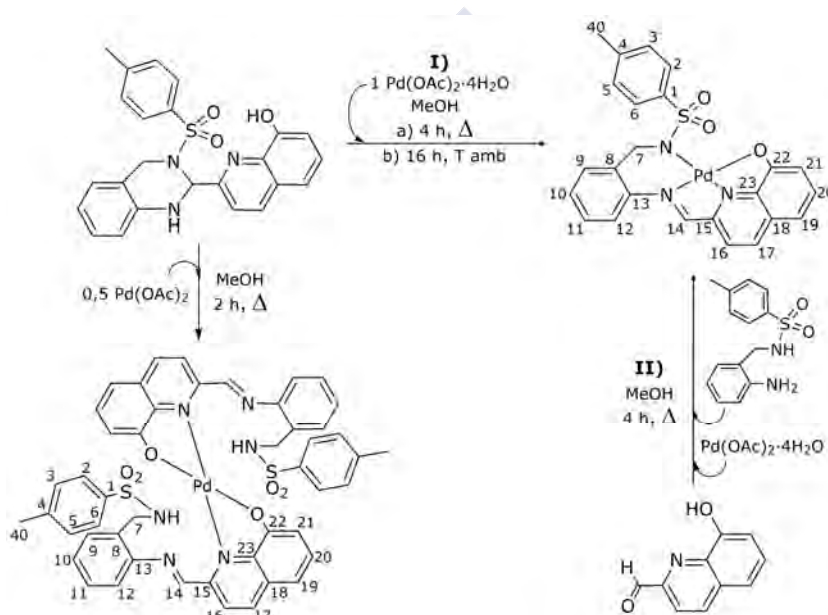
5.3.1.1 $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$, $Pd(L^1_{BS}) CH_2Cl_2$ y

$Pd(HL^1_{BS})_2 \cdot MeOH$

Los complejos de paladio con H_2L^1 en forma de base de Schiff, se han obtenido empleando como reactivo de partida el ligando tanto en forma de tetrahydroquinazolina ($H_2L^1_{TQ}$), como de base de Schiff ($H_2L^1_{BS}$). El esquema 5.9 sirve para ilustrar los métodos empleados en la obtención de $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$ y $Pd(HL^1_{BS})_2 \cdot MeOH$. Nótese que $Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$ se puede obtener por dos vías distintas, denominadas métodos **I** y **II**.

$Pd(L^1_{BS}) \cdot 3H_2O$. Método **I**: A una disolución de $H_2L^1_{TQ}$ (0,10 g, 0,23 mmol) en 20 mL de MeOH, se le añade $Pd(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,05 g, 0,23 mmol) disuelto en 20 mL de MeOH. La mezcla obtenida se calienta durante 4 h (o bien se agita a temperatura ambiente durante 16 h), obteniéndose una suspensión. La suspensión se filtra a vacío y el polvo verde obtenido se lava con éter dietílico y se deja secar al aire. Rendimiento = 0,11 g (78%). RMN de 1H (500 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 8,70 (s, 1H, H14), 8,45 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, H17), 7,80 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, H16), 7,78 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,63 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H12), 7,46 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, H20), 7,42 (dt, $J = 7,8$ y 1,5 Hz, 1H, H11), 7,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H10), 7,30 (dd, $J = 7,4$ y 1,2 Hz, 1H, H9), 7,13 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H3 + H5), 6,93 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, H19), 6,59 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H21), 4,24 (s, 2H, H7), 2,36

(s, 3H, H40). RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 174,1 (C22), 168,2 (C14), 148,2 (C15), 144,2 (C23), 142,6 (C1), 140,4 (C4 + C13), 138,2 (C17), 137,3 (C8), 136,8 (C20), 132,0 (C18), 131,3 (C9), 130,7 (C10), 129,3 (C11), 129,0 (C3 + C5), 126,9 (C2 + C6), 122,6 (C16), 119,9 (C12), 114,9 (C21), 111,7 (C19), 49,8 (C7), 21,3 (C40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3442, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1586, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1336, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1142. MS (FAB $^+$, Disulfuro) m/z (%) [aducto]: 536,0 (100) $[\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})+\text{H}]^+$. Análisis elemental: C 48,2; H 3,9; N 7,0; S 5,2%, calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6\text{PdS}$: C 48,8; H 4,2; N 7,1; S 5,4%.



Esquema 5.9. Métodos de obtención de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2$.

$\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Método **II**: Alternativamente, $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se puede obtener por síntesis plantilla. Se mezcla una disolución de 8-hidroxiquinolina-2-carboxaldehído (0,04 g, 0,23 mmol) en 20 mL de metanol con $\text{Pd}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,05 g, 0,23 mmol) y la mezcla se refluxe 5 min. A continuación se añade 2-tosilaminometilanilina (0,06 mg, 0,23 mmol) disuelto en 20 mL de metanol y se refluxe, completando el tiempo de reacción hasta 4 h. Se forma así un sólido verde, que se filtra a vacío, se lava con éter dietílico y se seca al aire.

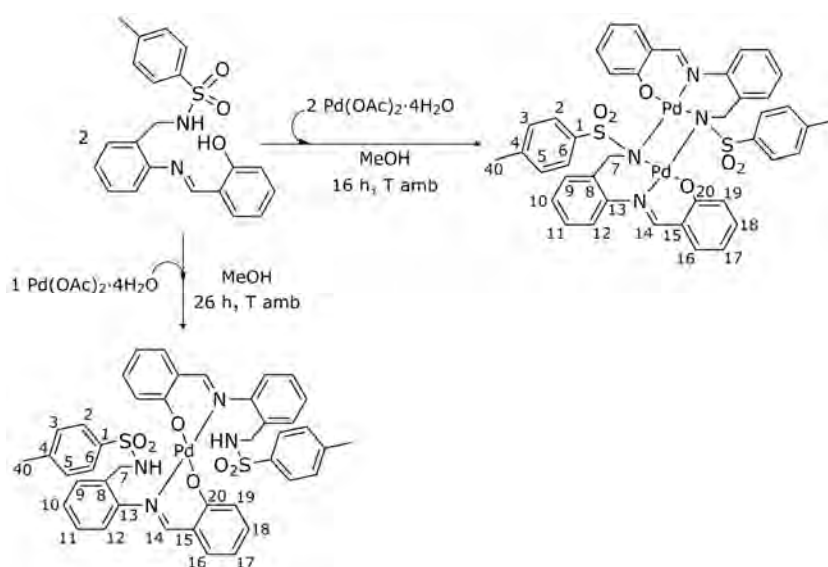
5.3. Síntesis de complejos

La recristalización de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en cloroformo conduce a la formación de cristales de color verde apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, hallándose que se trataba de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

$\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2\cdot\text{MeOH}$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ (0,28 g, 0,64 mmol) en 20 mL de metanol se le añade $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,04 g, 0,32 mmol) disuelto en 20 mL de metanol. La disolución se calienta a reflujo durante 2 h obteniéndose una suspensión. Durante la reacción, el color de la disolución cambia desde el verde inicial, originado por la formación de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})$, al granate final, debido a $\text{Pd}(\text{HL}^1_{\text{BS}})_2\cdot\text{MeOH}$. La suspensión se filtra y se obtiene un polvo granate, que se lava con éter dietílico y se seca al aire. Rendimiento: 0,18 g (57%). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 9,33 (s, 2H, H14), 8,16 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H17), 7,90 (t, $J = 6,1$ Hz, 2H, HNSO_2), 7,74 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H16), 7,70 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H2+H6), 7,42 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, H9), 7,37 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H3+H5), 7,27 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, H12), 7,25 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, H10), 7,20 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H11), 7,14 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, H20), 6,84 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H19), 6,49 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H21), 4,16 (d, $J = 6,0$ Hz, 4H, H7), 2,37 (s, 6H, H40). RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 158,6 (C14), 139,5 (C17), 130,7 (C20), 129,8 (C3 + C5), 129,3 (C9), 127,8 (C11), 127,8 (C10), 126,8 (C2 + C6), 120,0 (C16), 118,5 (C12), 114,1 (C21), 112,7 (C19), 42,4 (C7), 21,4 (C40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3430, $\nu(\text{NH})$ 3289, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1598, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1328, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1161. MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 1005,1 (10) [$\text{Pd}(\text{HL}^1)_2+\text{K}$]⁺. Análisis elemental C 58,9; H 4,0; N 8,5; S 6,4%, calculado para $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_7\text{PdS}_2$: C 58,9; H 4,4; N 8,4; S 6,4%.

5.3.1.2 Pd₂(L²_{BS})₂ y Pd(HL²_{BS})₂·H₂O

Los complejos de paladio con el ligando H₂L² en forma de base de Schiff, se obtienen según se resume en el esquema 5.10 y se detalla a continuación.



Esquema 5.10. Métodos de obtención de Pd₂(L²_{BS})₂ y Pd(HL²_{BS})₂·H₂O.

Pd₂(L²_{BS})₂. A una disolución de H₂L²_{BS} (0,15 g, 0,39 mmol) en 20 mL de metanol se le añade otra disolución de Pd(OAc)₂·4H₂O (0,10 g, 0,39 mmol) en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 h. Durante este tiempo se va formando un sólido naranja que se filtra, se lava con metanol y se seca en desecador. Rendimiento = 0,14 g (73%). RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ en ppm): 8,10 (s, 2H, H14), 7,57 (d, 2H, H16), 7,52 (d, 4H, H2+H6), 7,39 (t, 2H, H18), 7,15 (t, 2H, H10), 7,14 (t, 2H, H11), 7,12 (d, 2H, H9), 6,95 (d, 2H, H19), 6,88 (d, 4H, H3 + H5), 6,71 (d, 2H, H12), 6,68 (t, 2H, H17), 4,12 (s, 4H, H7), 2,20 (s, 6H, H40). IR (KBr, ν/cm⁻¹): ν(C=N_{imi}) 1585, ν_{as}(SO₂) 1327, ν_s(SO₂) 1156. MS (FAB⁺, MNBA) *m/z* (%) [aducto]: 970,7 (26) [Pd₂(L²)₂+H]⁺, 485,2 (100) [Pd(L²)+H]⁺. Análisis elemental: C 52,2; H 4,0; N 5,7; S

5.3. Síntesis de complejos

6,5%; calculado para $C_{42}H_{36}N_4O_6Pd_2S_2$: C 52,0; H 3,7; N 5,8; S 6,6%.

La recristalización de $Pd_2(L^2_{BS})_2$ en acetona conduce a la formación de cristales rómbicos de color naranja que sirven para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, hallándose que se trataba de $Pd_2(L^2_{BS})_2 \cdot Me_2CO$.

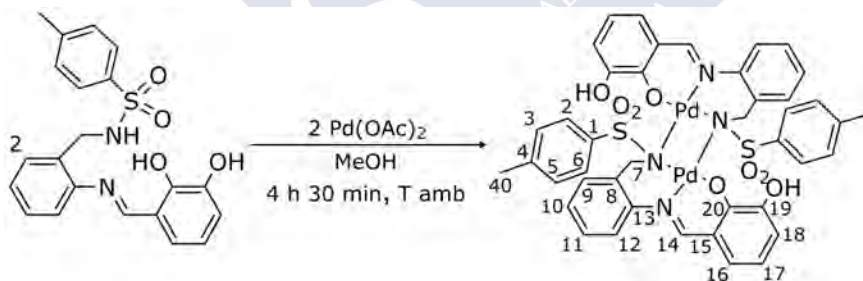
$Pd(HL^2_{BS})_2 \cdot H_2O$. A una disolución de $H_2L^2_{BS}$ (0,15 g, 0,39 mmol) en 20 mL de metanol se le añade lentamente otra disolución de $Pd(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,05 g, 0,18 mmol) en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 26 h, formándose un sólido amarillo que se filtra a vacío, se lava con metanol y se seca al aire. Rendimiento = 0,15 g (86%). RMN de 1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 7,89 (s, 2H, H14), 7,88 (s, 2H, H14'), 7,79 (t, 2H, HN'), 7,69 (t, 2H, HN), 7,51 (d, 4H, H2+H6), 7,43 (d, 4H, H2'+H6'), 7,39 (d, 2H, H9), 7,34 (t, 2H, H11), 7,30 (d, 2H, H16), 7,15 (t, 2H, H18), 7,05 (d, 4H, H3 + H5), 6,92 (d, 4H, H3' + H5'), 6,52 (t, 2H, H17 y H17'), 5,82(d, 2H, H19 y H19'), 4,23 (d, 1H, H7_{eq}), 3,95 (d, 1H, H7_{ax}), 4,21 (d, 2H, H7'_{eq}), 3,86 (d, 2H, H7'_{ax}), 2,18 (s, 6H, H40 y H40'). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3272, $\nu(C=N_{imi})$ 1609, $\nu_{as}(SO_2)$ 1320, $\nu_s(SO_2)$ 1158. MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 864,1 (9) [$Pd(HL^2)_{2+H}$]⁺. Análisis elemental: C 57,3; H 4,3; N 6,3; S 7,2%; calculado para $C_{42}H_{40}N_4O_7PdS_2$: C 57,1; H 4,5; N 6,3; S 7,3%.

La evaporación de una disolución de $Pd(HL^2_{BS})_2$ en acetona, condujo a la formación de cristales de color naranja apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.3.1.3 $Pd_2(L^3_{BS})_2$

A una disolución de $H_2L^3_{BS}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en 20 mL de metanol se le añade otra disolución de $Pd(OAc)_2$ (0,03 g, 0,13 mmol)

en 20 mL de metanol (esquema 5.11). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 h 30 min, al cabo de las cuales se ha formado un precipitado naranja. El precipitado se filtra, se lava con MeOH y se seca en desecador. Rendimiento = 0,03 g (55%). RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 8,04 (s, 2H, HO19), 8,01 (s, 2H, H14), 7,26 (m, 8H, H2+H6, H16, H17), 7,11 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H18), 6,98 (m, 6H, H3 + H5, H10), 6,89 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H, H12), 6,84 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H9), 6,57 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, H11), 6,23 (d, $J = 14,2$ Hz, 2H, H7), 4,53 (d, $J = 14,2$ Hz, 2H, H7), 2,26 (s, 6H, H40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3429, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1618, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1333, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1151. MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z (%) [aducto]: 1002,0 (9) $[\text{Pd}_2(\text{L}^3)_2+\text{H}]^+$, 501,2 (100) $[\text{Pd}(\text{L}^3)+\text{H}]^+$. Análisis elemental: C 50,7; H 3,7; N 5,9; S 6,6%; calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pd}_2\text{S}_2$: C 50,4; H 3,6; N 5,6; S 6,4%.



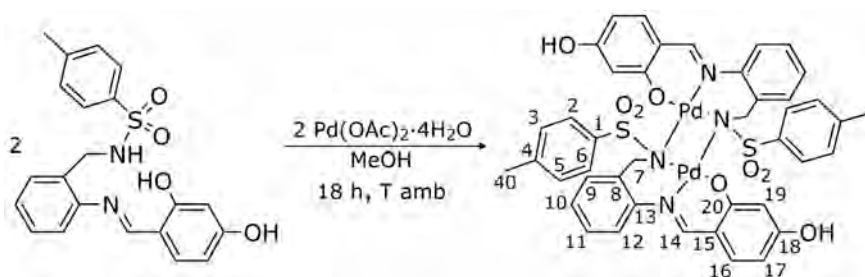
Esquema 5.11. Método de obtención de $\text{Pd}_2(\text{L}^3_{\text{BS}})_2$.

5.3.1.4 $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$

$\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ (0,15 g, 0,38 mmol) en 20 mL de metanol se le añade otra disolución de $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,09 g, 0,34 mmol) en 20 mL de metanol (esquema 5.12). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 h, al cabo de las cuales se ha formado un precipitado verde. El precipitado se filtra, se lava con MeOH y se seca en desecador. Rendimiento = 0,05 g (31%). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 9,88 (s, 2H, HO18), 7,57 (s, 2H, H14), 7,55 (d, 4H, H2 + H6), 7,08 (d, 4H, H3 + H5), 6,02 (d,

5.3. Síntesis de complejos

2H, H17), 5,23 (s, 2H, H19), 4,21 (dd, 2H, H7), 3,90 (dd, 2H, H7), 2,19 (s, 6H, H40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3367, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1598, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1315, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1155. Análisis elemental: C 50,6; H 3,9; N 6,0; S 6,6%; calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pd}_2\text{S}_2$: C 50,4; H 3,6; N 5,6; S 6,4%.



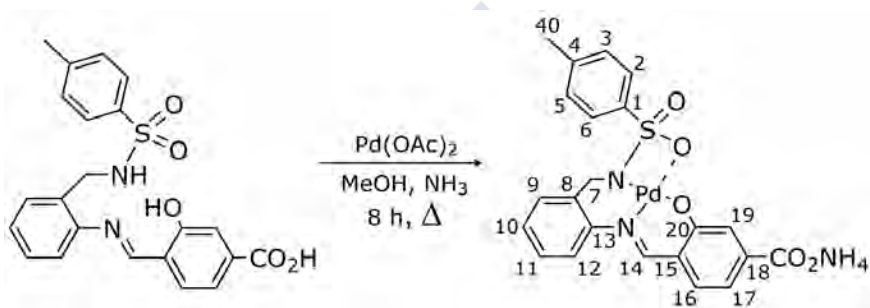
Esquema 5.12. Método de obtención de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$.

La lenta evaporación de 15 mL de una disolución metanólica procedente del filtrado de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2$ da lugar a la formación de cristales de color naranja que resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal encontrándose que se trataba de $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 1,75\text{MeOH}$.

5.3.1.5 $(\text{NH}_4)[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

A una disolución de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,05 g, 0,24 mmol) en 20 mL de MeOH, se le añade $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,24 mmol) disuelto en 20 mL de metanol (esquema 5.13). A la suspensión resultante se le añaden 2 gotas de NH_3 concentrado con el fin de desprotonar el ligando, lo que da lugar a una disolución. Ésta se refluje durante 8 h, obteniéndose así una suspensión. La suspensión se filtra a vacío y el sólido de color verde obtenido se lava con MeOH caliente y se seca al aire. Rendimiento = 0,03 g (24%). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 8,12 (s, 2H, H14), 7,61 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H16), 7,58 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H, H2 + H6), 7,34 (s, 2H, H19), 7,12 (d+t, 4H, H9+H11), 7,07 (t+d, 4H, H10+H17), 6,88 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H, H3+H5), 6,84 (d, 2H, H12), 4,14 (d, 4H, H7), 3,66 (s, 8H, H₄N), 2,18 (s, 6H, H40).

RMN de ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 167,6 (COO), 164,2 (C20), 162,7 (C14), 144,9 (C13), 142,5 (C1), 139,8 (C4), 137,6 (C18), 137,1 (C16), 133,4 (C8), 129,5 (C10), 128,8 (C9), 128,3 (C3 + C5), 126,8 (C11), 126,1 (C2+C6), 123,7 (C15), 121,7 (C12), 121,5 (C19), 114,9 (C17), 50,2 (C7), 21,2 (C40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{NH}_4)$ 3367, 3336, $\nu(\text{COO})$ 1724, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1607, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1384, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1134. MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z (%) [aducto]: 528,9 (100) $[\text{Pd}(\text{L}^5)+\text{H}]^+$, Análisis elemental: C 47,6; H 4,2; N 7,5; S 5,7%; calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6\text{PdS}$: C 46,1; H 4,1; N 7,5; S 5,7%.



Esquema 5.13. Método de obtención de $(\text{NH}_4)[\text{Pd}(\text{L}^5_{\text{BS}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

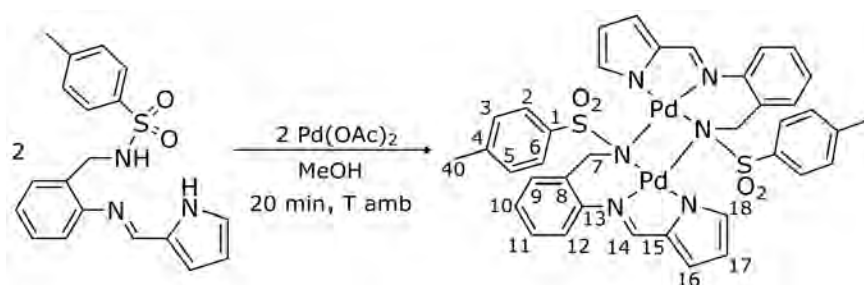
5.3.1.6 $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$

A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,28 mmol) en 25 mL de metanol se le añade $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,06 g, 0,28 mmol) disuelto en 25 mL de metanol (esquema 5.14). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 20 minutos. La disolución resultante se concentra en rotavapor, obteniéndose un sólido de color naranja, que se filtra y se seca en desecador. Rendimiento = 0,07 g (55%). RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 8,02 (a, 4H, H2 + H6), 7,76 (d, $J = 4,39$ Hz, 2H, H9), 7,75 (s, 2H, H14), 7,65 (d, 2H, H16), 7,35 (t, $J = 3,30$ Hz, 2H, H10), 7,15 (t, $J = 4,39$ Hz, 2H, H11), 6,94 (d, $J = 8,79$ Hz, 4H, H3 + H5), 6,85 (d, $J = 4,40$ Hz, 2H, H18), 6,75 (d, $J = 4,40$ Hz, 2H, H12), 6,25 (t, 2H, H17), 6,01 (d, $J = 14,29$ Hz, 2H, H7), 4,38 (d, $J = 14,29$ Hz, 2H H7), 2,25 (s, 6H, H40). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1585, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1322, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1152. MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z

5.3. Síntesis de complejos

(%) [aducto]: 916,0 (40) $[\text{Pd}_2(\text{L}^6)_{2}+\text{H}]^+$. Análisis elemental: C 49,6; H 3,9; N 9,5; S 6,7%; calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}_2\text{S}_2$: C 49,8; H 3,7; N 9,2; S 7,0.

La evaporación de 15 mL de una disolución metanólica procedente del filtrado de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$ da lugar a la formación de cristales de color naranja que resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, encontrándose que se trataba de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$.

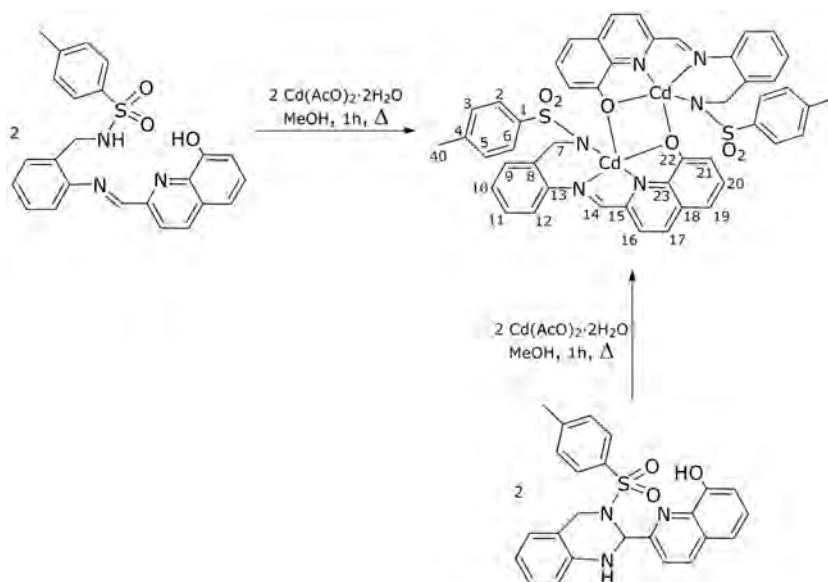


Esquema 5.14. Método de obtención de $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$.

5.3.2 Complejos de Cadmio

5.3.2.1 $\text{Cd}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$

El compuesto se ha obtenido tanto partiendo de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ como de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$, tal como se representa en el esquema 5.15 y se detalla a continuación. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ o $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ (0,08 g, 0,19 mmol) en metanol (80 mL) se le añade $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,05 g, 0,19 mmol) y la mezcla se refluxe durante 1h. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se obtiene una suspensión de color rojizo. La suspensión se filtra y se aísla un sólido de color naranja, que se lava con metanol (10 mL) y se seca al aire.



Esquema 5.15. Método de obtención de $\text{Cd}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$.

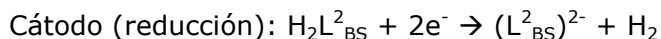
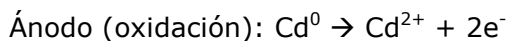
Rendimiento: 0,06 g (66%). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 9,00 (s, 1H, H14), 8,48 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz, H17), 7,89 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz, H16), 7,66 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz, H2 + H6), 7,46 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H12), 7,45 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, H20), 7,28 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, H11), 7,12 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz, H3 + H5), 7,05 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, H10), 6,88 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H9), 6,86 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H19), 6,75 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H21), 4,22 (s, 2H, H7), 2,29 (s, 3H, H40). UV-Vis (CH_3OH , λ en nm, ϵ entre paréntesis): 208 (20000), 256 (6800), 276 (6000). MS (FAB^+ , MNBA) m/z (%) [aducto]: 1085,1 (100) [$\text{Cd}_2(\text{L}^1)_2 + \text{H}$] $^+$, 542,1 (63) [$\text{Cd}(\text{L}^1_{\text{BS}}) + \text{H}$] $^+$; IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imi}})$ 1590, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1343, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1163. Análisis elemental: C 53,3; H 3,8; N 8,0; S 6,0%, calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$: C 53,3; H 3,7; N 7,7; S 5,9%.

5.3.2.2 $\text{Cd}(\text{L}^2_{\text{BS}})$

El compuesto se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ y cadmio metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1, conectada a una fuente de alimentación de

5.3. Síntesis de complejos

voltaje variable y a un miliamperímetro. A continuación se muestran las semireacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo.



De acuerdo con la 1ª y 2ª ley de Faraday, el tiempo de electrolisis para la reacción de M con H₂L en relación molar 1:1, se calcula aplicando la **ecuación 1** donde, **m** es masa del ligando (en mg), **I** es la intensidad de corriente (en mA), **M** es la masa molecular del ligando y **n** es el número de electrones cedidos por el metal en el proceso redox.



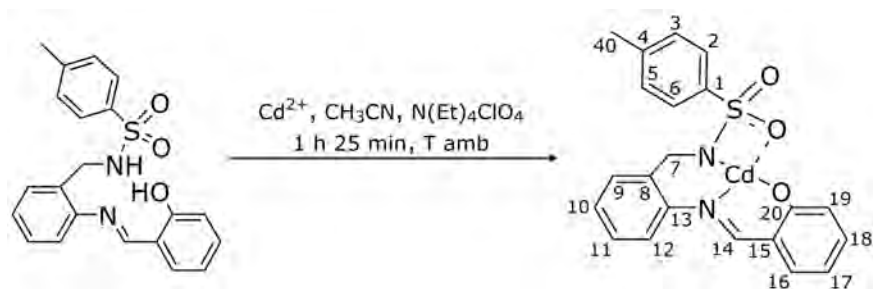
$$t = \frac{m \times 96500}{I \times (M/n) \times 3600} \quad (\text{ecuación 1})$$

Fig. 5.1. Celda electroquímica.

La reacción global que tiene lugar se resume en el esquema 5.16 y el procedimiento experimental detallado se describe a continuación. A una disolución de H₂L²_{BS} (0,10 g, 0,26 mmol) en acetonitrilo (60 mL) se le añade perclorato de tetraetilamonio (0,02 g), que actúa como electrolito conductor. La suspensión se agita y una vez disuelto el electrolito, se coloca un cátodo inerte de platino y un ánodo consumible de Cd. Ambos electrodos están en contacto con la disolución y conectados a una fuente de alimentación y a un amperímetro (fig. 5.1). La disolución se electroliza con paso constante de corriente con una intensidad de 5 mA y un voltaje de 5 V durante 1 h y 25 min.

Una vez transcurrido el tiempo calculado de reacción, se obtiene una disolución que se concentra en rotavapor, formándose

así un aceite. Dicho aceite se trata con éter dietílico (10 mL) y se agita, obteniendo un sólido pulverulento de color verde claro como producto final. El sólido se filtra a vacío y se deja secar al aire.



Esquema 5.16. Método de obtención de $\text{Cd}(\text{L}^2_{\text{BS}})$.

Rendimiento: 0,08 g (67%). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 8,23 (s, 1H, H14), 7,68 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,25 (t, $J = 5,6$ Hz, 1H, H11), 7,16 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,12 (t, 1H, H10), 7,01 (d, $J = 6,3$ Hz, 1H, H16), 6,91 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H, H9), 6,86 (d, $J = 6,7$ Hz, 1H, H19), 6,59 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H, H12), 6,39 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, H17), 4,22 (s, 2H, H7), 2,29 (s, 3H, H40). UV-Vis (CH_3OH , λ en nm, ϵ entre paréntesis): 198 (22000), 208 (25000), 226 (25000) 268 (12000), 337 (8900). MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 491,0 (100) $[\text{Cd}(\text{L}^2)+\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1343, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1156. Análisis elemental: C 51,0; H 3,5; N 5,6; S 6,2%; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CdN}_2\text{O}_3\text{S}$: C 51,4; H 3,7; N 5,7; S 6,5%.

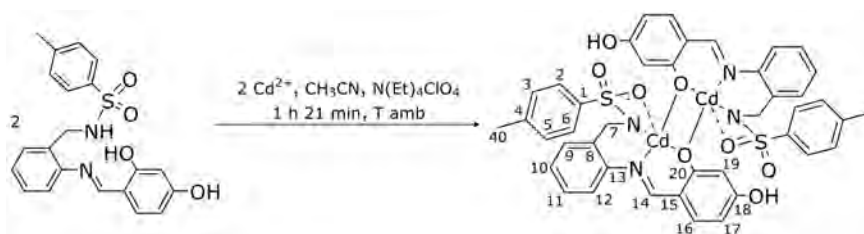
5.3.2.3 $\text{Cd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

El compuesto se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ y cadmio metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se recoge en el esquema 5.17.

El procedimiento experimental coincide con el descrito en el apartado 5.3.2.2, aunque en el presente caso se parte de una

5.3. Síntesis de complejos

disolución de $H_2L^4_{BS}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (60 mL), que se electroliza con paso constante de corriente con una intensidad de 5 mA durante 1 h y 21 min. Una vez finalizada la síntesis, se concentra en rotavapor la disolución hasta la formación de un aceite. Éste se rompe con éter dietílico (10 mL) y agitación a temperatura ambiente, obteniendo así un sólido pulverulento de color verde oscuro, que se filtra y deja secar al aire.

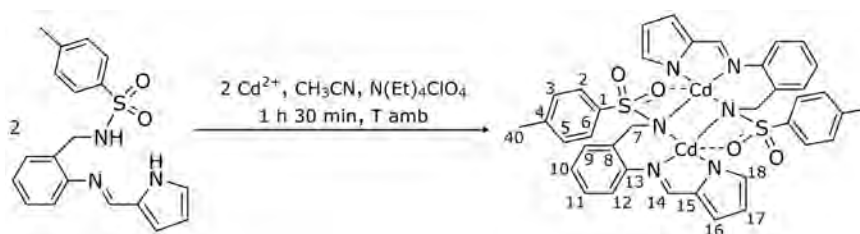


Esquema 5.17. Método de obtención de $Cd_2(L^4_{BS})_2 \cdot 8H_2O$.

Rendimiento: 0,02 g (14%). RMN de 1H (500 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 9,45 (s, 1H, HO18), 8,05 (s, 1H, H14), 7,65 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,21 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H, H11), 7,20 (d, 1H, H16), 7,15 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,02 (d, 1H, H17), 6,96 (d, 1H, H12), 6,91 (d, 1H, H9), 6,89 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H, H10), 5,94 (d, $J = 6,44$ Hz, 1H, H19), 3,85 (s, 2H, H7), 2,29 (s, 3H, H40). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 1015,0 (55) [$Cd_2(L^4) + H^+$]. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(OH)$ 3435, $\nu(C=N)$ 1593, $\nu_{as}(SO_2)$ 1326, $\nu_s(SO_2)$ 1158. Análisis elemental: C 43,2; H 4,3; N 4,8; S 5,6%, calculado para $C_{42}H_{52}Cd_2N_4O_{16}S_2$: C 43,6; H 4,5; N 4,8; S 5,5%.

5.3.2.4 $Cd_2(L^6_{BS})_2 \cdot 4H_2O$

El compuesto se ha obtenido partiendo de $H_2L^6_{BS}$ y cadmio metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se recoge en el esquema 5.18.



Esquema 5.18. Método de obtención de $\text{Cd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento experimental coincide con el descrito en el apartado 5.3.2.2, aunque en el presente caso se parte de una disolución de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (60 mL), que se electroliza con paso constante de corriente con una intensidad de 10 mA durante 1 h y 30 min. Una vez transcurrido el tiempo calculado de reacción, se obtiene una disolución, que se concentra en rotavapor hasta la formación de un aceite. El aceite se agita con éter dietílico (10 mL) a temperatura ambiente, generándose así un sólido pulverulento de color amarillo-anaranjado. El sólido se filtra y seca al aire.

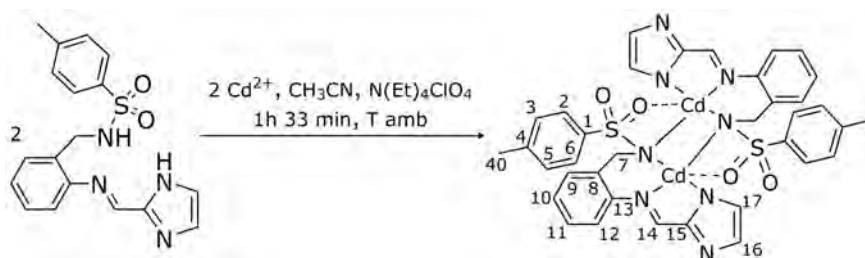
Rendimiento: 0,03 g (24%). RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 8,29 (s, 2H, H14), 7,67 (d, 4H, H2 + H6), 7,49 (t, 2H, H11), 7,13 (d, 2H, H12), 7,12 (t, 2H, H10), 7,11 (d, 4H, H3 + H5), 6,96 (d, 2H, H18), 6,81 (d, 2H, H9), 6,67 (d, 2H, H16), 6,19 (t, 2H, H17), 3,99 (d, 4H, H7), 2,30 (s, 6H, H40). UV-vis (CH_3OH , λ en nm, ϵ entre paréntesis): 204 (8900), 226 (3900), 285 (2400) 329 (2200). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%): 928,9 (45) $[\text{Cd}_2(\text{L}^6) + \text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3446, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1575, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1334, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1160. Análisis elemental: C, 45,4; H, 4,5; N, 8,8; S, 6,5; calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$: C 45,7; H 4,2; N 8,4; S 6,4.

5.3.2.5 $\text{Cd}_2(\text{L}^7_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}(\text{HL}^7)_2$

El compuesto se ha obtenido partiendo de una mezcla de los dos isómeros de H_2L^7 ($\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ y $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{TQ}}$) y cadmio metálico (ánodo)

5.3. Síntesis de complejos

utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se recoge en el esquema 5.19.



Esquema 5.19. Método de obtención de $\text{Cd}_2(\text{L}^7_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento experimental coincide con el descrito en el apartado 5.3.2.2, aunque en el presente caso se parte de una disolución de $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,15 mmol) en acetonitrilo (80 mL). Ésta se electroliza con paso constante de corriente ($I = 5 \text{ mA}$) durante 1 h. y 33 min. Transcurrido el tiempo de reacción se obtiene una suspensión, que se filtra para aislar un sólido de color crema. El sólido se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire.

Rendimiento: 0,03 g (41%). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 8,44 (s, 1H, H14), 7,65 (d, 1H, $J = 8,2 \text{ Hz}$, H6 + H2), 7,18 (s, 1H, H16), 7,15 (t, 1H, $J = 8,2 \text{ Hz}$, H11), 7,05 (d, 1H, $J = 8,0 \text{ Hz}$, H9), 7,05 (d, 1H, $J = 8,0 \text{ Hz}$, H5 + H3), 7,05 (d, 1H, $J = 8,0 \text{ Hz}$, H17), 6,95 (t, 1H, $J = 7,6 \text{ Hz}$, H10), 6,83 (d, 1H, $J = 7,3 \text{ Hz}$, H12), 4,2 (s, 2H, H7), 2,27 (s, 3H, H40). MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z (%) [aducto]: 930 (86) [$\text{Cd}_2(\text{L}^7)_2 + \text{H}$] $^+$, 821,1 (100) [$\text{Cd}(\text{HL}^7)_2 + \text{H}$] $^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3448, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1614, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1347, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1128. Análisis elemental: C 44,1; H 3,4; N 11,0; S 6,2; calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cd}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$: C 44,7; H 3,7; N 11,6; S 6,6.

5.3.2.6 $\text{Cd}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$, $\text{Cd}(\text{HL}^8)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^8)_4(\text{HL}^8)_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}_2(\text{L}^8)(\text{HL}^8)(\text{OH})$

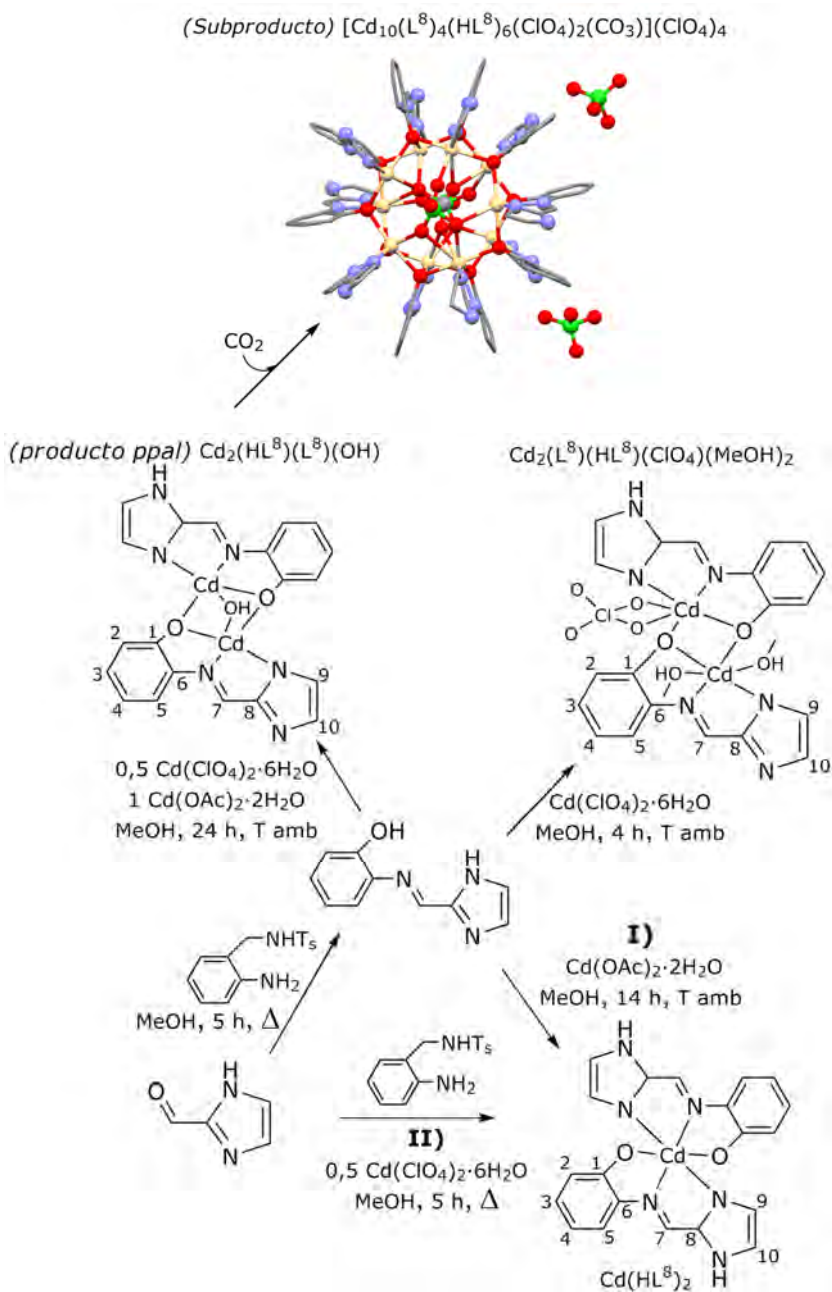
Los complejos de cadmio con el ligando H_2L^8 se obtienen según se resume en el esquema 5.20 y se detalla a continuación. $\text{Cd}(\text{HL}^8)_2$ se puede obtener por dos métodos alternativos, denominados métodos **I** y **II**.

$\text{Cd}(\text{HL}^8)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Método **I**. A una disolución de H_2L^8 (0,13 g, 0,72 mmol) en metanol (30 mL), se le añade lentamente otra disolución de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,09 g, 0,35 mmol), en metanol (30 mL). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 14 h, durante las cuales se va formando progresivamente un polvo de color amarillo. Dicho polvo se separa por filtración a vacío y se seca al aire.

$\text{Cd}(\text{HL}^8)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Método **II**. A una disolución de imidazol-2-carboxaldehído (0,08 g, 0,8 mmol) en metanol (25 mL) se le añade $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,17 g, 0,4 mmol) disuelto en 25 mL de metanol. A continuación, a la mezcla resultante se le adiciona 2-aminofenol (0,09 g, 0,8 mmol) y la mezcla se refluxa durante 5 h, durante las cuales se va formando un sólido amarillo, que se filtra y seca al aire.

Rendimiento: 0,11 g, (66%). RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 13,14 (s, 2H, HN), 8,62 (s, 2H, H7), 7,43 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, H5), 7,43 (d, 2H, H9), 7,19 (d, 2H, H10), 7,09 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, H3), 6,82 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, H2), 6,70 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, H4). MS (FAB⁺, MNBA): m/z (%) [aducto]: 485,1 (4) [$\text{Cd}(\text{HL}^8)_2 + \text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3438, $\nu(\text{NH})$ 3061, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1588. Análisis elemental: C 47,5; H 3,4; N 16,8%; calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CdN}_6\text{O}_3$: C 47,8; H 3,6; N 16,7%.

5.3. Síntesis de complejos



Esquema 5.20. Reacciones que dan lugar a los complejos de cadmio con $\text{H}_2\text{L}^{\text{B}}$.

La evaporación de 15 mL de la disolución metanólica procedente del filtrado de $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{B}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da lugar a la formación de cristales que resultaron apropiados para su estudio mediante

difracción de rayos X de monocristal, encontrándose que se trataba de $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{B}})_{2\text{BS}}$.

$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{B}})(\text{HL}^{\text{B}})(\text{OH})$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^{\text{B}}$ (0,19 g, 1 mmol) en metanol (30 mL) se le añade $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,21 g, 0,5 mmol), $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,27 g, 1 mmol) disuelto en 30 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante un período de 24 h. En el transcurso de la reacción se va formando un polvo de color amarillo, que se separa por filtración a vacío y se deja secar al aire.

Rendimiento: 0,10 g, (63%). MS (FAB⁺, MNBA): m/z (%) [aducto]: 614,9 (16) [$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{B}})(\text{HL}^{\text{B}})(\text{OH})+\text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3433, $\nu(\text{NH})$ 3040, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1603. Análisis elemental: C 39,5; H 2,4; N 13,4%, calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_3$: C 39,2; H 2,6; N 13,7%.

La evaporación de 15 mL de la disolución metanólica procedente del filtrado de $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{B}})(\text{HL}^{\text{B}})(\text{OH})$ da lugar a la formación de cristales de $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{B}})_4(\text{HL}^{\text{B}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, que resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. Este compuesto decanuclear se obtiene también cuando se hace pasar una corriente de CO_2 a través de una suspensión metanólica de $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{B}})(\text{HL}^{\text{B}})(\text{OH})$ (1 equiv.) y $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 equiv.).

RMN de ^1H (250 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 8,70 (s, H7), 7,18 (d, H5), 7,10 (t, H3), 6,90 (s, H9 ó H10), 6,76 (s, H9 ó H10), 6,59 (d, H2), 6,31 (t, H4). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3435, $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{MeOH}})$ 3220, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1608, $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ 1463, 1440, $\nu(\text{ClO}_4^-)$ 1144, 1113, 618. Análisis elemental: C 34,0; H 2,7; N 11,5%, calculado para $\text{C}_{204}\text{H}_{182}\text{Cd}_{20}\text{Cl}_8\text{N}_{60}\text{O}_{71}$: C 34,3; H 2,5; N 11,8%.

$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{B}})(\text{HL}^{\text{B}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^{\text{B}}$ (0,10 g, 0,53 mmol) en metanol (30 mL) se le añade $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,22 g, 0,53 mmol) disuelto en 30 mL de metanol. La mezcla se agita a

5.3. Síntesis de complejos

temperatura ambiente durante 4 h, obteniéndose una disolución de color amarillo, que se concentra a vacío. La concentración genera un aceite, que se rompe por agitación con éter dietílico (20 mL) durante 30 min. Se obtiene así un polvo de color marrón, que se separa por filtración y se deja secar al aire.

Rendimiento: 0,36 g (60%). RMN de ^1H (250 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 8,67 (s, 2H, H7), 7,43 (d, 2H, $J = 8,0$ y 1,4 Hz, H5), 7,35 (d, 4H, H9 + H10), 7,13 (t, 2H, $J = 8,2$, y 1,5 Hz, H3), 6,91 (d, 2H, $J = 8,1$ y 1,3 Hz, H2), 6,83 (t, 2H, $J = 8,0$ y 1,3 Hz; H4), 4,12 (s, 2H, HO_{MeOH}), 3,16 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{MeOH}}$). MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB): m/z (%) [aducto]: 696,8 (100) $[\text{Cd}_2(\text{L})(\text{HL})(\text{ClO}_4)+\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{MeOH}})$ 3250, $\nu(\text{NH})$ 3057, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1619, $\nu(\text{ClO})$ 1145, 1121, 1087, 636, 625. Análisis elemental: C 35,1, H 3,4; N 11,1%, calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cd}_2\text{ClN}_6\text{O}_8$: C 34,8; H 3,1; N 11,1%.

5.3.3 Complejos de zinc

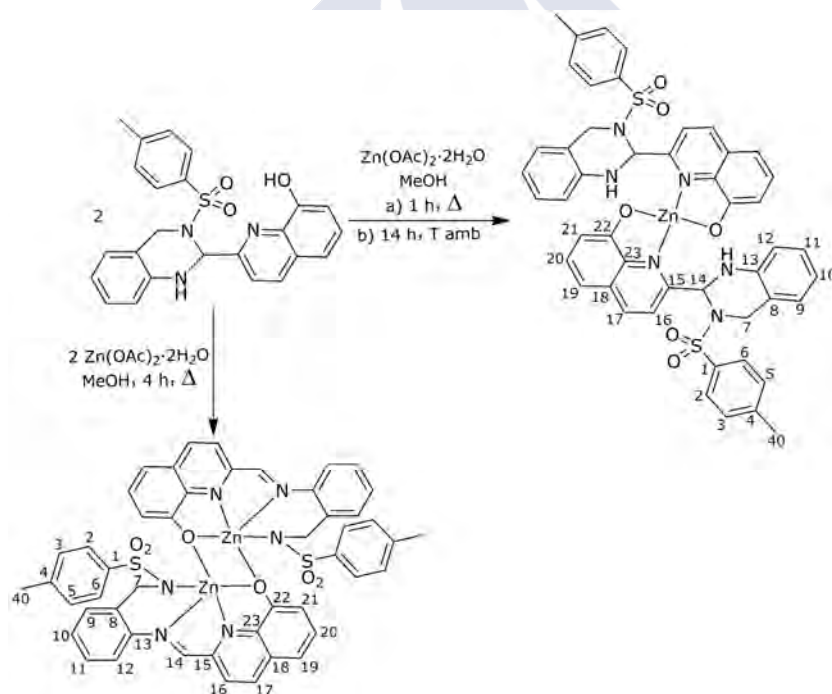
5.3.3.1 $\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ y $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Los complejos de zinc con el ligando H_2L^1 bajo la forma de tetrahydroquinazolina ($\text{H}_2\text{L}^2_{\text{TQ}}$) o de base de Schiff ($\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$), se obtienen según se resume en el esquema 5.21 y se detalla a continuación.

$\text{Zn}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{MeOH}$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ o $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{BS}}$ (0,08 g, 0,18 mmol) en metanol (40 mL) se le añade $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g, 0,18 mmol) disuelto en 40 mL de metanol. La mezcla se refluxa durante 4 h, al cabo de las cuales se obtiene una suspensión. La suspensión se filtra y se obtiene así un polvo de color naranja, que se lava con metanol y éter dietílico y se seca al aire.

Rendimiento: 0,04 g (50%). RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 8,90 (s, 1H, H14), 8,60 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz, H17), 7,98 (d,

1H, $J = 8,1$ Hz, H16), 7,75 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz, H2 + H6), 7,50 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, H20), 7,46 (d, 1H, $J = 8,2$ Hz, H12), 7,36 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, H11), 7,21 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, H10), 7,16 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz, H3 + H5), 7,08 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H9), 6,98 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H19), 6,81 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H21), 4,06 (s, 2H, H7), 2,29 (s, 3H, H40). UV-Vis (CH₃OH, λ en nm, ϵ entre paréntesis) 214 (22000), 234 (29000), 268 (30000), 341 (2900), 398 (2200). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 991,1 (100) [Zn₂(L¹)₂+H]⁺, 494,1 (13) [Zn(L¹_{BS}+H)]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3408, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1597, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1332, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1164. Análisis elemental: C 56,6; H 3,9; N 7,6; S 5,7%, calculado para C₅₀H₄₆N₆O₈S₂Zn₂: C 56,9; H 4,4; N, 8,0; S 6,1%.



Esquema 5.21. Método de obtención Zn₂(L¹_{BS})₂·2MeOH y Zn(HL¹_{TQ})₂·2H₂O.

Zn(HL¹_{TQ})₂·2H₂O. A una disolución de H₂L¹_{TQ} (0,2 g, 0,46 mmol) en metanol (40 mL) se le añade Zn(OAc)₂·2H₂O (0,05 g, 0,23 mmol) y se calienta a refluxo durante 1 h. Transcurrido dicho tiempo,

5.3. Síntesis de complejos

la suspensión amarilla resultante se filtra, y se lava con éter dietílico (10 mL). Se obtiene así un polvo de color amarillo que se seca al aire. Alternativamente, $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se puede obtener por agitación a temperatura ambiente de una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ en metanol y $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durante una noche.

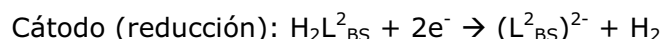
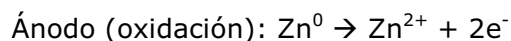
Rendimiento: 0,13 g (62%). RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 8,53 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H17), 5,76 (d, $J = 5,9$ Hz, 1H, H14), 4,36 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H, H7_{eq}), 3,94 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H, H7_{ax}) 2,23 (s, 3H, H40). MS (FAB⁺, Disulfuro) m/z (%) [aducto]: 925,1 (72) [$\text{Zn}(\text{HL}^1)_2 + \text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3423, $\nu(\text{NH})$ 3346, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1597, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1336, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1164. Análisis elemental C 60,4; H 4,4; N 8,8; S 6,8 %, calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}$: C 60,0; H 4,6; N 8,8; S 6,7.

La evaporación, a temperatura ambiente, de las aguas madres conduce a la formación de cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X, hallándose que se trataba de $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

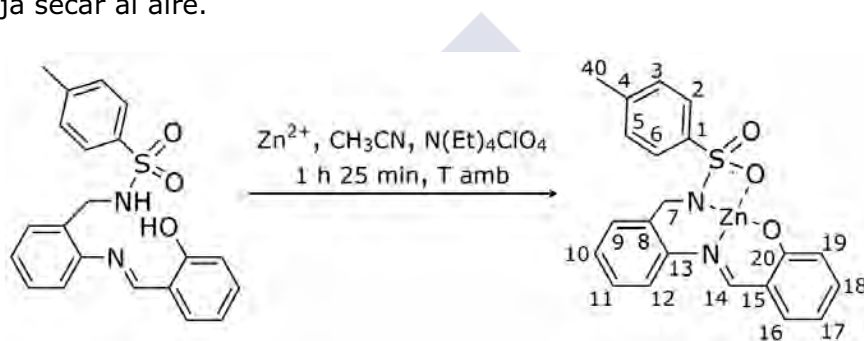
5.3.3.2 $\text{Zn}(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El compuesto se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ y cinc metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se resume en el esquema 5.22 y el procedimiento experimental detallado se describe a continuación. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (60 mL) se le añade perclorato de tetraetilamonio (0,05 g) como electrolito conductor. La suspensión se agita y una vez disuelto el electrolito, se coloca un cátodo inerte de platino y un ánodo consumible de Zn. Ambos electrodos están sumergidos en la disolución y conectados a una fuente de alimentación y a un amperímetro. La disolución se electroliza con paso constante de

corriente con una intensidad de 5,1 mA durante 1 h y 25 min. A continuación se muestran las reacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo.



Una vez transcurrido el tiempo calculado de síntesis (ecuación **1**), se obtiene una suspensión. Dicha suspensión se filtra, obteniendo un sólido de color verde, que se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire.

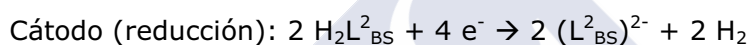
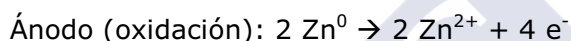


Esquema 5.22. Método de obtención de $\text{Zn}(\text{L}^2_{\text{BS}})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

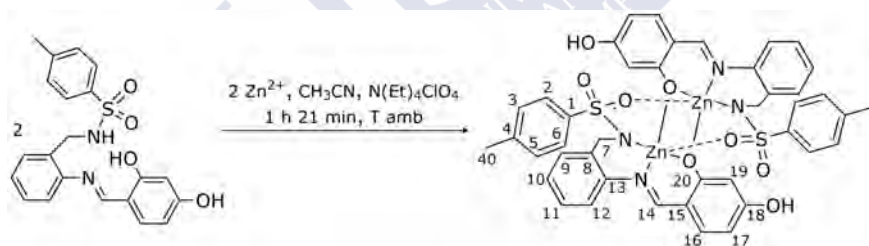
Rendimiento: 0,05 g (86%). RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 8,50 (s, 1H, H14), 7,66 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,40 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, H19), 7,34 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H16), 7,30 (t, 1H, H11), 7,22 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,16 (t, 1H, H18), 7,12 (t, $J = 5,3$ Hz, 1H, H10), 7,09 (d, 1H, H9), 6,77 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, H12), 6,59 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, H17), 3,90 (s, 2H, H7), 2,30 (s, 3H, H40). UV-Vis (CH_3OH , λ en nm, ϵ entre paréntesis) 202, (19300), 225 (16900), 268 (7800), 341 (4900), 390 (2500). MS (FAB^+ , Disulfuro) m/z (%) [aducto]: 443,1 (10) $[\text{ZnL}^2_{\text{BS}}+\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1616, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1395, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1150. Análisis elemental: C 52,3; H 4,3; N 5,7; S 6,4%; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{SZn}$: C 52,6; H 4,6; N 5,8; S 6,7%.

5.3.3.3 $Zn_2(L^4_{BS})_2$

El complejo dinuclear se ha obtenido partiendo de $H_2L^4_{BS}$ y cinc metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el proceso que se resume en el esquema 5.23. El procedimiento coincide con el descrito anteriormente en el apartado 5.3.3.2, utilizando ahora una disolución de $H_2L^4_{BS}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (60 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 5,2 mA durante 1 h y 21 min. Las semirreacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo se muestran a continuación.



Una vez transcurrido el tiempo calculado de reacción, se observa la formación de un sólido amarillo claro, que se separa por filtración, se lava con 20 mL de acetonitrilo y se seca en desecador.



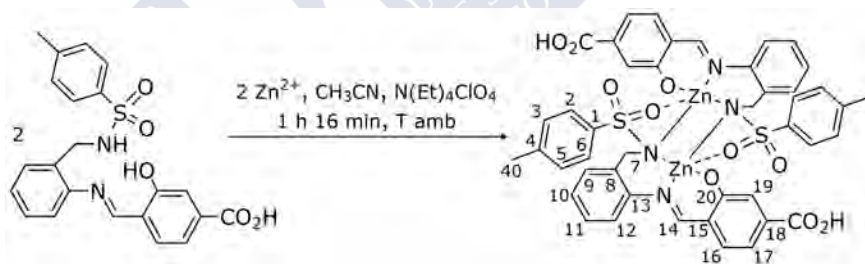
Esquema 5.23. Método de obtención de $Zn_2(L^4_{BS})_2$.

Rendimiento: 0,05 g (96%). RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ en ppm): 9,95 (s, 1H, OH18), 8,32 (s, 1H, H14), 7,64 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H2 + H6), 7,33 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, H12), 7,30 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, H9), 7,22 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H3 + H5), 7,20 (t, 1H, H11), 7,20 (d, 1H, H16), 7,10 (t, $J = 6,4$ Hz, 1H, H17), 7,05 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, H10), 6,12 (s, 1H, H19), 3,88 (s, 2H, H7), 2,31 (s, 3H, H40). MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z (%) [aducto]: 921,1 (15), $[Zn_2(L^4_{BS})_2]$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3369, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1616, $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1325, $\nu_s(\text{SO}_2)$

1157. Análisis elemental: C 55,2; H 3,8; N 6,0; S 6,8%, calculado para $C_{42}H_{36}N_4O_8S_2Zn_2$: C 54,9; H 4,0; N 6,1; S 7,0%.

5.3.3.4 $Zn_2(L^5_{BS})_2 \cdot 10H_2O$

El complejo dinuclear se ha obtenido partiendo de $H_2L^5_{BS}$ y cinc metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se recoge en el esquema 5.24. El procedimiento experimental coincide con el previamente descrito en el apartado 5.3.3.2, con la salvedad de que en este caso se utiliza una disolución de $H_2L^5_{BS}$ (0,10 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (80 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 5 mA durante 1 h y 16 min. Durante el proceso se observa desprendimiento de H_2 en el cátodo y formación de un sólido. Una vez transcurrido el tiempo calculado de reacción se obtiene una suspensión, que se filtra a vacío para obtener un sólido pulverulento amarillo claro. Dicho sólido se lava con 10 mL de CH_3CN y se deja secar al aire.



Esquema 5.24. Método de obtención de $Zn_2(L^5_{BS})_2 \cdot 10H_2O$.

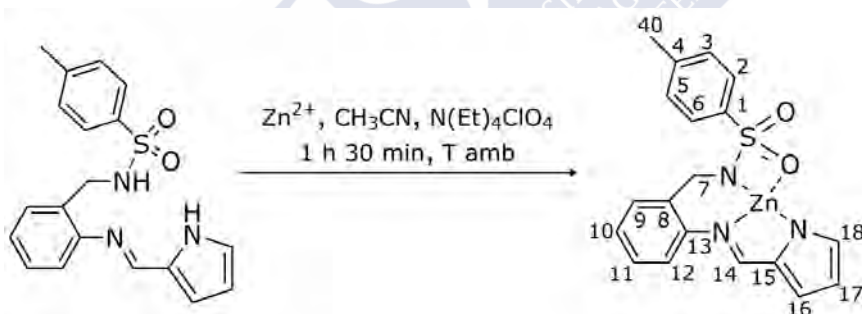
Rendimiento: 0,06 g (79%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 977,1 (100) [$Zn_2(L^5_{BS})_2 + H$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(O-H)$ 3436, $\nu(C=O)$ 1697, $\nu(C=N)$ 1614, $\nu_{as}(SO_2)$ 1326, $\nu_s(SO_2)$ 1158. Análisis elemental: C 45,1; H 4,6; N 4,9; S 5,7%, calculado para $C_{44}H_{56}N_4O_{20}S_2Zn_2$: C 45,7; H 4,9; N 4,9; S 5,6%.

5.3. Síntesis de complejos

5.3.3.5 $Zn(L^6_{BS}) \cdot 2H_2O$

El complejo se ha obtenido partiendo de $H_2L^6_{BS}$ y cinc metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el proceso que se resume en el esquema 5.25.

El procedimiento experimental coincide con el descrito para los demás compuestos, utilizando en este caso una disolución de $H_2L^6_{BS}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (80 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 10 mA durante 1 h y 30 min. Una vez transcurrido el tiempo calculado de reacción, se obtiene una disolución, que se concentra en rotavapor hasta la formación de un aceite. El aceite se agita con éter dietílico (10 mL), generándose así un sólido pulverulento de color amarillo, que se filtra y seca al aire.



Esquema 5.25. Método de obtención de $Zn(L^6_{BS}) \cdot 2H_2O$.

Rendimiento: 0,04 g (37%). RMN de 1H (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 7,88 (s, 2H, H14), 7,63 (t, 2H, H11), 7,60 (d, 4H, H2 + H6), 7,42 (d, 4H, H3 + H5), 7,42 (t, 2H, H10), 7,42 (d, 2H, H12), 7,25 (d, 2H, H18), 7,18 (d, 2H, H9), 6,68 (d, 2H, H16), 6,21 (t, 2H, H17), 4,28 (d, 4H, H7), 2,32 (s, 6H, H40). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 415,1 (50) [$Zn(L^6)$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(C=N)$ 1616, $\nu_{as}(SO_2)$ 1338, $\nu_s(SO_2)$ 1156. Análisis elemental C

50,0; H 4,5; N 9,8; S 6,9 %; calculado para $C_{19}H_{21}N_3O_4SZn$: C 50,4; H 4,7; N 9,3; S 7,1.

5.3.3.6 $Zn_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$ y $Zn_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(OH)$

Ambos compuestos se obtienen tal como se resume en el esquema 5.26 y se pormenoriza a continuación.

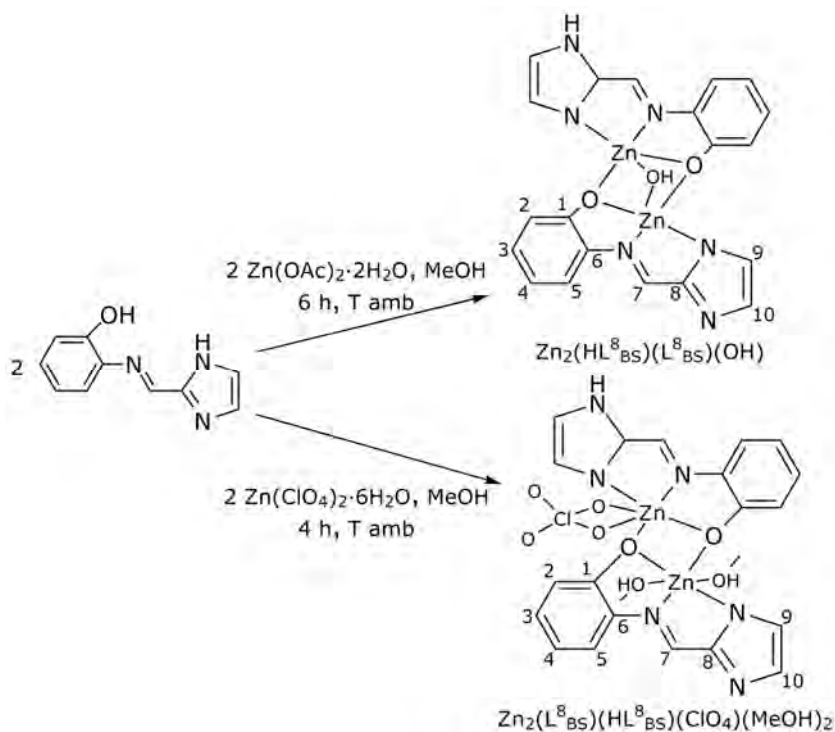
$Zn_2(L^8_{BS})(HL^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$. A una disolución de $H_2L^8_{BS}$ (0,10 g, 0,53 mmol) en metanol (30 mL) se le añade $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,20 g, 0,53 mmol) disuelto en 30 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 h, obteniéndose una disolución de color amarillo, que se concentra a vacío. La concentración genera un aceite, que se rompe por agitación en diclorometano (20 mL) durante 30 min. Se obtiene así un polvo de color amarillo, que se separa por filtración y se deja secar al aire.

Rendimiento: 0,05 g (29%). RMN de 1H (250 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 13,14 (s, 1H, HN), 8,64 (s, 1H, H7), 7,46 (d, 1H, H5), 7,41 (s, 2H, H9 + H10), 7,11 (t, 1H, H3), 6,84 (d, 1H, H2), 6,74 (t, 1H, H4). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB): m/z (%) [aducto]: 603,0 (100) [$Zn_2(L^8)(HL^8)(ClO_4)+H$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(OH)$ 3279, $\nu(NH)$ 3140, $\nu(C=N)$ 1618, $\nu(Cl-O)$ 1146, 1111, 1090, 636, 627. Análisis elemental: C 40,0; H 3,9; N 12,6%; calculado para $C_{22}H_{24}ClN_6O_8Zn_2$: C 39,6; H 3,6; N 12,6%.

$Zn_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(OH)$. A una disolución de $H_2L^8_{BS}$ (0,10 g, 0,53 mmol) en metanol (30 mL), se le añade lentamente otra disolución de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0,12 g, 0,53 mmol) en metanol (30 mL). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 h, durante las cuales se va formando progresivamente un polvo de color amarillo. Dicho polvo se separa por filtración a vacío y se seca en aire. Rendimiento: 0,08 g (62%). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(OH)$ 3422, $\nu(NH)$

5.3. Síntesis de complejos

3059, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1607. Análisis elemental: C 46,5; H 2,8; N 16,2 %, calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}_2$: C 46,2; H 3,3; N 16,2%.



Esquema 5.26 Método de obtención de $\text{Zn}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ y $\text{Zn}_2(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{OH})$.

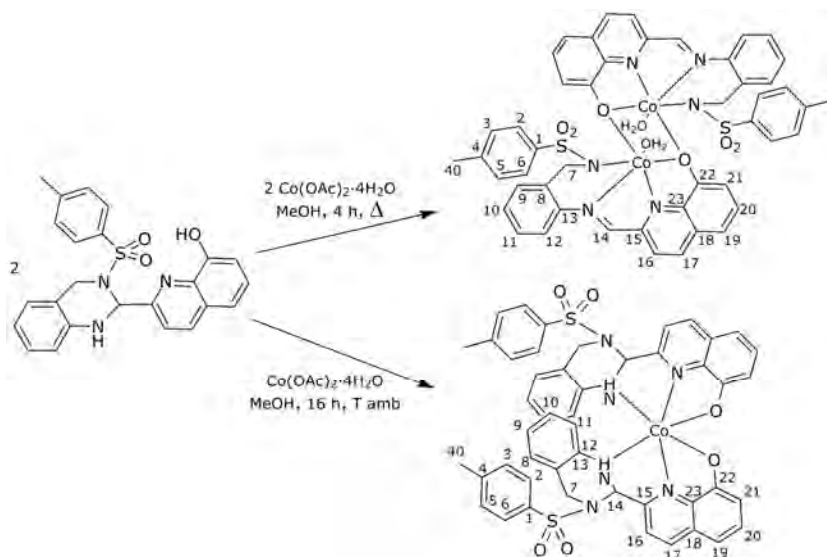
5.3.4 Complejos de cobalto

5.3.4.1 $\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Los complejos de cobalto $\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se han obtenido empleando como reactivo de partida H_2L^1 en forma de tetrahydroquinazolina ($\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$), según se resume en el esquema 5.27 y se detalla a continuación.

$\text{Co}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ (0,10 g, 0,23 mmol) en metanol (40 mL) se le añade $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g, 0,23 mmol) y la mezcla se refluxa durante 4 h. Se obtiene así una suspensión que se filtra para obtener un sólido marrón, el cual se

lava con éter dietílico (10 mL) y se seca al aire. Rendimiento: 0,03 g (29%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%): 977,0 (60) [Co₂(L¹)₂+H]⁺. μ (por ión Co²⁺) = 5,6 M.B (geometría octaédrica). IR (KBr, ν/cm⁻¹): ν(O-H) 3424, ν(C=N) 1575, ν_{as}(SO₂) 1334, ν_s(SO₂) 1164. Análisis elemental: C 54,9; H 4,3; N 7,8; S 5,8 %; calculado para C₄₈H₄₆N₆O₁₀S₂Co₂: C 55,0; H 4,4; N 8,0; S 6,1 %.



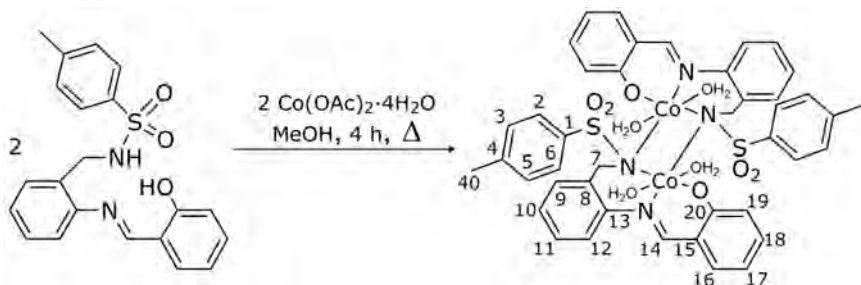
Esquema 5.27. Método de obtención Co₂(L¹_{BS})₂(H₂O)₂·2H₂O y Co(HL¹_{TQ})₂·H₂O.

Co(HL¹_{TQ})₂·H₂O. A una disolución de H₂L¹_{TQ} (0,20 g, 0,46 mmol) en metanol (40 mL) se le añade Co(OAc)₂·4H₂O (0,06 g, 0,23 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 h. Se obtiene así una suspensión que se filtra para obtener un sólido marrón, el cual se lava con éter dietílico (10 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 0,04 g (38%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%): 919,0 (12) [Co(HL¹)₂+H]⁺. μ (por ión Co²⁺) = 4,9 M.B (geometría octaédrica). IR (KBr, ν/cm⁻¹): ν(O-H) 3430, ν(N-H) 3330, 3304, ν(C=N_{quin}) 1595, ν_{as}(SO₂) 1344, ν_s(SO₂) 1163. Análisis elemental: C 61,8; H 4,2; N 8,9; S 6,7 %; calculado para C₄₈H₄₂N₆O₇S₂Co: C 61,5; H 4,3; N 9,0; S 6,8 %.

5.3. Síntesis de complejos

5.3.4.2 $\text{Co}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

El complejo de cobalto con el ligando H_2L^2 en forma de base de Schiff, se obtiene según se resume en el esquema 5.28 y se detalla a continuación.

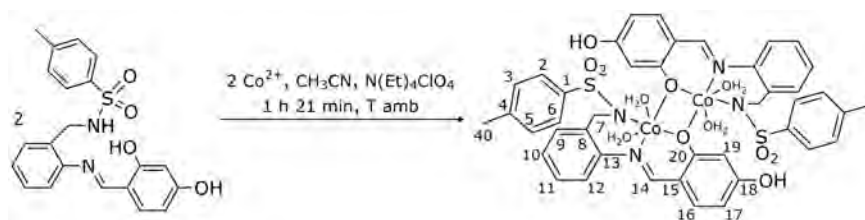


Esquema 5.28. Método de obtención de $\text{Co}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,26 mmol) en 20 mL de metanol se le añade lentamente otra disolución de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,07 g, 0,26 mmol) en 20 mL de metanol. La mezcla se refluxe durante 4 h y la disolución naranja resultante se concentra en rotavapor para dar un producto oleoso. El aceite se disuelve en 20 mL de éter dietílico y se agita durante 30 min., obteniéndose así un sólido de color amarillo. El sólido se filtra y se seca al aire. Rendimiento = 0,05 g (41%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 875,0 (100) [$\text{Co}_2(\text{L}^2)_2 + \text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3438, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1611, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1335, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1157. Análisis elemental: C 53,0; H 4,5; N 5,8; S 6,4%; calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$: C 53,3; H 4,7; N 5,9; S 6,8%.

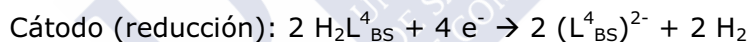
5.3.4.3 $\text{Co}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

El complejo se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ y cobalto metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se resume en el esquema 5.29 y el procedimiento experimental detallado se describe a continuación.



Esquema 5.29. Método de obtención de $\text{Co}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (60 mL) se le añade perclorato de tetraetilamonio (0,05 g) como electrolito conductor. La suspensión se agita y una vez disuelto el electrolito, se coloca un cátodo inerte de platino y un ánodo consumible de Co. Ambos electrodos están sumergidos en la disolución y conectados a una fuente de alimentación y a un amperímetro. La disolución se electroliza con paso constante de corriente con una intensidad de 5,2 mA durante 1 h y 21 min. A continuación se muestran las reacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo.



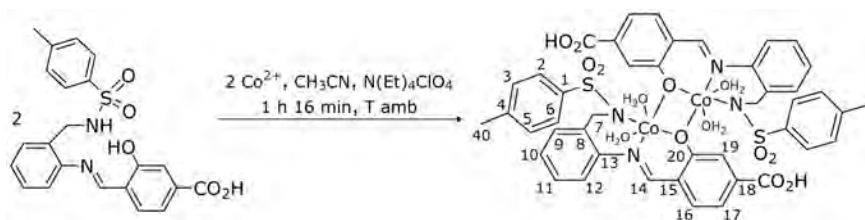
Una vez finalizada la síntesis, se observa la formación de un sólido insoluble de color amarillo claro que se separa por filtración, se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,05 g (79%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 907,2 (100) [$\text{Co}_2(\text{L}^4)_2 + \text{H}^+$]; 454,3 (38) [$\text{Co}(\text{L}^4) + \text{H}^+$]. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{agua}})$ 3436, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3267, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1608, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1358, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1132. Análisis elemental: C 51,0; H 4,7; N 5,5; S 6,1 %; calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$: C 51,5; H 4,5; N 5,7; S 6,6 %.

5.3.4.4 $\text{Co}_2(\text{L}^5_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

El complejo dinuclear se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ y cobalto metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la

5.3. Síntesis de complejos

que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el proceso que se resume en el esquema 5.30.



Esquema 5.30. Método de obtención de $\text{Co}_2(\text{L}^5_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

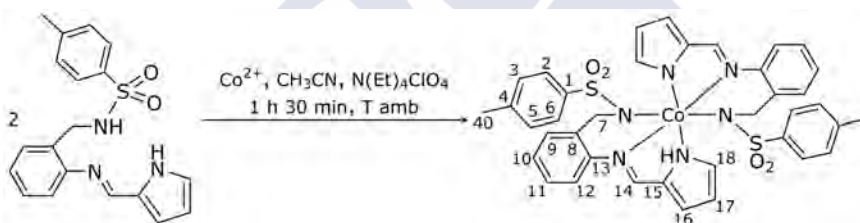
El procedimiento experimental coincide con el previamente descrito en el apartado 5.3.4.3, con la salvedad de que en este caso se utiliza una disolución de $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (60 mL) y corriente de intensidad 5,1 mA durante 1 h y 16 min. Una vez transcurrido el tiempo de reacción calculado, se obtiene una suspensión, que se filtra, para obtener un sólido marrón, se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,04 g (61%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 963,1 (50) [$\text{Co}_2(\text{L}^5)_2+\text{H}$]⁺; 482,2 (100) [$\text{Co}(\text{L}^5)+\text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3435, $\nu(\text{C=N})$ 1613, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1324, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1159. Análisis elemental: C 50,9; H 4,1; N 5,3; S 6,0%; calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$: C 51,1; H 4,3; N 5,4; S 6,2%.

5.3.4.5 $\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})$ y $\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$

El complejo mononuclear se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ y cobalto metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el proceso que se resume en el esquema 5.31.

El procedimiento experimental coincide con el previamente descrito en el apartado 5.3.4.3, con la salvedad de que en este caso se utiliza una disolución de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (80 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 10 mA durante 1 h y 30 min. Transcurrido el tiempo de

reacción calculado se obtiene una suspensión, que se filtra para aislar un sólido de color pardo-rojizo. El sólido se lava con 20 mL de acetonitrilo y se seca en desecador. Rendimiento: 0,05 g (54%). RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm): 12,4 (s, 1H; $\text{HN}_{\text{pirrol}}$), 8,28 (s, 1H, H14), 7,73 (d, 2H, H2 + H6), 7,59 (d, 1H, H9), 7,31 (d, 2H, H3 + H5), 7,27 (t, 1H, H11), 7,18 (d, 1H, H18), 7,12 (t, 1H, H17), 7,10 (t, 1H, H10), 7,00 (d, 1H, H12), 6,37 (d, 1H, H16), 4,23 (d, 2H, H7), 2,37 (s, 3H, H40). UV-Vis (CH_3OH , λ en nm, ε entre paréntesis) 204 (8100), 226 (3780), 290 (2150), 322 (2070). MS (MALDI-TOF $^+$, DCTB) m/z (%) [aducto]: 762,9, (100), $[\text{Co}(\text{HL}^6)(\text{L}^6)+\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{pirrol}}\text{H})$ 3337, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1568, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1306, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1156. Análisis elemental: C 60,0; H 5,0; N 11,2; S 8,6%; calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{CoN}_6\text{O}_4\text{S}_2$: C 59,8; H 4,6; N 11,0; S 8,4%.



Esquema 5.31. Método de obtención de $\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})$.

La lenta evaporación de 15 mL de la disolución madre da lugar a la formación de cristales de color rojizo de $\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$, que resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

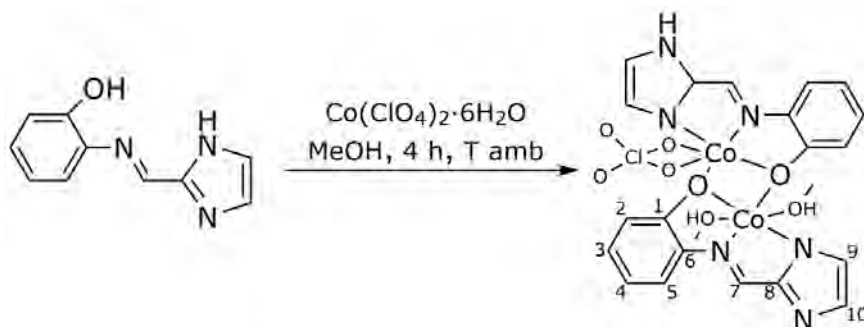
5.3.4.6 $\text{Co}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$

$\text{Co}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ se obtiene tal como se resume en el esquema 5.32 y se detalla a continuación.

$\text{Co}_2(\text{L}^8_{\text{BS}})(\text{HL}^8_{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,53 mmol) en metanol (30 mL) se le añade $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,20 g, 0,53 mmol) disuelto en 30 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 h, obteniéndose una

5.3. Síntesis de complejos

disolución de color granate, que se concentra a vacío. La concentración genera un aceite, que se rompe por agitación con éter dietílico (20 mL) durante 30 min. Se obtiene así un sólido pulverulento de color granate, que se separa por filtración y se deja secar al aire.



Esquema 5.32. Método de obtención de $\text{Co}_2(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$.

Rendimiento: 0,10 g (59%). UV-Vis (MeOH, λ en nm), ϵ entre paréntesis, [tránsito electrónico]: 214 (21600), 256 (13900), 332 (11100), 474 (6850) [ν_2 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, geometría²¹⁹]. MS (MALDI-TOF⁺, DCTB): m/z (%) [aducto]: 588,9 (50) [$\text{Co}_2(\text{L}^{\text{BS}})(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)+\text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3304, $\nu(\text{NH})$ 2963, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612, $\nu(\text{ClO})$ 1146, 1115, 1090, 636, 629. Análisis elemental: C 40,6; H 4,0; N 12,5%; calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClCo}_2\text{N}_6\text{O}_8$: C 40,4; H 3,7; N 12,8%.

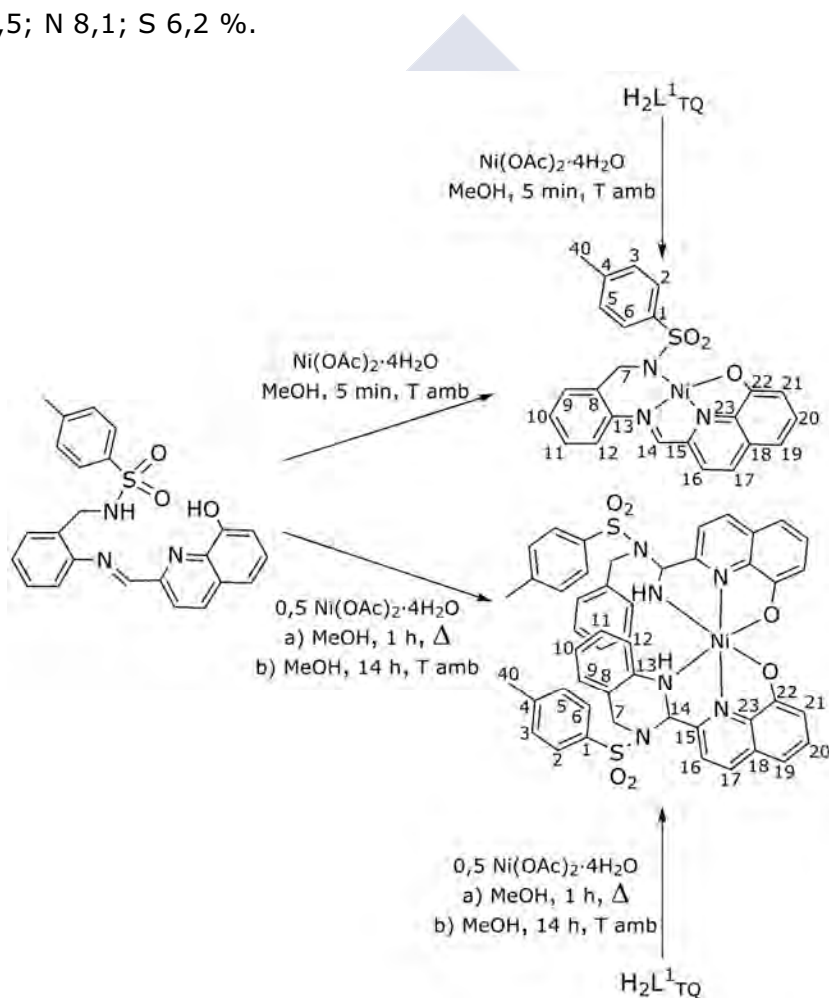
5.3.5 Complejos de níquel

5.3.5.1 $\text{Ni}(\text{L}^{\text{BS}})\cdot\text{MeOH}$, $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2\cdot 4\text{MeOH}$ y $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{TQ}})_2\cdot 2\text{HOAc}$

Los complejos de níquel con H_2L^1 bajo la forma de tetrahidroquinazolina o de base de Schiff se obtienen según se resume en el esquema 5.33 y se detalla a continuación.

$\text{Ni}(\text{L}^{\text{BS}})\cdot\text{MeOH}$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}}$ o $\text{H}_2\text{L}^{\text{TQ}}$ (0,10 g, 0,23 mmol) en metanol (40 mL) se le añade $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g, 246

0,23 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 5 min. y la disolución marrón resultante se concentra a vacío hasta obtener un producto aceitoso. El aceite se agita con éter dietílico (20 mL) durante 10 min. Se forma así un sólido marrón, que se separa por filtración y se seca al aire. Rendimiento: 0,05 g (44%). UV-Vis (MeOH, λ en nm) 196, 277. MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 488,1 (100) [Ni(L¹)+H]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3420, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1344, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1162. Análisis elemental: C 57,9; H 5,0; N 8,4; S 6,1 %, calculado para C₂₅H₂₃N₃NiO₄S: C 57,7; H 4,5; N 8,1; S 6,2 %.



Esquema 5.33. Método de obtención de Ni(L¹_{BS})·MeOH y Ni(HL¹_{TQ})₂·4MeOH.

5.3. Síntesis de complejos

$Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$. A una disolución de $H_2L^1_{TQ}$ o $H_2L^1_{BS}$ (0,20 g, 0,46 mmol) en metanol (40 mL) se le añade $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,06 g, 0,23 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 14 h. o bien a reflujo durante 1 h. La disolución de color pardo que se obtiene se concentra en rotavapor, generándose un producto oleoso. Dicho aceite se disuelve en éter dietílico (20 mL) y se agita durante 10 min., formándose así un sólido naranja, que se separa por filtración y se seca al aire. Rendimiento: 0,16 g (78%). UV-Vis en MeOH, λ en nm, (ϵ), [tránsito electrónico]: 210 (51142), 270 (42285), 380 (3428) [$v_2 \ ^3T_{1g}(F) \leftarrow \ ^3A_{2g}(F)$], 510 (400) [$v_3 \ ^3T_{1g}(P) \leftarrow \ ^3A_{2g}(F)$, geometría octaédrica^{220,221}]. MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 919,0 (80) [$Ni(HL^1)_2 + H$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(OH)$ 3415, $\nu(NH)$ 3303, $\nu(C=N_{quin})$ 1598, $\nu_{as}(SO_2)$ 1347, $\nu_s(SO_2)$ 1163. Análisis elemental: C 59,9; H 5,1; N 8,4; S 6,1%.; calculado para $C_{52}H_{56}N_6NiO_{10}S_2$: C 59,6; H 5,4; N 8,0; S 6,1%.

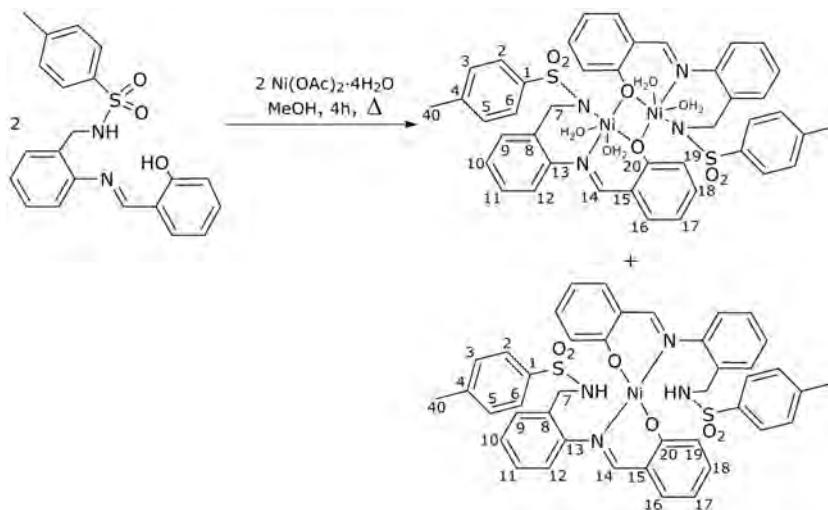
La lenta evaporación de 15 mL de la disolución metanólica procedente del filtrado de $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$ da lugar a la formación de dos tipos de cristales que, en ambos casos, resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal observándose que se trataba de $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 4MeOH$ y $Ni(HL^1_{TQ})_2 \cdot 2HOAc$.

5.3.5.2 $Ni_2(L^2_{BS})_2(H_2O)_4$ y $Ni(HL^2_{BS})_2$

Los complejos de níquel con el ligando H_2L^2 en forma de base de Schiff, se obtienen según se resume en el esquema 5.34 y se detalla a continuación.

$Ni_2(L^2_{BS})_2(H_2O)_4$ y $Ni(HL^2_{BS})_2$. A una disolución de $H_2L^2_{BS}$ (0,10 g, 0,26 mmol) en 20 mL de metanol se le añade lentamente otra disolución de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,07 g, 0,26 mmol) en 20 mL de metanol. La mezcla se refluje durante 4 h y la disolución naranja

resultante se concentra en rotavapor para dar un producto oleoso. El aceite se disuelve en 20 mL de éter dietílico y se agita durante 30 min., obteniéndose así un sólido de color verde claro. El sólido se filtra y se seca al aire.



Esquema 5.34. Método de obtención de $\text{Ni}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

Rendimiento = 0,09 g (73%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 875,0 (80) $[\text{Ni}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2 + \text{H}]^+$, IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3436, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1608, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1315, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1160. Análisis elemental: C 53,3; H 4,6; N 5,6; S 7,1 %; calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Ni}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$: C 53,3; H 4,7; N 5,9; S 6,8%.

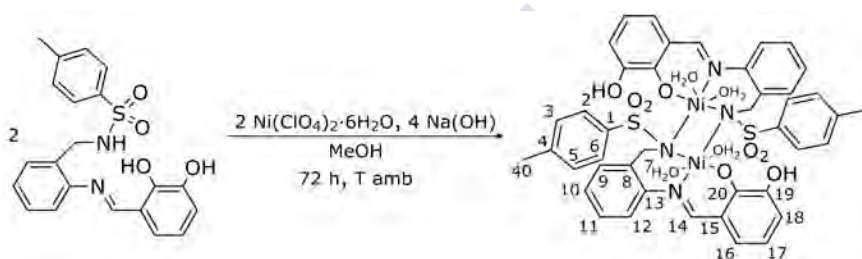
Se separan 10 mL de disolución madre y la evaporación a temperatura ambiente conduce a la formación de cristales rómbicos de color verde oscuro que sirven para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal observándose que se trataba de $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

5.3.5.3 $\text{Ni}_2(\text{L}^3_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

$\text{Ni}_2(\text{L}^3_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ se ha obtenido según se resume en el esquema 5.35 y se detalla a continuación.

5.3. Síntesis de complejos

Separadamente, y empleando el menor volumen posible para lograr la disolución de cada uno de los reactivos, se han disueltos en metanol 0,10 g, (0,25 mmol) de $H_2L^3_{BS}$, 0,09 g (0,25 mmol) de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y 0,02 g (0,50 mmol) de NaOH. Seguidamente, se ha añadido la disolución de la sal metálica sobre la disolución del ligando y en último lugar se ha añadido la disolución de sosa. La disolución se agita durante 72 h, observándose la formación de un precipitado de color marrón. Finalmente, se filtra el precipitado, se lava con metanol frío y se seca a vacío.

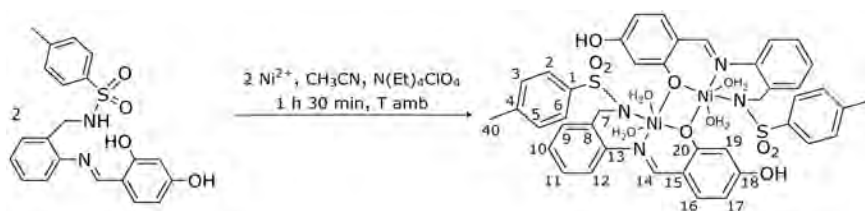


Esquema 5.35. Método de obtención de $Ni_2(L^3_{BS})_2(H_2O)_4$.

Rendimiento: 0,06 g (53%). MS (ESI⁺, CH₃OH/HCOOH) m/z (%) [aducto]: 906,0 (18) [$Ni_2(L^3)_2+H$]⁺, 453,0 (46) [$Ni(L^3)+H$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(O-H_{agua})$ 3475, $\nu(O-H)$ 3414, $\nu(C=N)$ 1613, $\nu_{as}(SO_2)$ 1324, $\nu_s(SO_2)$ 1154. Análisis elemental: C 51,3; H 4,7; N 5,6; S 6,7%; calculado para $C_{42}H_{44}Ni_2N_4O_{12}S_2$: C 51,6; H 4,5; N 5,7; S 6,6%.

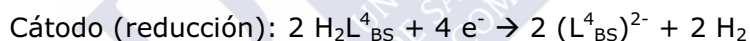
5.3.5.4 $Ni_2(L^4_{BS})_2(H_2O)_4$

El complejo se ha obtenido partiendo de $H_2L^4_{BS}$ y níquel metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se resume en el esquema 5.36 y el procedimiento experimental detallado se describe a continuación.



Esquema 5.36. Método de obtención de $\text{Ni}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (60 mL), se le añade perclorato de tetraetilamonio (0,05 g) como electrolito conductor. La suspensión se agita y una vez disuelto el electrolito, se coloca un cátodo inerte de platino y un ánodo consumible de Ni. Ambos electrodos están sumergidos en la disolución y conectados a una fuente de alimentación y a un amperímetro. La disolución se electroliza con paso constante de corriente con una intensidad de intensidad 5 mA durante 1 h y 30 min. A continuación se muestran las reacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo.



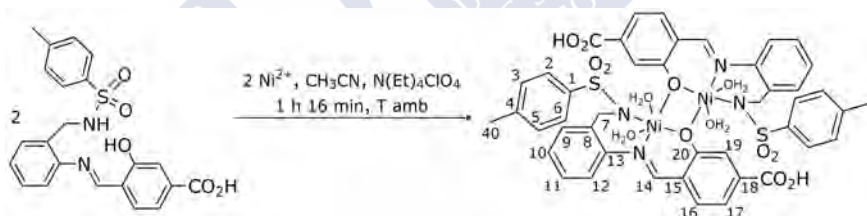
Una vez finalizado el tiempo de reacción estimado, se obtiene una disolución, que se concentra en rotavapor hasta la formación de un aceite. Éste se rompe con éter dietílico (10 mL) y agitación, obteniendo así un sólido pulverulento verde oscuro, que se filtra y deja secar al aire. Rendimiento: 0,04 g (33%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 907,1 (20) [$\text{Ni}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2 + \text{H}$]⁺, 453,3 (100) [$\text{Ni}(\text{L}^4_{\text{BS}} + \text{H})$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{agua}})$ 3430, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3378, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1324, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1157. Análisis elemental: C 51,3; H 4,7; N 5,6; S 6,7%; calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Ni}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$: C 51,6; H 4,5; N 5,7; S 6,6%.

5.3. Síntesis de complejos

5.3.5.5 $\text{Ni}_2(\text{L}^5_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

El complejo se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ y níquel metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el procedimiento que se resume en el esquema 5.37.

En la síntesis se emplea una disolución de $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (60 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 5,1 mA durante 1 h y 16 min. Una vez transcurrido el tiempo de reacción calculado, se obtiene un sólido marrón, que se separa por filtración, se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,04 g (60%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 963,2 (40) [$\text{Ni}_2(\text{L}^5)_2+\text{H}^+$], 481,3 (100) [$\text{Ni}(\text{L}^5_{\text{BS}})+\text{H}^+$]. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3430, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1618, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1323, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1159. Análisis elemental: C 51,4; H 4,5; N 5,6; S 6,1%; calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$: C 51,1; H 4,3; N 5,4; S 6,2%.



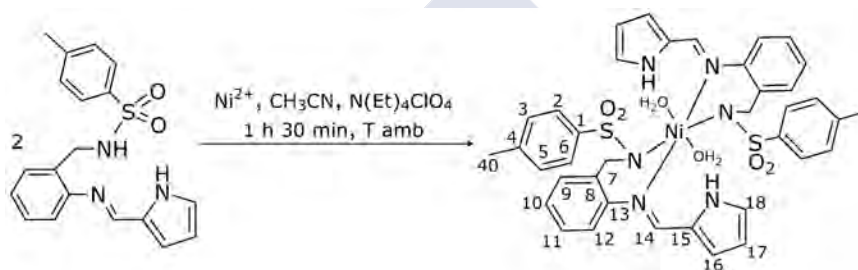
Esquema 5.37. Método de obtención de $\text{Ni}_2(\text{L}^5_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

5.3.5.6 $\text{Ni}(\text{HL}^6_{\text{BS}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

El complejo mononuclear se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ y níquel metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el procedimiento que se resume en el esquema 5.38.

En esta síntesis se prepara una disolución de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (80 mL), que se electroliza con paso

constante de corriente de intensidad 10 mA durante 1 h y 30 min. Una vez transcurrido el tiempo de reacción calculado, se obtiene una disolución, que se concentra en rotavapor hasta la formación de un aceite. El aceite se agita con éter dietílico (10 mL), generándose así un sólido pulverulento de color amarillo. El sólido se filtra y seca al aire. Rendimiento: 0,04 g (20 %). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 822,3 (32) [Ni(HL⁶)₂(H₂O)₂+Na]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3437, $\nu(\text{NH})$ 3321, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1569, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1339, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1159. Análisis elemental: C 57,3; H 4,8; N 10,8; S 8,1 %; calculado para C₃₈H₄₀N₆NiO₆S₂: C 57,1; H 5,0; N 10,5; S 8,0%.



Esquema 5.38. Método de obtención de Ni(HL⁶)₂(H₂O)₂.

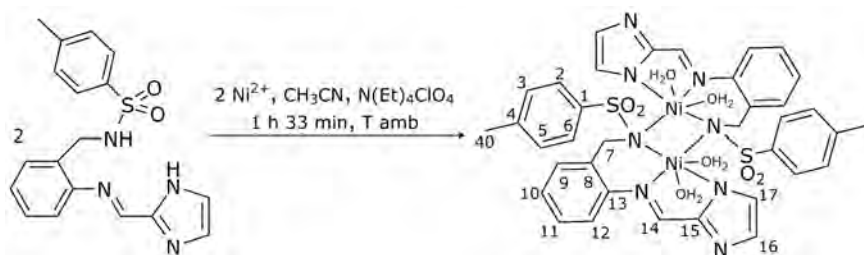
5.3.5.7 Ni₂(L⁷_{BS})₂(H₂O)₄

El complejo se ha obtenido partiendo de una mezcla de los dos isómeros de H₂L⁷ (H₂L⁷_{BS} y H₂L⁷_{TQ}) y níquel metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el procedimiento que se resume en el esquema 5.39.

En esta síntesis, se utiliza una disolución de H₂L⁷ (0,05 g, 0,15 mmol) en acetonitrilo (80 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 5 mA durante 1 h y 33 min. Transcurrido el tiempo de reacción estimado se obtiene una suspensión, que se filtra para aislar un sólido amarillo. El sólido se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,06 g (91%). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3434, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1598, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1352, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$

5.3. Síntesis de complejos

1159. Análisis elemental: C 48,0; H 4,8; N 12,5; S 7,1%; calculado para $C_{36}H_{41}N_8Ni_2O_8S_2$: C 48,3; H 4,6; N 12,5; S 7,2 %.



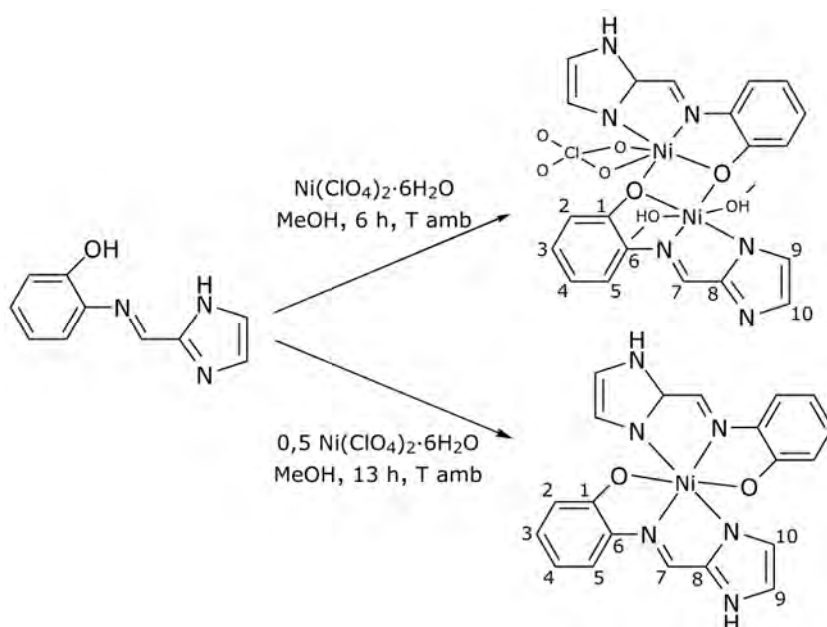
Esquema 5.39. Método de obtención de $Ni_2(L^7_{BS})_2(H_2O)_4$.

5.3.5.8 $Ni_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$, $Ni(HL^8_{BS})_2 \cdot [Ni(H_2L^8_{BS})_2](ClO_4)_2$ y $Ni(HL^8_{BS})_2 \cdot H_2O$

Los dos compuestos se obtienen tal como se resume en el esquema 5.40 y se pormenoriza a continuación.

$Ni_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(MeOH)_2$. A una disolución de $H_2L^8_{BS}$ (0,10 g, 0,53 mmol) en metanol (20 mL) se le añade $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,20 g, 0,53 mmol) disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 h, obteniéndose una disolución de color naranja, que se concentra a vacío. La concentración genera un aceite, que se rompe por agitación con acetato de etilo (10 mL) durante 30 min. Se obtiene así un polvo de color verde, que se separa por filtración y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,11 g (65%). UV-Vis en MeOH, λ en nm, [tránsito electrónico]: 208, 234, 334 [$\nu_2 \ ^3T_{1g}(F) \leftarrow \ ^3A_{2g}(F)$], 454 [$\nu_3 \ ^3T_{1g}(P) \leftarrow \ ^3A_{2g}(F)$, geometría octaédrica^{220,221}]. MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 674,1 (100) [$Ni_2(HL^8)(L^8)(ClO_4)(MeOH)_2+Na$]⁺, 589,0 (62) [$Ni_2(HL^8)(L^8)(ClO_4)+H$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(OH)$ 3330, $\nu(NH)$ 3063, $\nu(C=N)$ 1611, $\nu(ClO)$ 1145, 1110, 1089, 636, 627. Análisis elemental: C 40,9; H 3,3; N 12,9, calculado para $C_{22}H_{23}ClNi_2N_6O_8$: C 40,5; H 3,6; N 12,9%.

La evaporación de 15 mL de la disolución metanólica procedente de la reacción da lugar a la formación de cristales de color naranja, que resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, encontrándose que se trataba de $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2$.



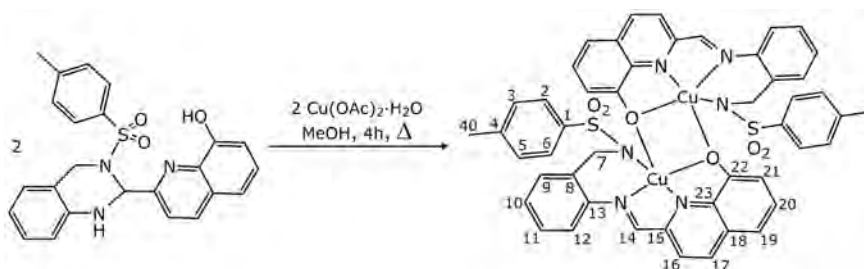
Esquema 5.40. Método de obtención de $\text{Ni}_2(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{L}^{\text{BS}})(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}}$ (0,13 g, 0,72 mmol) en metanol (60 mL) se le añade $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,13 g, 0,36 mmol) y la mezcla se agita durante 13 h, durante las cuales se va formando progresivamente un sólido color verdoso. Dicho sólido se separa por filtración a vacío y se seca al aire. Rendimiento: 0,09 g (60%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB): m/z (%) [aducto]: 431,1 (100) $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 + \text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3430, $\nu(\text{NH})$ 3075, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1587. Análisis elemental: C 53,7; H 3,9; N 18,9; calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{NiO}_3$: C 53,5; H 4,2; N 18,7%.

5.3.6 Complejos de cobre

5.3.6.1 $\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$ y $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{MeOH}$

La reacción que tiene lugar se resume en el esquema 5.41 y el procedimiento experimental detallado se describe a continuación.



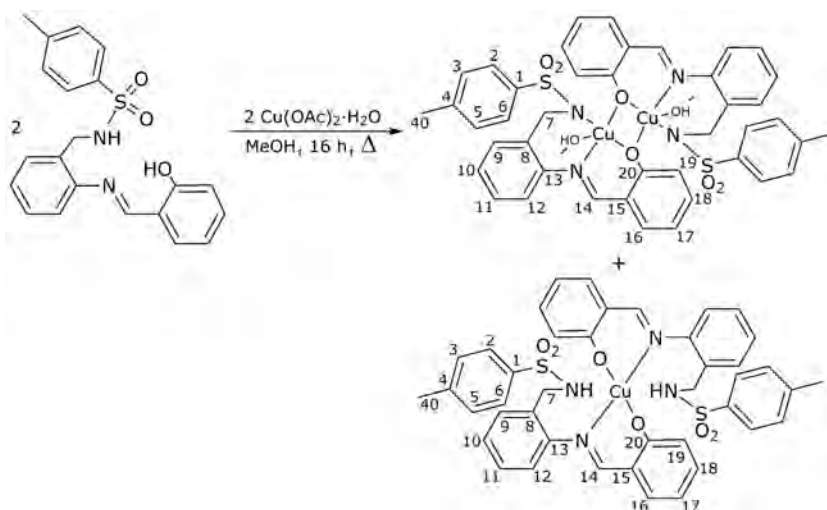
Esquema 5.41. Método de obtención de $\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2$.

A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$ (0,10 g, 0,23 mmol) en metanol (50 mL) se le añade $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,05 g, 0,23 mmol). La mezcla se refluxe durante 4 h, obteniéndose una disolución verde oscuro. La disolución se concentra en rotavapor, precipitando un sólido verde, que se filtra, se lava con éter dietílico (20 mL) y se seca al aire. Rendimiento: 0,07 g (61%), MS (FAB⁺, MNBA) m/z (%) [aducto]: 984,0 (100) $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{BS}})_2+\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1349, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1167. Análisis elemental: C 58,7; H 4,1; N 8,3; S 6,1 %; calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$: C 58,5; H 3,9; N 8,5; S 6,5 %.

Las aguas de lavado se dejan cristalizar y pasados unos días se observa la aparición de cristales prismáticos de tamaño y forma apropiados para su estudio mediante difracción de rayos-X, observándose que se trataba de $[\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{MeOH}$.

5.3.6.2 $\text{Cu}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2(\text{MeOH})_2$ y $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$

Los complejos de cobre con el ligando H_2L^2 en forma de base de Schiff, se obtienen según se resume en el esquema 5.42 y se detalla a continuación.



Esquema 5.42. Método de obtención de $\text{Cu}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2(\text{MeOH})_2$ y $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

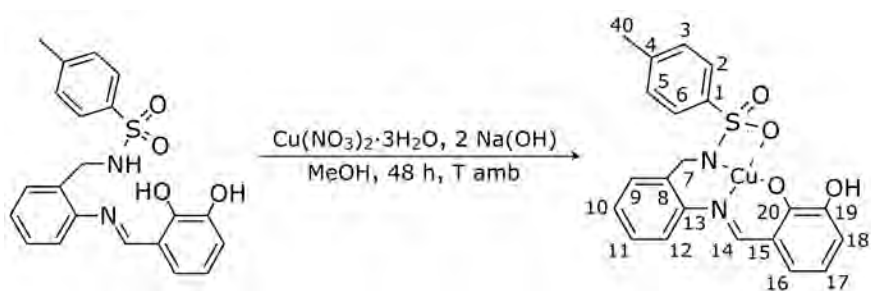
$\text{Cu}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2(\text{MeOH})_2$ y $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^2_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,26 mmol) en 20 mL de metanol se le añade lentamente otra disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,03 g, 0,13 mmol) en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura de reflujo durante 16 h. Durante este tiempo se va formando un sólido verde oscuro que se filtra, se lava con metanol y se seca al aire. Rendimiento: 0,04 g (73%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z : 947,0 (27) $[\text{Cu}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2 + \text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3435, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1585, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1327, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1156. Análisis elemental: C 55,2; H 4,5; N 5,6; S 7,0%; calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$: C 55,7; H 4,7; N 5,9; S, 6,8%.

Se separan 10 mL de las aguas madres y la evaporación a temperatura ambiente conduce a la formación de cristales rómbicos de color verde que sirven para su estudio mediante difracción de rayos-X de monocristal, observándose que se trataba de $\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$.

5.3.6.3 $\text{Cu}(\text{L}^3_{\text{BS}}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}(\text{L}^3_{\text{BS}}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ se ha obtenido según se resume en el esquema 5.43 y se detalla a continuación.

5.3. Síntesis de complejos



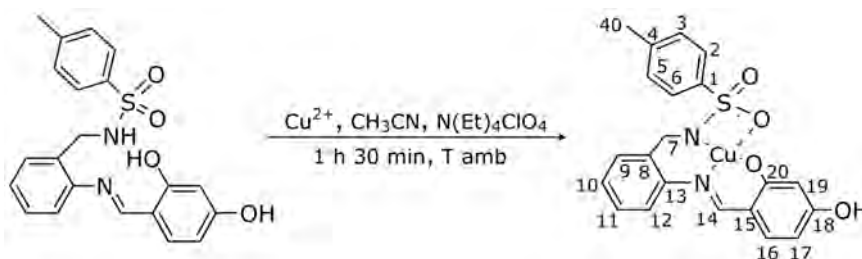
Esquema 5.43. Método de obtención de $\text{Cu}(\text{L}^3_{\text{BS}})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Separadamente, y empleando el menor volumen posible para lograr la disolución de cada uno de los reactivos, se han disueltos en metanol 0,10 g, (0,25 mmol) de $\text{H}_2\text{L}^3_{\text{BS}}$, 0,062 g (0,25 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 0,02 g (0,50 mmol) de NaOH. Seguidamente, se ha añadido la disolución de la sal metálica sobre la disolución del ligando y en último lugar se ha añadido la disolución de sosa. La disolución se agita durante 48 h, observándose la formación de un precipitado de color marrón. Finalmente, se filtra el precipitado, se lava con metanol frío y se seca a vacío.

Rendimiento: 0,07 g (65%). MS (ESI⁺, CH₃OH/HCOOH) m/z (%) [aducto]: 458,2 (80) [$\text{Cu}(\text{L}^3)+\text{H}$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{agua}})$ 3475, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3413, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1615, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1319, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1156. Análisis elemental: C 52,3; H 4,5; N 5,7; S 6,9%; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_5\text{S}$: C 52,9; H 4,2; N 5,9; S 6,7%.

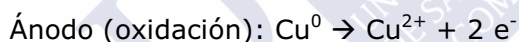
5.3.6.4 $\text{Cu}(\text{L}^4_{\text{BS}})\cdot\text{H}_2\text{O}$

El complejo dinuclear se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ y cobre metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1. La reacción que tiene lugar se resume en el esquema 5.44 y el procedimiento experimental detallado se describe a continuación.



Esquema 5.44. Método de obtención de $\text{Cu}(\text{L}^4_{\text{BS}})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^4_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,25 mmol) en acetonitrilo (60 mL), se le añade perclorato de tetraetilamonio (0,05 g) como electrolito conductor. La suspensión se agita y una vez disuelto el electrolito, se coloca un cátodo inerte de platino y un ánodo consumible de Cu. Ambos electrodos están sumergidos en la disolución y conectados a una fuente de alimentación y a un amperímetro. La disolución se electroliza con paso constante de corriente con una intensidad de intensidad 5 mA durante 1 h y 30 min. A continuación se muestran las reacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo.

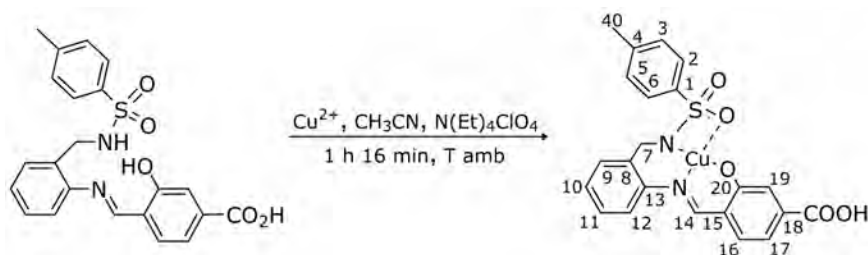


Una vez finalizado el tiempo de reacción calculado, se concentra en rotavapor la disolución obtenida hasta la formación de un aceite. Éste se rompe con éter dietílico (10 mL) y agitación, obteniendo así un sólido pulverulento de color verde oscuro, que se filtra y deja secar al aire. Rendimiento: 0,07 g (64%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 458,3 (100) $[\text{Cu}(\text{L}^4)+\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH}_{\text{agua}})$ 3438, $\nu(\text{OH})$ 3273, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1605, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1311, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1126. Análisis elemental: C 53,0; H 4,0; N 6,0; S 6,4%; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_5\text{S}$: C 52,9; H 4,2; N 5,9; S 6,7%.

5.3. Síntesis de complejos

5.3.6.5 $\text{Cu}(\text{L}^5_{\text{BS}})\cdot\text{H}_2\text{O}$

El complejo se ha obtenido partiendo de $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ y cobre metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el procedimiento que se resume en el esquema 5.45.



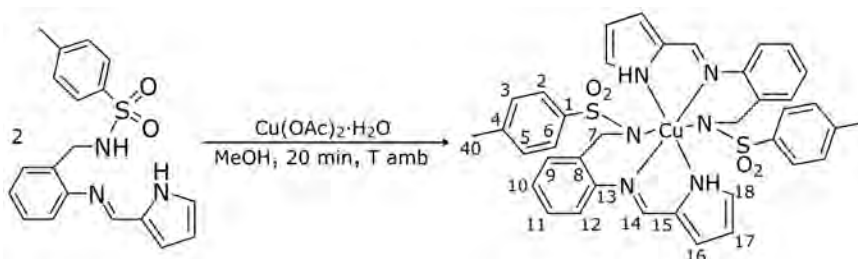
Esquema 5.45. Método de obtención de $\text{Cu}(\text{L}^5_{\text{BS}})\cdot(\text{H}_2\text{O})$.

En esta síntesis se emplea una disolución de $\text{H}_2\text{L}^5_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,13 mmol) en acetonitrilo (60 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 5,1 mA durante 1 h y 16 min. Transcurrido el tiempo de síntesis calculado, se obtiene un sólido verde, que se separa por filtración, se lava con 20 mL de acetonitrilo y se seca al aire. Rendimiento: 0,02 g (32%). MS (MALDI-TOF⁺, DCTB) m/z (%) [aducto]: 486,3 (90) $[\text{Cu}(\text{L}^5_{\text{BS}})+\text{H}]^+$. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3441, $\nu(\text{C=N})$ 1614, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1343, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1177. Análisis elemental: C 52,2; H 3,8; N 5,1; S 6,9%; calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_6\text{S}$: C 52,4; H 4,0; N 5,6; S 6,4%

5.3.6.6 $\text{Cu}(\text{HL}^6_{\text{BS}})_2$

$\text{Cu}(\text{HL}^6_{\text{BS}})_2$ se ha obtenido según se resume en el esquema 5.46 y se detalla a continuación. A una disolución de $\text{H}_2\text{L}^6_{\text{BS}}$ (0,10 g, 0,28 mmol) en metanol (25 mL) se le añade $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,02 g, 0,14 mmol) disuelto en 25 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 20 min. La disolución resultante se concentra en rotavapor, obteniéndose un sólido de color verde, que se filtra y se deja secar al aire. Rendimiento = 0,07 g (72%) IR (KBr,

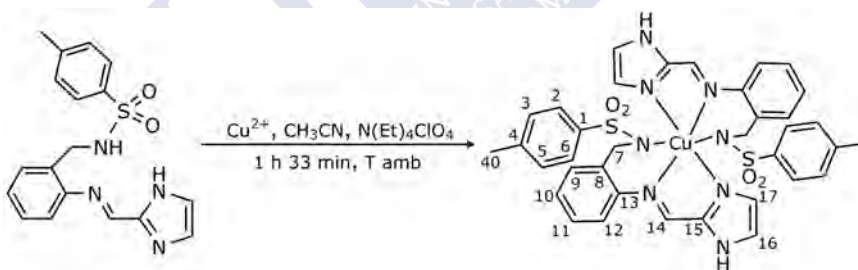
ν/cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3302 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1585, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1333 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1167.
 Análisis elemental: C 59,2; H 4,8; N 11,1; S 8,4%; calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CuN}_6\text{O}_4\text{S}_2$: C 59,4; H 4,7; N 10,9; S 8,3%



Esquema 5.46. Método de obtención de $\text{Cu}(\text{HL}^6_{\text{BS}})_2$.

5.3.6.7 $\text{Cu}(\text{HL}^7_{\text{BS}})_2$

El complejo mononuclear se ha obtenido partiendo de una mezcla de los dos isómeros de H_2L^7 ($\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ y $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{TQ}}$) y cobre metálico (ánodo) utilizando una celda electroquímica, como la que se muestra en la fig. 5.1 y de acuerdo con el procedimiento que se resume en el esquema 5.47.



Esquema 5.47. Método de obtención de $\text{Cu}(\text{HL}^7_{\text{BS}})_2$.

En esta síntesis, se utiliza una disolución de $\text{H}_2\text{L}^7_{\text{BS}}$ (0,05 g, 0,15 mmol) en acetonitrilo (80 mL), que se electroliza con paso constante de corriente de intensidad 5,2 mA durante 1 h y 33 min. Se obtiene así una suspensión, que se filtra para aislar un sólido de color verde. El sólido se lava con 20 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,03 g (63%). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3445, $\nu(\text{NH})$ 3065, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1600, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1355, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1134.

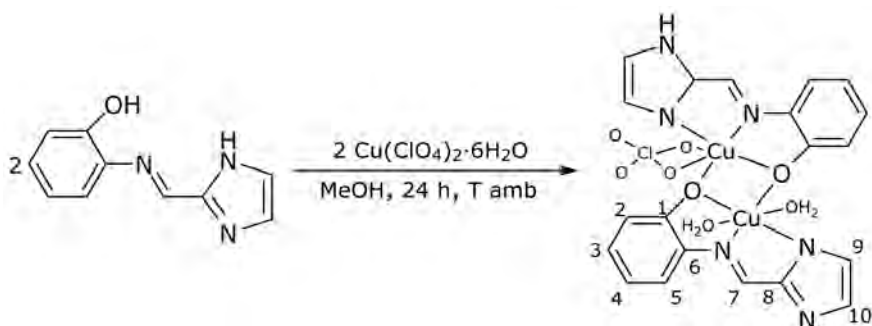
5.3. Síntesis de complejos

Análisis elemental: C 53,5; H 4,9; N 14,1; S 7,7%; calculado para $C_{36}H_{38}CuN_8O_6S_2$: C 53,6; H 4,7; N 13,9; S 7,9%

5.3.6.8 $Cu_2(L^8_{BS})(HL^8_{BS})(ClO_4)(H_2O)_2$ y

$Cu(HL^8_{BS})_2 \cdot [Cu(H_2L^8_{BS})_2](ClO_4)_2 \cdot MeCO_2Et \cdot H_2O$

$Cu_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(H_2O)_2$ se ha obtenido como se resume en el esquema 5.48 y se pormenoriza a continuación.



Esquema 5.48. Método de obtención de $Cu_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(H_2O)_2$.

$Cu_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(H_2O)_2$. A una disolución de $H_2L^8_{BS}$ (0,10 g, 0,53 mmol) en metanol (30 mL) se le añade $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,20 g, 0,53 mmol) disuelto en 30 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 h, obteniéndose una disolución de color marrón, que se concentra a vacío. La concentración genera un aceite, que se rompe por agitación en acetato de etilo (10 mL) durante 30 min. Se obtiene así un polvo de color naranja, que se separa por filtración y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,11 g (67%). IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3040, $\nu(C=N)$ 1596, $\nu_{as}(COO)$ 1586, $\nu_s(COO)$ 1436, $\nu(ClO)$ 1149, 1121, 1108, 1088, 636, 627. Análisis elemental: C 38,0; H 3,1; N 12,6%; calculado para $C_{20}H_{20}ClCu_2N_6O_8$: C 37,8; H 3,2; N 13,2%.

La lenta evaporación de 15 mL de la disolución de acetato de etilo procedente de la rotura del aceite generado durante la concentración de las aguas madres de $Cu_2(HL^8_{BS})(L^8_{BS})(ClO_4)(H_2O)_2$

da lugar a la formación de cristales de color naranja de $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCO}_2\text{Et} \cdot \text{H}_2\text{O}$, que resultaron apropiados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.4 Técnicas de caracterización

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se registraron en los espectrómetros *Bruker DPX-250*, *Varian Mercury-300*, *Varian INOVA-400* o *Bruker AMX-500*, utilizando $\text{DMSO}-d_6$, CDCl_3 y/o acetona- d_6 como disolventes. Los espectros de UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro *Kontron Instruments Uvikon 810*. Las muestras se disolvieron en MeOH o acetonitrilo con una concentración comprendida entre 10^{-4}M y 10^{-5}M . Los espectros de emisión y excitación fueron medidos a temperatura ambiente en CH_3CN con una absorbancia menor a 0,1, en un espectrofotómetro de *Fluoromax-2 Jovin Yvon-Spex*. El rendimiento cuántico de la luminiscencia fue medido utilizando una disolución patrón de sulfato de quinina de concentración 10^{-4}M , diluyendo ésta hasta obtener una absorbancia menor a 0,1, hecha a partir de una disolución de (HCl/ H_2O) 0,1N (UF = 0,546). Los espectros IR (de pastillas de KBr) se obtuvieron empleando un espectrofotómetro FT-IR *Bruker* modelo *IFS-66v*, en el intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de masas se obtuvieron empleando los siguientes espectrofotómetros *ULTRAFLEX III TOF/TOF BRUKER*, *Micromass Autospec*, *Hewlett Packard LC/MS*, mediante las técnicas de Maldi, electrospray o/y FAB en su modo positivo, usando metanol, cloroformo o acetona como disolventes y utilizando como matrices DCTB (*trans-2-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo*), disulfuro (2-hidroxietyl disulfuro) o MNBA (*m*-nitrobencilalcohol), dependiendo de la técnica empleada. Los análisis elementales de C, H, N y S se realizaron en un analizador elemental *LECO* modelo *CHNS-932*.

5.4.1 Estudios de difracción de rayos X

5.4.1.1 Ligandos

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de $H_2L^1_{TQ}$, $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^3_{BS}$, $H_2L^4_{BS}$, $H_2L^6_{BS}$, $H_2L^7_{BS}$ y $H_2L^8_{BS}$, tal como se describe en la sección anterior. Los principales datos experimentales de la recogida y algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.1.

Los datos de difracción de rayos-X de monocristal para $H_2L^1_{TQ}$, $H_2L^2_{BS}$, $H_2L^4_{BS}$ y $H_2L^8_{BS}$, se recogieron en un difractorómetro Bruker X8 Kappa APEX II, utilizando como método de medida, barridos ω y φ . Las medidas se tomaron a 100 K, utilizando radiación de Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. En todos los casos, los datos fueron procesados con software APEX II. Los datos de difracción para $H_2L^3_{BS}$, $H_2L^6_{BS}$ y $H_2L^7_{BS}$ se recogieron en un difractorómetro *Enraf Nonius Turbo CAD4*, utilizando como método de medida, barridos $\omega/2\theta$. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, empleando radiación de Cu- K_α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. Los datos fueron procesados con software *CAD4-Express*. Todos los datos cristalográficos fueron corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Así mismo, se realizaron correcciones de absorción utilizando un método semi-empírico de tipo "multi-scan", y aplicando Sadabs.^{222,223}

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los ligandos.

	$H_2L^1_{TQ}$	$H_2L^2_{BS}$	$H_2L^3_{BS}$	$H_2L^4_{BS}$
Fórmula	$C_{24}H_{21}N_3O_3S$	$C_{21}H_{20}N_2O_3S$	$C_{21}H_{20}N_2O_4S$	$C_{21}H_{20}N_2O_4S$
Peso molecular (g/mol)	431,50	380,45	396,45	396,45
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$	$P2_1/n$
a (Å)	17,6928(9)	7,4502(3)	8,979(5)	24,518(16)
b (Å)	14,2748(9)	11,1160(5)	10,358(5)	6,4438(3)
c (Å)	8,0082(5)	11,7738(5)	12,109(5)	24,5140(15)
α (°)	90	74,955(2)	68,918(5)	90

Tabla 5.1 cont. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los ligandos.

	H ₂ L ¹ _{TQ}	H ₂ L ² _{BS}	H ₂ L ³ _{BS}	H ₂ L ⁴ _{BS}
β (°)	101,893(3)	84,084(2)	67,153(5)	95,168(3)
γ (°)	90	73,140(2)	88,425(5)	90
Volumen (Å ³)	1979,1(2)	900,76(2)	960,1(8)	3857,3(4)
Z	4	2	2	8
Densidad calculada (g/cm ³)	1,448	1,403	1,371	1,365
Coef. de absor. μ(mm ⁻¹)	0,198	0,205	1,757	0,198
F(000)	904	400	416	1664
2θ _{max} /°	54,04	54,04	148,16	46,52
Refl. Totales / Refl. únicas	72839/5158	15809/3544	4133/3877	50775/5538
R _{int}	0,0525	0,0548	0,0168	0,0622
Datos / restric. / parámetros	3879/0/289	3544/0/253	3877/0/265	5538/0/516
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0472, 0,1173	0,0537, 0,1029	0,0461, 0,3020	0,0604, 0,1369
R ₁ , wR ₂ (todos los datos)	0,0662, 0,1245	0,0848, 0,1176	0,0596, 0,1399	0,0762, 0,1469
Máximos residuos (e.Å ⁻³)	0,314, -0,422	0,311, -0,454	0,403, -0,297	0,472, -0,371

Tabla 5.1 cont. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los ligandos.

	H ₂ L ⁶ _{BS}	H ₂ L ⁷ _{BS}	H ₂ L ⁸
Fórmula	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂ S	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂
Peso molecular (g/mol)	353,43	354,42	219,24
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P-1	P2	P2 ₁ /c
a (Å)	12,042(3)	9,8185(8)	7,0400(4)
b (Å)	12,270(2)	5,0754(4)	11,0757(8)
c (Å)	13,161(3)	17,0145(13)	14,6098(10)
α (°)	88,55(2)	90	90
β (°)	75,787(13)	92,772(5)	96,183(3)
γ (°)	74,57(2)	90	90
Volumen (Å ³)	1815,6(6)	846,89(12)	1132,54(13)
Z	4	2	4
Densidad calculada (g/cm ³)	1,293	1,390	1,286
Coef. de absorción μ(mm ⁻¹)	1,722	0,211	0,091
F(000)	744	372	464
2θ _{max} /°	149,80	50,70	53,48
Refl. Totales / Refl. únicas	7762/7401	3067/3067	16340/2328
R _{int}	0,0223	0,0000	0,0537
Datos / restric. / parámetros	7401/0/469	3067/1/232	2328/0/159
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0449, 0,1236	0,0355, 0,0791	0,0447, 0,0837
R ₁ , wR ₂ (todos los datos)	0,0581, 0,1320	0,0426, 0,0832	0,0947, 0,1009
Máximos residuos (e.Å ⁻³)	0,280, -0,554	0,164, -0,287	0,210, -0,249

Las estructuras cristalinas se resolvieron mediante una combinación de métodos directos estándar,²²⁴ y fueron refinadas

5.4. Técnicas de caracterización

mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 .²²⁵ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de H, fueron incluidos mayoritariamente en posiciones calculadas geoméricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Para las gráficas moleculares se utilizaron programas como Ortep-3 para Windows²²⁶⁻²²⁸ o Mercury^{229,230}, y para algunos cálculos adicionales PLATON.^{231,232}

5.4.1.2 Complejos de paladio

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de $\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2\cdot\text{Me}_2\text{CO}$, $\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$, $\text{Pd}_2(\text{L}^4_{\text{BS}})_2\cdot 1,75\text{MeOH}$ y $\text{Pd}_2(\text{L}^6_{\text{BS}})_2$. Los principales datos experimentales de la recogida así como algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de paladio.

	$\text{Pd}(\text{L}^1_{\text{BS}})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{Pd}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$	$\text{Pd}_2(\text{L}^2_{\text{BS}})_2\cdot\text{Me}_2\text{CO}$
Fórmula	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}_5$	$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdS}_2$	$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_7\text{Pd}_2\text{S}_2$
Peso molecular (g/mol)	620,81	865,28	1027,75
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclinico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	9,6380(4)	8,2110(3)	13,4356(2)
b (Å)	19,9218(7)	10,4321(4)	13,4945(2)
c (Å)	25,9126(9)	12,3276(4)	22,7123(4)
α (°)	90	99,341(2)	90
β (°)	90	107,571(2)	93,776(1)
γ (°)	90	106,006(2)	90
Volumen (Å ³)	4975,5	932,27(6)	4109,12(24)
Z	8	1	4
Densidad calculada (g/cm ³)	1,658	1,541	1,661
Coef, de absorc, μ (mm ⁻¹)	1,078	0,665	1,035
F(000)	2496	444	2080
$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	50,70	52,74	52,80
Refl, Totales / Refl, únicas	109274 / 4556	24950 / 3810	53054 / 8413
R_{int}	0,0815	0,0623	0,0668
Datos / restric, / parámet	4556/0/317	3810 / 0 / 251	8413 / 0 / 545
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0549, 0,0952	0,0416, 0,0737	0,0355, 0,0605
R_1, wR_2 (todos los datos)	0,1306, 0,1241	0,0633, 0,0815	0,0547, 0,0686
Máximos residuos (e, Å ⁻³)	0,708, -0,960	0,550, -0,851	0,544, -0,639

Tabla 5.2 cont. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de paladio.

	Pd ₂ (L ⁴ _{BS}) ₂ ·1,75MeOH	Pd ₂ (L ⁶ _{BS}) ₂
Fórmula	C _{43,75} H ₄₂ N ₄ O ₁₀ Pd ₂ S ₂	C ₃₈ H ₃₄ N ₆ O ₄ Pd ₂ S ₂
Peso molecular (g/mol)	1060.73	915.63
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
a (Å)	12,4194(4)	12,8836(7)
b (Å)	18,1986(8)	15,6534(9)
c (Å)	20,3987(8)	17,2288(9)
α (°)	90	90
β (°)	104,532(2)	90,186(3)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	4462,9(3)	3474,55(45)
Z	4	4
Densidad calculada (g/cm ³)	1,579	1,750
Coef, de absorción μ (mm ⁻¹)	0,961	1,208
F(000)	2146	1840
2θ _{max} /°	49,52	52,82
Refl, Totales / Refl, únicas	48779 / 7616	51922 / 7096
R _{int}	0,0648	0,0458
Datos / restric, / parámetros	7616 / 0 / 554	7096 / 0 / 470
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0757, 0,1659	0,0313, 0,0609
R ₁ , wR ₂ (todos los datos)	0,1392, 0,1975	0,0541, 0,0678
Máximos residuos (e,Å ⁻³)	1,518, -0,907	0,0063, -0,01

Los datos de difracción de rayos-X de monocristal se recogieron en un difractómetro Bruker X8 Kappa APEX II, utilizando como método de medida, barridos ω y φ . Las medidas se tomaron a 100 K, utilizando radiación de Mo-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,71073$ Å) con monocromador de grafito. En todos los casos, los datos fueron procesados con software APEX II. Todos los datos cristalográficos fueron corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Así mismo, se realizaron correcciones de absorción utilizando un método semi-empírico de tipo "multi-scan", y aplicando Sadabs.^{222,223}

Las estructuras cristalinas se resolvieron mediante una combinación de métodos directos estándar,²²⁴ y fueron refinadas mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 .²²⁵ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente, salvo en algún caso correspondiente a disolventes desordenados y con bajo índice de ocupación, como ocurre en Pd₂(L⁴_{BS})₂·1,75MeOH).

5.4. Técnicas de caracterización

Los átomos de H, fueron incluidos mayoritariamente en posiciones calculadas geoméricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Para las gráficas moleculares se utilizó el programa Mercury.^{229,230}

5.4.1.3 Complejos de cadmio

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de $\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$ y $2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Los principales datos experimentales de la recogida y algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de cadmio.

	$\text{Cd}(\text{HL}^{\text{BS}})_2$	$2[\text{Cd}_{10}(\text{L}^{\text{BS}})_4(\text{HL}^{\text{BS}})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Fórmula	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CdN}_6\text{O}_2$	$\text{C}_{204}\text{H}_{182}\text{Cd}_{20}\text{Cl}_8\text{N}_{60}\text{O}_{71}$
Peso molecular (g/mol)	484,79	7141,70
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P1$
a (Å)	9,0408(5)	16,4976(6)
b (Å)	17,4676(9)	17,7965(6)
c (Å)	11,6328(5)	24,6568(9)
α (°)	90	86,700(2)
β (°)	90,467(2)	86,475(2)
γ (°)	90	65,444(2)
Volumen (Å ³)	1837,00(16)	6567,9(4)
Z	4	1
Densidad calculada (g/cm ³)	1,753	1,806
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	1,220	1,750
F(000)	968	3490
$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	52,74	53,02
Refl. Totales / Refl. únicas	28901/3766	98575/47940
R_{int}	0,0742	0,0820
Datos / restricciones / parámetros	3766 / 770 / 519	47940 / 7355 / 1736
Índices R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0429, 0,1095	0,0877, 0,2335
Índices R_1 , wR (todos los datos)	0,0646, 0,1233	0,1703, 0,2831
Máximos residuos (e.Å ⁻³)	1,583, -0,861	1,344, -1,338

Los datos de difracción de rayos X de monocristal se recogieron en un difractómetro Bruker X8 Kappa APEX II, utilizando como método de medida, barridos ω y ϕ . Las medidas se tomaron a

100 K, utilizando radiación de Mo-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. En todos los casos, los datos fueron procesados con software APEX II. Todos los datos cristalográficos fueron corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Así mismo, se realizaron correcciones de absorción utilizando un método semi-empírico de tipo "multi-scan", y aplicando Sadabs.^{222,223}

Las estructuras cristalinas se resolvieron mediante una combinación de métodos directos estándar,²²⁴ y refinadas mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 .²²⁵ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente, salvo en algún caso correspondiente a moléculas de disolvente desordenadas y con bajo índice de ocupación. Los átomos de H, fueron incluidos mayoritariamente en posiciones calculadas geométricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Para las gráficas moleculares se utilizaron programas como Ortep-3 para Windows²²⁶⁻²²⁸ o Mercury^{229,230}, y para algunos cálculos adicionales PLATON.^{231,232}

5.4.1.4 Complejo de zinc

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de Zn(HL $^1_{TQ}$) $_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Los principales datos experimentales de la recogida así como algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.4.

Los datos se recogieron en un difractómetro *Bruker X8 Kappa APEX II*, utilizando como método de medida, barridos ω y φ . Las medidas se tomaron a 100 K, utilizando radiación de Mo-K $_{\alpha}$ con monocromador de grafito. En todos los casos, los datos fueron procesados con software *APEX II*, y corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Así mismo, se realizó una corrección de

5.4. Técnicas de caracterización

absorción utilizando un método semi-empírico de tipo "multi-scan", y aplicando Sadabs.^{222,223}

Tabla 5.4. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de $\text{Zn}(\text{HL}^1\text{-TQ})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

	$\text{Zn}(\text{HL}^1\text{-TQ})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Fórmula	$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}$
Peso molecular (g/mol)	998,43
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	25,385(4)
b (Å)	10,0122(13)
c (Å)	17,570(2)
α (°)	90
β (°)	94,269(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	4628,6(11)
Z	4
Densidad calculada (g/cm ³)	1,433
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	0,685
F(000)	2080
$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	52,04
Refl. Totales / Refl. únicas	37386/9114
R_{int}	0,0565
Datos / restricciones / parámetros	9114/0/630
Índices R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0480, 0,1183
Índices R_1, wR (todos los datos)	0,0830, 0,1363
Máximos residuos (e.Å ⁻³)	1,059, -0,674

La estructura cristalina fue resuelta mediante una combinación de métodos directos estándar,²²⁴ y se refinó mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 .²²⁵ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente, salvo en algún caso correspondiente a moléculas de disolvente desordenadas y con bajo índice de ocupación. Los átomos de H, fueron incluidos mayoritariamente en posiciones calculadas geométricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Para las gráficas moleculares se utilizó el programa Mercury^{229,230}, y para algunos cálculos adicionales PLATON.^{231,232}

5.4.1.5 Complejo de cobalto

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de $\text{Co}(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{L}^{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$. Los principales datos experimentales de la recogida y algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.5.

Los datos de difracción se recogieron en un difractor Bruker X8 Kappa APEX II, utilizando como método de medida, barridos $\omega/2\theta$. Las medidas se realizaron a 100 K, empleando radiación de Mo- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. Los datos de difracción recogidos fueron procesados con software Bruker X8 Kappa APEX II y corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Asimismo, se realizó una corrección para la posible descomposición, controlada a través de la medición sistemática de tres reflexiones intensas, resultando ésta insignificante. Finalmente, la corrección de absorción se realizó utilizando un método de tipo "multi-scan", aplicando Sadabs.^{222,223}

Tabla 5.5. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de $\text{Co}(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{L}^{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$.

	$\text{Co}(\text{HL}^{\text{BS}})(\text{L}^{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$
Fórmula	$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{CoN}_6\text{O}_5\text{S}_2$
Peso molecular (g/mol)	780,80
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pc</i>
a (Å)	10,366(5)
b (Å)	10,325(5)
c (Å)	33,294(5)
α (°)	90
β (°)	97,444(5)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3533(2)
Z	8
Densidad calculada (g/cm ³)	1,543
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	1,0108
F(000)	1688
$2\theta_{\text{max}}$ /°	43,96
Refl. Totales / Refl. únicas	31070 / 8132
R_{int}	0,0458
Datos / restricciones / parámetros	8132 / 25 / 441

5.4. Técnicas de caracterización

Tabla 5.5 cont. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de $\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})$.

	$\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})$
Índices R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1521, 0,3771
Índices R_1 , wR (todos los datos)	0,1852, 0,4038
Máximos residuos ($e.\text{Å}^{-3}$)	0,0063(13), -0,01(8)

La estructura cristalina se resolvió mediante una combinación de métodos directos estándar (SIR-2004),²²⁴ y se refinó mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 utilizando SHELXL-97.²²⁵ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de H, se incluyeron mayoritariamente en posiciones calculadas geoméricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Para las representaciones moleculares se ha utilizado Ortep-3 para Windows²²⁶⁻²²⁸ o Mercury.²²⁹⁻²³⁰

En $\text{Co}(\text{HL}^6_{\text{BS}})(\text{L}^6_{\text{BS}})(\text{H}_2\text{O})$, el hábito de los cristales, mostraba en muchos casos la formación de maclas, y aunque se seleccionaron varios cristales con buena apariencia, éstos finalmente demostraron estar también maclados. El mejor conjunto de datos corresponde a una macla pseudo-merohédrica cuya ley de macla, $(-1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0,83\ 0\ 1)$, fue identificada usando RLATT, y procesada con CELLNOW, para dos componentes. La correspondiente corrección de absorción fue aplicada utilizando TWINABS.²³³ La baja calidad de los datos tan sólo ha permitido refinar anisotrópicamente los átomos metálicos.

5.4.1.6 Complejos de níquel

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$, $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$, $\text{Ni}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$ y $\text{Ni}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los principales datos experimentales de la recogida así como algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.6.

Los datos de difracción se recogieron en un difractorómetro Bruker X8 Kappa APEX II, utilizando como método de medida, barridos $\omega/2\theta$. Las medidas se realizaron a 100 K, empleando radiación de Mo-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. Los datos de difracción recogidos fueron procesados con software Bruker X8 Kappa APEX II y corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Asimismo, se realizó una corrección para la posible descomposición, controlada a través de la medición sistemática de tres reflexiones intensas, resultando ésta insignificante. Finalmente, la corrección de absorción se realizó utilizando un método de tipo "multi-scan", aplicando Sadabs.^{222,223}

Tabla 5.6. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de níquel.

	Ni(HL ¹ _{TQ}) ₂ ·2HOAc	Ni(HL ¹ _{TQ}) ₂ ·4MeOH
Fórmula	C ₅₂ H ₄₈ N ₆ NiO ₁₀ S ₂	C ₅₂ H ₅₆ N ₆ NiO ₁₀ S ₂
Peso molecular (g/mol)	1039,79	1047,86
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	C2/c	P ₁
a (Å)	27,248(3)	11,3622(5)
b (Å)	10,2025(11)	14,0882(5)
c (Å)	17,7389(19)	17,6835(7)
α (°)	90	68,245(2)
β (°)	108,503(4)	88,857(2)
γ (°)	90	70,718(2)
Volumen (Å ³)	4676,4	2464,57
Z	4	2
Densidad calculada (g/cm ³)	1,477	1,412
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	0,573	0,544
F(000)	2168	1100
$2\theta_{\max}/^\circ$	46,50	52,04
Refl. Totales / Refl. únicas	27131/3360	36654/9690
R _{int}	0,0605	0,0475
Datos / restricciones / parámetros	3360/0/327	9690/0/677
Índices R ₁ , wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0,0467, 0,0857	0,0424, 0,0954
Índices R ₁ , wR (todos los datos)	0,1218, 0,1113	0,0638, 0,1053
Máximos residuos (e, Å ⁻³)	0,403, -0,688	0,878, -0,673

Tabla 5.6 cont. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de níquel.

	Ni(HL ² _{BS}) ₂	Ni(HL) ₂ ·[Ni(H ₂ L) ₂](ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Fórmula	C ₄₂ H ₃₈ N ₄ Ni O ₆ S ₂	C ₄₀ H ₄₂ Cl ₂ N ₁₂ Ni ₂ O ₁₆
Peso molecular (g/mol)	817,59	1135,17
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico

5.4. Técnicas de caracterización

Tabla 5.6 cont. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de níquel.

	Ni(HL ² _{BS}) ₂	Ni(HL) ₂ ·[Ni(H ₂ L) ₂](ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1 <i>c</i>
a (Å)	8,0779(3)	13,004(34)
b (Å)	10,4541(4)	14,526(3)
c (Å)	12,4196(6)	15,719(3)
α (°)	99,757(5)	96,334(11)
β (°)	107,032(5)	111,829(10)
γ (°)	105,903(5)	112,190(10)
Volumen (Å ³)	928,2(8)	2441,0(9)
Z	1	2
Densidad calculada (g/cm ³)	1,463	1,543
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	0,691	0,962
F(000)	426	1168
2θ _{max} /°	52,74	46,70
Refl. Totales / Refl. únicas	16239/3782	31631/7027
R _{int}	0,0348	0,0353
Datos / restricciones / parámetros	3782 / 0 / 255	7027 / 4 / 686
Índices R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0390, 0,0810	0,0685, 0,1617
Índices R ₁ , wR (todos los datos)	0,0543, 0,0864	0,1230, 0,1930
Máximos residuos (e.Å ⁻³)	0,313, -0,366	0,769, -0,686

Las estructuras cristalinas se resolvieron mediante una combinación de métodos directos estándar (SIR-2004),²²⁴ y se refinaron mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 utilizando SHELXL-97.²²⁵ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente. Por su parte, los átomos de H, se incluyeron mayoritariamente en posiciones calculadas geométricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Aquellos átomos de H que pudieran encontrarse involucrados en un potencial esquema de enlace de H fueron refinados isotrópicamente, tras ser localizados los mapas de Fourier. Para las representaciones moleculares se ha utilizado Ortep-3 para Windows²²⁶⁻²²⁸ o Mercury.^{229,230}

5.4.1.7 Complejos de cobre

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal de [Cu₂(L¹_A)(L¹_Q)(MeOH)]·2MeOH, Cu(HL²_{BS})₂ y Cu(HL⁸_{BS})₂·[Cu(H₂L⁸_{BS})₂](ClO₄)₂·MeCO₂Et·H₂O, tal como se describe en

la sección anterior. Los principales datos experimentales de la recogida y algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la tabla 5.7.

Los datos de difracción se recogieron en un difractor Bruker X8 Kappa APEX II, utilizando como método de medida, barridos $\omega/2\theta$. Las medidas se realizaron a 100 K, empleando radiación de Mo-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. Los datos de difracción recogidos fueron procesados con software Bruker X8 Kappa APEX II y corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Asimismo, se realizó una corrección para la posible descomposición, controlada a través de la medición sistemática de tres reflexiones intensas, resultando ésta insignificante. Finalmente, la corrección de absorción se realizó utilizando un método de tipo "multi-scan", aplicando Sadabs.^{222,223}

Las estructuras cristalinas se resolvieron mediante una combinación de métodos directos estándar (SIR-2004),²²⁴ y se refinaron mediante una combinación de técnicas de Fourier basadas en F^2 utilizando SHELXL-97.²²³ Los átomos diferentes de H, fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de H, se incluyeron mayoritariamente en posiciones calculadas geométricamente, y con parámetros térmicos, dependientes de los átomos a los que se encuentran unidos. Aquellos átomos de H que pudieran encontrarse involucrados en un potencial esquema de enlace de H fueron refinados isotrópicamente, tras ser localizados los mapas de Fourier. Para las representaciones moleculares se ha utilizado Ortep-3 for Windows²²⁶⁻²²⁸ o Mercury.^{229,230}

5.4. Técnicas de caracterización

Tabla 5.7. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras de los complejos de cobre.

	$\text{Cu}_2(\text{L}^1_{\text{A}})(\text{L}^1_{\text{Q}})$ (MeOH)·2MeOH	$\text{Cu}(\text{HL}^2_{\text{BS}})_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^8_{\text{BS}})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8_{\text{BS}})_2]$ (ClO ₄) ₂ ·AcOEt·H ₂ O
Fórmula	C ₄₄ H ₄₀ Cu ₂ N ₆ O ₈ S	C ₄₂ H ₃₈ CuN ₄ O ₆ S ₂	C ₄₄ H ₄₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₂ O ₁₅
Peso molecular (g/mol)	939,96	822,42	1176,90
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a (Å)	11,372(3)	8,260(5)	13,2562(6)
b (Å)	11,437(3)	10,485(5)	14,6172(6)
c (Å)	16,766(4)	12,283(5)	15,7489(6)
α (°)	76,947(11)	99,103(5)	95,369(2)
β (°)	84,836(12)	108,088(5)	111,117(2)
γ (°)	72,451(11)	106,608(5)	114,983(2)
Volumen (Å ³)	2025,0(9)	932,7(8)	2469,0(2)
Z	2	1	2
Densidad calculada (g/cm ³)	1,542	1,464	2469,0(2)
Coef. de absorción μ (mm ⁻¹)	1,166	0,753	1,583
F(000)	968	427	1,051
2θ _{max} /°	52,04	50,70	50,76
Refl. Totales / Refl. únicas	48645/7916	18296/3398	33434 / 8971
R _{int}	0,0475	0,0267	0,0662
Datos / restricciones / parámetros	7916 / 0 / 563	3398 / 0 / 255	8971 / 0 / 727
Índices R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0394, 0,0823	0,0302, 0,0685	0,0715, 0,1342
Índices R ₁ , wR	0,0656, 0,0920	0,0350, 0,0704	0,1667, 0,1669
Máximos residuos (e.Å ⁻³)	0,962, -0,520	0,260, -0,359	0,575, -0,792

5.4.2 Estudios teóricos (DFT)

Los cálculos realizados para los sistemas $\text{H}_2\text{L}^1/\text{Pd}^{2+}$, $\text{H}_2\text{L}^1/\text{Ni}^{2+}$ y $\text{H}_2\text{L}^1/\text{Zn}^{2+}$ se han realizado usando el paquete de programas Gaussian 09W¹⁹⁸ al nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT) por medio del funcional híbrido M06.^{234,235} Se han usado un conjunto de bases LANL2DZ para Pd, Ni y Zn y la base estándar 6-31G(d) para C, H, O, S y N. El punto de partida para estos cálculos han sido las estructuras moleculares (experimentalmente halladas) de $\text{H}_2\text{L}^1_{\text{TQ}}$, $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{HOAc}$, $\text{Ni}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ y $\text{Zn}(\text{HL}^1_{\text{TQ}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Las estructuras obtenidas han sido minimizadas al nivel DFT y el valor de energía resultante se ha tomado como una referencia para todos los cálculos posteriores. Los

cálculos se han realizado primeramente en fase gas y después en metanol, por medio del modelo de solvatación de medio continuo,²³⁶ para comparar el efecto del disolvente. Las frecuencias armónicas se han calculado al nivel DFT para determinar los puntos estacionarios y las energías de punto cero (ZPE).

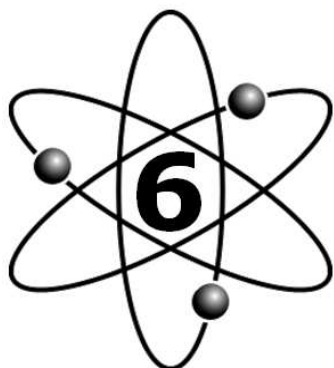
En la exploración de las preferencias conformacionales de $H_2L^1_{TQ}$, se ha incrementado progresivamente el ángulo diedro C16–C15–C14–N1 desde 0° hasta 360°, y las geometrías resultantes se han minimizado usando PM6. Los confórmeros más estables se han minimizado al nivel DFT. En la exploración de las preferencias conformacionales de $H_2L^1_{BS}$ se ha empleado un protocolo similar al anterior, realizando varias rotaciones que afectan principalmente a los enlaces C15–C14, N2–C13 y C7–C8. En la exploración de las preferencias conformacionales de los complejos, al presentar los iones metálicos una geometría definida, se ha considerado que en el entorno del ión metálico no puede cambiar significativamente la conformación, y en consecuencia no se han hecho cambios en la misma. Acorde con las geometrías experimentalmente halladas, se ha considerado una geometría plano-cuadrada para el entorno coordinativo de Pd^{2+} , octaédrica para Ni^{2+} y tetraédrica para Zn^{2+} . Se han calculado las frecuencias armónicas en fase gas y metanol para los confórmeros más estables de cada complejo.

Los cálculos para el sistema H_2L^2/Pd^{2+} se han realizado usando el paquete de programas Gaussian 09W¹⁹⁸ al nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT) por medio del funcional híbrido B3LYP. Se han usado un conjunto de bases LANL2DZ para Pd y la base estándar 6-31G(d) para C, H, O, S y N. El punto de partida para estos cálculos han sido las estructuras moleculares (experimentalmente halladas) de $H_2L^2_{BS}$ y $Pd_2(L^2_{BS})_2 \cdot Me_2CO$.

5.4. Técnicas de caracterización

Los cálculos para el sistema $\text{H}_2\text{L}^8/\text{Cd}^{2+}$ se han realizado al nivel DFT-B3LYP con el programa Gaussian 09.¹⁹⁸ Las geometrías se han optimizado completamente mediante la técnica de gradiente con el conjunto de bases LANL2DZ para Cd y la base estándar 6-31G* para C, H, N, O y Cl. Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) se han obtenido teniendo en consideración las energías de punto cero, el movimiento térmico y la contribución entrópica en condiciones estándar ($T=298,15\text{ K}$, $P=1\text{ atm}$).





Bibliografía

1. J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **2007**
2. G.M. Whitesides, R.F. Ismagilov, *Science*, **1999**, 284, 89
3. C.M. Drain, R. Fischer, E.G. Nolen, J.M. Lehn, *Chem. Commun.*, **1993**, 243
4. C.A. Hunter, L.D. Sarson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1994**, 33, 2313
5. R.W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bond.*, **2000**, 96, 149
6. R. Murugavel, S. Kuppaswamy, R. Boomishankar, A. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 5536
7. M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1535
8. M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 611

6. Bibliografía

9. P.J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502
10. T.C. Stamatatos, A.G. Christou, C.M. Jones, B.J. O'Callaghan, K.A. Abboud, T.A. O'Brien, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9840
11. C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005
12. D.P. Funeriu, J.M. Lehn, K.M. Fromm, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2103
13. M. Albrecht, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, 248, 105
14. P.N.W. Baxter, J.M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 102
15. S.J. Dalgarno, N.P. Power, J.L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 825
16. P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1978
17. L.N. Dawe, K.L. Thompson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 7440
18. D. Pasini, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Gazz. Chim. Ital.*, **1995**, 125, 431
19. B.A. Blight, J.A. Wisner, M.C. Jennings, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 2835
20. R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 930
21. J.C. Chambron, J.P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 136
22. B. Champin, P. Mobian, J.P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 358
23. M.M. Conn, J. Rebek, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1647
24. P.D. Frischmann, M.J. MacLachlan, *Comment. Inorg. Chem.*, **2008**, 29, 26
25. G.F. Swiegers, *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, 1, 747

26. R.M. Yeh, A.V. Davis, K.N. Raymond, *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, 7, 327
27. L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 476
28. M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.*, **2005**, 157
29. M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S.J. Teat, G.A. Timco, W. Wernsdorfer, R.E.P. Wolfgang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6496
30. C.R.K. Glasson, L.F. Lindoy, G.V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 940
31. S.J. Lee, L. Wenbin, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 521
32. E.C. Constable, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 842
33. R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1
34. A. Burini, A. Mohamed, J.P. Fackler, *Comment. Inorg. Chem.*, **2003**, 253
35. L.J. Childs, M. Pascu, A.J. Clarke, N.W. Alcock, M.J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4291
36. G. S. Telfer, R. Kuroda, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 11, 57
37. J. Lewinski, J. Zachara, I. Justyniak, M. Dranka, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1185
38. W. Huang, H.B. Zhu, S.H. Gou, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 414
39. R. Ganguly, B. Sreenivasulu, J. J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1027
40. M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.*, **1991**, 1031
41. H.M.N.H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192
42. M.W. Cooke, D. Chartrand, G.S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 903
43. M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 417
44. M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 53
45. M. Fujita, *Struct. Bond.*, **2000**, 96, 177

6. Bibliografía

46. S. Leininger, B. Olenuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **2002**; *100*, 853
47. J.D. Crowley, B. Bosnich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *11*, 2015
48. F.L. Weitzel, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2728
49. D.L. Caulder, C. Brukner, R.E. Powers, S. Konig, T.N. Parac, J.A. Lery, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8923
50. T.T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1016
51. H. Singh, L.D.S. Yadav, S.B.S. Mishra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, *42*, 1701
52. J. Charo, J.A. Lindencrona, L.M. Carlson, J. Hinkula, R. Kiessling, *J. Virol.*, **2004**, *78*, 11321
53. S. D. Dhumwad, K.B. Gudasi, T.R. Goudar, *Ind. J. Chem.*, **1994**, *33*, 320
54. N.N. Gulerman, S. Rollas, H. Erdeniz, M. Kiraj, *J. Pharm. Sci.*, **2001**, *26*, 1
55. D.X. West, S.L. Dietrich, I. Thientananvanich, C.A. Brown, A.E. Liberta, *Trans. Met. Chem.*, **1994**, *19*, 320
56. K.H. Reddy, P.S. Reddy, P.R. Babu, *Trans. Met. Chem.*, **2000**, *25*, 154
57. P. Tarasconi, S. Capacchi, G. Pelosi, M. Corina, R. Albertini, A. Bonati, P.P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *Bioorg. Med. Chem.*, **2000**, *8*, 157
58. M. Wang, L.F. Wang, Y.Z. Li, Q.X. Li, Z.D. Xu, D.Q. Qu, *Trans. Met. Chem.*, **2001**, *26*, 307
59. X.D. Zhu, C.G. Wang, Y.L. Dang, H.B. Zhou, Z.S. Wu, Z.J. Liu, D.L. Ye, Q.C. Zhou, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2000**, *30*, 625
60. M. Kanthimathi, A. Dhathathreyan, B.U. Nair, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *324*, 43
61. H. Zhang, Y. Zhang, C. Li, *J. Catal.*, **2006**, *238*, 369

62. B. Bahramian, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, *Appl. Catal., A* **2006**, *301*, 169
63. J. Wen, J. Zhao, X. Wang, J. Dong, T. You, *J. Mol. Catal., A* **2006**, *245*, 242
64. F. Velde, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *80*, 81
65. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *80*, 1
66. J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, F. Novio, N. Ocampo, M. R. Bermejo, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3156
67. M. Vázquez, M.R. Bermejo, M.Licchelli, A.M. González, R. Pedrido, C. Sangregorio, L. Sorace, A. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *17*, 3479
68. M.H. Lee, J. Wu, J.W. Lee, J.H. Jung, J.S. Kim, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 13
69. O.I. Betin, R.N. Nurmuhametov, D.N. Schigorin, N.I. Chernova, *Rep. Acad. Sci.*, **1976**, *1*, 126
70. R.N. Nurmuhametov, O.I. Betin, D.N. Schigorin, *Rep. Acad. Sci.*, **1977**, *5*, 1128
71. N.I. Nijegorodov, V.V. Nikiforov, V.P. Zvolinsky, L.Sh. Afanasiadi, I.N. Tur, B.M. Kracovitsky, *Rep. Acad. Sci.*, **1989**, *6*, 1410
72. N. Nijegorodov, V. Zvolinski, P.V.C. Luhanga, R. Mabbs, J. Ahmad, *Spectrochimica Acta Part A.*, **2006**, *65*, 196
73. J. Sanmartín, M.R. Bermejo, A. García-Deibe, O.R. Nascimento, L. Lezama, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *6*, 1030
74. M. Fondo, A. García-Deibe, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *20*, 3703

6. Bibliografía

75. M. Fondo, A. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas Saiz, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, **2004**, *21*, 3503
76. M. Fondo, N. Ocampo, A. García-Deibe, M. Corbella, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, **2005**, *23*, 3785
77. M. Fondo, A. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5011
78. M. Fondo, N. Ocampo, A. García-Deibe, R. Vicente, M. Corbella, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 255
79. M. Fondo, A. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, A. Llamas-Saiz, *Dalton Trans.*, **2006**, *35*, 4260
80. M. Fondo, N. Ocampo, A. García-Deibe, M. Corbella, M.S. El Fallah, J. Cano, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2006**, *41*, 4905
81. J. Sanmartín, M.R. Bermejo, A. García-Deibe, O. Piro, E.E. Castellano, *Chem. Commun.*, **1999**, *19*, 1953
82. J. Sanmartín, M.R. Bermejo, A.M. Garcia-Deibe, A.L. Llamas-Saiz, *Chem. Commun.*, **2000**, *9*, 795
83. J. Sanmartín, M.R. Bermejo, A. García-Deibe, I.M. Rivas, A.R. Fernández, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4174
84. D.A. Garnovskii, M.F.C. Guedes da Silva, M.N. Koplovich, A.D. Garnovskii, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Polyhedron.*, **2003**, *22*, 1335
85. B.I. Kharisov, D.A. Garnovskii, M.L. Blanco, A.S. Burlov, I.S. Vasilchenko, A.D. Garnovskii, *Polyhedron.*, **1999**, *18*, 985
86. I. Uraev, I.S. Vasilchenko, V.N. Ikorskii, T.A. Shestakova, A.S. Burlov, K.A. Lyssenko, V.G. Vlasenko, T.A. Kuzmenko, L.N. Divaeva, I.V. Pirog, G.S. Borodkin, I.E. Uflyand, M.Y. Antipin, V.I. Ovrachenko, A.D. Garnovskii, V.I. Minkin, *Mendeleev Commun.*, **2005**, *15*, 133

87. M. Bernal, J.A. García Vázquez, J. Romero, C. Gómez, M.L. Durán, A. Sousa, A. Sousa-Pedrares, D.J. Rose, K.P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 25, 39
88. A.D. Garnovskii, A.S. Burlov, D.A. Garnovskii, I.S. Vasilchenko, A.S. Antsichkina, G.G. Sadikov, J.A. García Vázquez, J. Romero, M.L. Durán, A. Sousa-Pedrares, C. Gómez, *Polyhedron*, **1999**, 18, 863
89. J. Sanmartín, F. Novio, A.M. Garcia-Deibe, M. Fondo, M.R. Bermejo, *New. J. Chem.*, **2007**, 31, 1605
90. J. Sanmartín, F. Novio, A.M. Garcia-Deibe, M. Fondo, N. Ocampo, M.R. Bermejo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 10, 1719
91. M. Boca, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, G. Kickelbick, W. Linert, F. Renz, I. Svoboda, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3205
92. N. Bréfuel, C. Lepetit, S. Shova, F. Dahan, J.P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8916
93. M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, M. Helliwell, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 33
94. A. Sousa, M.R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. Piro, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 647
95. W.H. Correa, S. Papadopoulos, P. Radnidge, B.A. Roberts, J.L. Scott, *Green Chemistry.*, **2002**, 4, 245
96. J. Sinkkonen, K.N. Zelenin. A.K.A. Potapov, I.V. Lagoda, V.V. Alekseyev, K Pihlaja, *Tetrahedron.*, **2003**, 59, 1939
97. T. Çolak, M. Taş, G. İrez, O.Z. Yeşilel, O. Büyükgüngör, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 504
98. K.P. Vollhardt, N. Schore, Química Orgánica. 3ª ed. Barcelona. Omega., **2000**, 784.
99. H. Pizzaza, M. Carles, W.E.E. Stones, A. Thevand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2000**, 2,935

6. Bibliografía

100. R.A. Mekheimer, A.M. Abdel Hameed, K.U. Sadek, *Molecules.*, **2008**, *13*, 195
101. A.G. Sharpe, *Química inorgánica.*, Reverte, **1996**, 524
102. C.T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch.*, **2005**, *60b*, 520
103. M. Bera, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, *358*, 437
104. P.K. Nanda, D. Mandal, D. Ray, *Polyhedron.*, **2006**, *25*, 702
105. S.A. Emam, P. McArdle, J. McManus, M. Mahon, *Polyhedron.*, **2008**, *27*, 2379
106. H. Mutlu, G. İrez, *Turk. J. Chem.*, **2008**, *32*, 731
107. S. Arulmurugan, H.P. Kavitha, B.R. Venkatraman, *Rasayan J. Chem.*, **2010**, *3*, 385
108. U.K. Singh, S.N. Pandeya, S.K. Sethia, M. Pandey, A. Singh, A. Garg, P. Kumar, *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.*, **2010**, *2*, 216
109. B. Macias, M.V. Villa, I. García, A. Castiñeiras, J. Borrás, R. Cejudo-Marín, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, *342*, 241
110. I. Beloso, J. Borrás, J. Castro, J.A. García-Vázquez, P. Perez-Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 635
111. G.P. Moss, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 2193
112. C.A. Otter, S.M. Couchman, J.C. Jeffery, K.L.V. Mann, E. Psillakis, M.D. Ward, *Inorg. Chim. Acta.*, **1998**, *278*, 178
113. S. Cabaleiro, J. Castro, E. Vázquez-Pérez, J.A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron.*, **1999**, *18*, 1669
114. J. Mahía, M. Maestro, M. Vázquez, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, M. Maneiro, *Acta Cryst.*, **1999**, *C55*, 1545
115. M. Vázquez, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, C. Lodeiro, J. Mahía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 870
116. M.R. Bermejo, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, F. Novio, D. Navarro, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, *347*, 53

117. P. Roychowdhury, B.N. Das, B.S. Basak, *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 1047
118. T. Banerjee, N.N. Saha, *Acta Cryst.*, **1986**, C42, 1408
119. M.A. Ali, A.H. Mirza, M. Haniti, S.A. Hamid, P.V. Bernhardt, *Polyhedron.*, **2005**, 24, 383
120. D. Lennon, A.A. Freer, J.M. Winfield, P. Landon, N. Reid, *Green Chem.*, **2002**, 4, 181
121. Z.G. Wang, R. Wang, Y. Zhang, F. Zhi, Y.L. Yang, *Acta Cryst.*, **2009**, E65, o550
122. J. Mahía, M. Maestro, M. Vázquez, M.R. Bermejo, A.M. González, M. Maneiro, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2000**, C56, 347
123. J. Mahía, M. Maestro, M. Vázquez, M.R. Bermejo, A.M. González, M. Maneiro, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2000**, C56, 492
124. J. Castro, S. Cabaleiro, P. Perez-Lourido, J. Romero, J.A. García-Vazquez, A. Sousa, *Polyhedron.*, **2001**, 20, 2329
125. S. Cabaleiro, P. Perez-Lourido, J. Castro, J. Romero, J. A. García-Vazquez, A. Sousa, *Trans. Met. Chem.*, **2001**, 26, 709
126. E. Labisbal, L. Rodríguez, A. Sousa-Pedrares, M. Alonso, A. Vizoso, J. Romero, J.A. García Vázquez, A. Sousa, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1321
127. I. Beloso, J. Castro, J.A. García-Vazquez, P. Perez-Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 275
128. I. Beloso, J. Castro, J.A. García-Vazquez, P. Perez-Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron.*, **2003**, 22, 1099
129. I. Beloso, J. Castro, J.A. García-Vazquez, P. Perez-Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 336
130. P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1717

6. Bibliografía

131. C. Guo, M.B. Hickey, E.R. Guggenheim, V. Enkelmann, B.M. Foxman, *Chem. Commun.*, **2005**, 2220
132. D. Buttar, M.H. Charlton, R. Docherty, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 2, 763
133. G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding.*, Oxford University Press, Oxford, **1997**
134. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48
135. G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**
136. G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1023
137. E. Labisbal, J.A. García-Vázquez, J. Romero, S. Picos, A. Sousa, A. Castiñeiras, C. Maichle-Mössmer, *Polyhedron.*, **1995**, 14, 663
138. M.C. Rodríguez-Argüelles, R. Cao, A.M. García-Deibe, C. Pelizzi, J. Sanmartín-Matalobos, F. Zani, *Polyhedron.*, **2009**, 28, 2187
139. M.C. Rodríguez-Argüelles, M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, C. Pelizzi, S. Pinelli, M. Sassi, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 313
140. M.C. Rodríguez-Argüelles, S. Mosquera Vázquez, P. Tourón Touceda, J. Sanmartín, A. García Deibe, M. Belicchi Ferrari, G. Pelosi, C. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 138
141. G. Pelosi, C. Pelizzi, M. Belicchi Ferrari, M.C. Rodríguez-Argüelles, C. Vieito, J. Sanmartín, *Acta Cryst.*, **2005**, 61, 589
142. A.J.M. van Beijnen, R.J. M. Nolte, A.J. Naaktgeboren, J.W. Zwikker, W. Drenth, *Macromolecules.*, **1983**, 16, 1679
143. G.K. Karaoglan, U. Avclata, A. Gül, *Indian Journal Chem.*, **2007**, 46A, 1273

144. I. García-Santos, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, E. Gómez, *Polyhedron.*, **2009**, 28, 3055
145. I. García-Santos, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, E. Gómez, *Inorg. Chim. Acta.*, **2010**, 363, 193
146. S.F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 674
147. E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I.A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**
148. R.B. Martin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **1974**, 71, 4346
149. G. Yagil, *Tetrahedron.*, **1967**, 23, 2855
150. A.M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, C. González-Bello, E. Lence, C. Portela-García, L. Martínez-Rodríguez, M. Fondo, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1278
151. A.M. García-Deibe, C. Portela-García, M. Fondo, A.J. Mota, J. Sanmartín-Matalobos, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9915
152. P. Naumov, G. Jovanovski, A. Todorovska, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 341, 563
153. P. Naumov, M. Ristova, B. Soptrajanov, M. Zugik, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 235, 598
154. J. Sanmartín-Matalobos, C. Portela-García, L. Martínez-Rodríguez, C. González-Bello, E. Lence, A.M. García-Deibe, M. Fondo, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 6998
155. D.A. House, P.J. Steel, A.A. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1575
156. J.L. Pascal, F. Favier, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178, 865 (& erratum: **2000**, 209, 453)
157. S. Ali, A.J. Deeming, G. Hogarth, N.A. Mehta, J.W. Steed, *Chem. Commun.*, **1999**, 2541
158. L. Menabue, M. Saladini, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1651

6. Bibliografía

159. J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, M. Vázquez, M.R. Bermejo, *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357, 2561
160. M.R. Bermejo, M. Vázquez, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1365
161. J.C. Shi, T.B. Wen, Y. Zheng, S.J. Zhong, D.X. Wu, Q.T. Liu, B.S. Kang, B.M. Wu, T.C.W. Mak, *Polyhedron.*, **1997**, 16, 369
162. D. Kovala-Demertzi, J.R. Miller, N. Kourkoumelis, S. K. Hadjikakou, M.A. Demertzis, *Polyhedron.*, **1999**, 18, 1005
163. M.H. Johansson, A. Oskarsson, *Acta Crystallogr C.*, **2001**, 57, 1265
164. A. Collet, M.J. Brienne, J. Jacques, *Chem. Rev.*, **1980**, 80, 215
165. R. Krämer, J.M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 703
166. G. Mugesh, H.B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1229
167. E. Ruiz, J. Cano, S. Álvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11122
168. W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowskiv, *Coord. Chemi. Rev.*, **2005**, 249, 2156
169. A. Ray, G.M. Rosair, R. Rajeev, R.B. Sunoj, E.Rentschler, S. Mitra, *Dalton Trans.*, **2009**, 9510
170. S. Biswas, S. Naiya, M.G.B. Drew, C. Estarellas, A. Frontera, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta.*, **2011**, 366, 219
171. R. Vilar, D.M.P. Mingos, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1258
172. A.R. Paital, V. Bertolasi, G. Aromi, J. Rivas-Ariño, D. Ray, *Dalton Trans.*, **2008**, 861
173. N.W. Davies, A.S.P. Frey, M.G. Gardiner, J. Wang, *Chem. Commun.*, **2006**, 4853

174. Y. Jiang, X. Wang, X. Ying, F. Zhong, J. Cai, K. He, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 1063
175. N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Morooka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5664
176. S.C. Rawle, C.J. Harding, P. Moore, N.W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1701
177. G. Kolks, S.J. Lippard, J. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4832
178. X.M. Chen, Q.Y. Deng, G. Wang, *Polyhedron*, **1994**, 13, 3085
179. C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bencini, A. Bianchi, F. Corana, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoli, P. Paoletti, B. Valtancoli, C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5540
180. N.N. Murthy, K. Karlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1236
181. X. Liang, J.A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishaupl, P.J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4539
182. L.Y. Kong, H.F. Zhu, Y.Q. Huang, T.A. Okamura, X.H. Lu, Y. Song, G.X. Liu, W.Y. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8098
183. J.K. Shiba, R. Bau, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3484
184. H. Yin, *Acta Cryst.*, **2009**, E65, 971
185. J.H. Guo, *Acta Cryst.*, **2011**, E67, 1884
186. E. Kimura, T. Gotoh, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1267
187. K.L. Zhong, *Acta Cryst.*, **2010**, E66, 131
188. P. Kitiphaisalnont, S. Thohinung, P. Hanmungtum, N. Chaichit, S. Patrarakorn, S. Siripaisarnpipat, *Polyhedron.*, **2006**, 25, 2710
189. A. Czapik, M. Gdaniec, *Acta Cryst.*, **2010**, C66, 257

6. Bibliografía

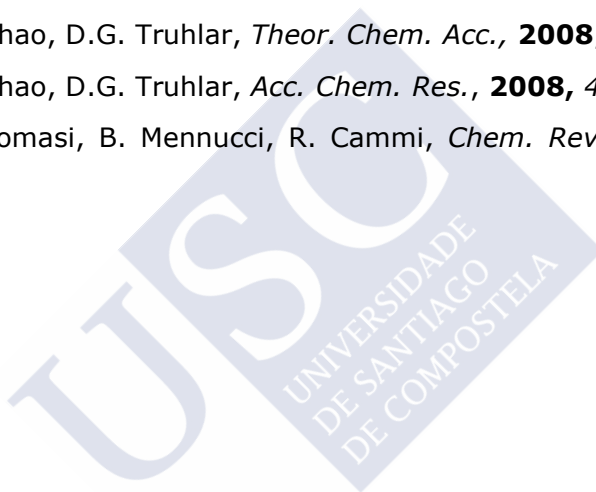
190. C.E. MacBeth, B.S. Hammes, V.G. Young, Jr., A.S. Borovik, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4733
191. S. Cabaleiro, J. Castro, E. Vázquez-López, J.A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Inorg. Chim. Acta.*, **1999**, *294*, 87
192. S. Wiese, P. Kapoor, K.D. Williams, T.H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 18105
193. H. Kim, S.G. Kang, C.H. Kwak, *Inorg. Chim. Acta.*, **2012**, *387*, 346
194. B. Kozlevcar, P. Gamez, R. de Gelder, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 47
195. F.A. Yang, C.W. Guo, Y.J. Chen, J.H. Chen, S.S. Wang, J.Y. Tung, L.P. Hwang, S. Elango, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 578
196. Y.F. Liu, H.T. Xia, S.P. Yanga, D.Q. Wang, *Acta Cryst.*, **2008**, *C64*, 91
197. J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M.R. Bermejo, F. Novio, D. Navarro, M. Fondo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3905
198. Gaussian 09, Revision A.2., M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin,

- K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**
199. C.L. Dollberg, C.Turro, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2484
200. D. M. Roundhill, in: J.P. Fackler (Ed.), *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes, Modern Inorganic Chemistry Series*, Plenum Press, New York, **1994**, 56
201. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, J.E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4304
202. C. Yi, C.J. Yang, J.Liu, M. Xu, J.H. Wang, Q.Y. Cao, X.C. Gao, *Inorg, Chim. Acta*, **2007**, *360*, 3493
203. Y. Peng, Y. Zeng, G. Qiu, L. Cai, V.W. Pike, *J. Heterocycl. Chem.*, **2010**, *47*, 1240
204. B. Han, X.L. Yang, C. Wang, Y.W. Bai, T.C. Pan, X. Chen, W. Yu, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 1136
205. J.P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2003**, *20*, 476
206. J.P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2002**, *19*, 742
207. J.P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **1999**, *16*, 697
208. J.H. Chan, J.S. Hong, L.F. Kuyper, M.L. Jones, D.P. Baccanari, R.L. Tansik, C.M. Boytos, S.K. Rudolph, A.D. Brown, *J. Heterocycl. Chem.*, **1997**, *34*, 145
209. R.O. Dempcy, E.B. Skibo, *Biochemistry.*, **1991**, *30*, 8480
210. F. Portela-Cubillo, J.S. Scott, J.C. Walton, *Chem. Commun.*, **2008**, *44*, 2935
211. F. Portela-Cubillo, J.S. Scott, J.C. Walton, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 4934
212. C. Wang, S. Li, H. Liu, Y. Jiang, H. Fu, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 7936

6. Bibliografía

213. J. Zhang, D. Zhu, C. Yu, C. Wan, Z. Wang, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 2841
214. M. Ghaffarzadeh, S.S. Joghan, F. Faraji, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 203
215. G. An, M. Kim, J.Y. Kim, H. Rhee, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 2183
216. D.R. Jensen, M.J. Schultz, J.A. Mueller, M.S. Sigman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3810
217. M.J. Schultz, R.S. Adler, W. Zierkiewicz, T. Privalov, M.S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8499
218. T. Privalov, C. Linde, Z. Zetterberg, C. Moberg, *Organometallics.*, **2004**, *24*, 885
219. M.C. Dul, R. Lescouëzec, L.M. Chamoreau, Y. Journaux, R. Carrasco, M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, O. Fabelo, E. Pardo, *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, *14*, 5639
220. C. Ochs, F.E. Hahn, T. Lugger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1279
221. C. Ochs, F.E. Hahn, R. Frohlich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2193
222. SADABS–Bruker AXS area detector scaling and absorption correction. Version **2008/1**, University of Göttingen, Germany **2008**
223. R. H. Blesing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33
224. M.C.Burla, R. Caliandro, M. Camalli; B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, *38*, 381
225. SHELX97. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112
226. F.H. Allen, *Acta Cryst.*, **2002**, *B58*, 380
227. I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edginton, M.C. Kessler, F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst.*, **2002**, *B58*, 389

228. ORTEP3 for Windows. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 565
229. H.D. Flack, *Acta Cryst* , **1983**, A39, 876
230. Mercury 3.0, CCDC, Cambridge, **2012**
231. A.L. Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, C34
232. A.L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool.*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**
233. G.M. Sheldrick, *TWINABS*, University of Göttingen, Germany, **2002**
234. Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215
235. Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 157
236. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2999







Artículos científicos y comunicaciones en congresos

Los estudios conducentes a la realización de esta tesis doctoral han fructificado en la redacción de varios artículos científicos, tres de los cuales ya han sido publicados, y en la presentación de cinco comunicaciones en congresos de ámbito nacional e internacional (*vide infra*). Estos resultados reflejan el trabajo realizado en los campos de la química metalo-supramolecular, la tautomería anillo-cadena y la oxidación mediada por metales.



An aerial photograph of Cartagena, Spain, showing the harbor with numerous boats docked at piers, and the ancient Roman Amphitheatre in the foreground. The city's buildings are visible in the lower half of the image.

Quies 10

**LIBRO DE COMUNICACIONES
ABSTRACTS**

14^a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica
8^a Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido
CARTAGENA, 12 – 15 de septiembre de 2010

Autoensamblaje dirigido por Pd(II) usando una base de Schiff tridentada derivada de una amina fotoactiva

Jesús Sanmartín^[a], Cristina Portela^[a], Isabel García-Santos^[a], Ana M. García-Deibe^[b], Matilde Fondo^[b]

^[a] Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela. 15782 Santiago de Compostela. E-mail: cpg0812@hotmail.com

^[b] Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela. 27002 Lugo.

El autoensamblaje dirigido por iones metálicos ha demostrado ser una poderosa herramienta en la síntesis de estructuras funcionales discretas y se ha inspirado grandemente en procesos naturales [1]. La captación y uso de energía luminosa por unidades fotoactivas en sistemas naturales ha llevado a la búsqueda de sistemas artificiales que pueden funcionar como catalizadores [2], sensores para dispositivos fotoactivos [3], sensores moleculares [4] y fármacos fotodinámicos [5].

Los iones metálicos con geometrías de coordinación plano-cuadradas son inherentemente ventajosos con respecto a la formación de estructuras discretas [6], particularmente con respecto al reconocimiento molecular [7]. La presente comunicación describe el estudio estructural y espectroscópico realizado entorno a la síntesis de Pd₂L₂·H₂O donde H₂L es la base de Schiff (E)-N-(2-(2-hidroxibencilidenamino)bencil)-4-metilbencenosulfonamida (Fig. 1). La síntesis del ligando tridentado se ha llevado a cabo mediante la condensación de 2-(tosilamino)metilaniлина [8] y 2-hidroxibenzaldehído. Un estudio de sus propiedades luminiscentes en disolución ha puesto de manifiesto la fotoactividad de 2-[(tosilamino)metil]aniлина y de su precursor 2-aminobencilamina.

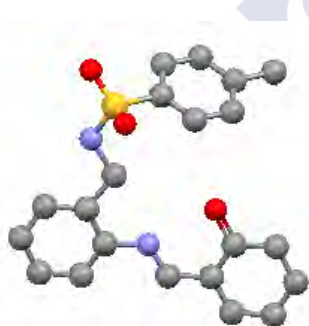


Fig. 1

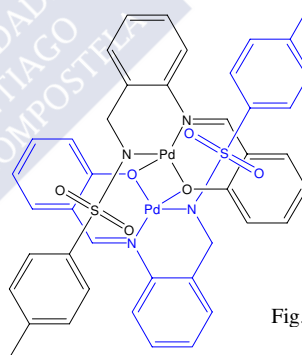


Fig. 2

La reacción a temperatura ambiente de H₂L con Pd(AcO)₂ en relación molar 1:1 da lugar a la formación de Pd₂L₂·H₂O (Fig. 2), que ha sido caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas (FAB) e IR. El estudio de Pd₂L₂·H₂O mediante espectrometría de RMN de ¹H y ¹³C ha puesto de manifiesto la planaridad del entorno coordinativo del ión metálico.

Referencias:

- [1] L.F. Lindoy, I.M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2000**.
- [2] S. Rau, D. Walther, J.G. Vos, *Dalton Trans.*, **2007**, 9, 915.
- [3] M.W. Cooke, G.S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1466.
- [4] M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 287.
- [5] M.E. Milanese, M.G. Alvarez, V. Rivarola, J.J. Silber, E.N. Durantini, *Photochem. Photobiol.*, **2005**, 81, 891.
- [6] S. Leininger, B. Olenuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **2002**, 100, 853.
- [7] J.D. Crowley, B. Bosnich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 11, 2015.
- [8] J. Sanmartín, F. Novio, A. M. García-Deibe, M. Fondo, M. R. Bermejo, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1605



1-15 November 2010
<http://www.usc.es/congresos/ecsoc/>
Communications deadline 20-October

FREE REGISTRATION AND PARTICIPATION
organic@usc.es



XUNTA DE GALICIA
CONSELLERÍA DE EDUCACIÓN
E ORDENACIÓN UNIVERSITARIA



FACULTADE DE CIENCIAS
VICERRECTORADO DE
COORDINACIÓN
DO CAMPUS DE LU GO

14th Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry



Conference Halls

- General Organic Synthesis
- Bioorganic, Medicinal and Natural Products Chemistry
- Microwave Assisted Synthesis
- Polymer and Supramolecular Chemistry
- Computational Chemistry

[A012] **Imine-tetrahydroquinazoline tautomerism in a tosylated Schiff base**

Ana M. Garcia-Deibe,^a Cristina Portela,^b Jesús Sanmartín,^b Matilde Fondo.^a

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Univ. de Santiago de Compostela, E-27002 Lugo, Spain. *E-mail:* ana.garcia.deibe@usc.es

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

Abstract

Condensation of the selectively tosylated *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide with 2-hydroxybenzaldehyde gives rise to (*E*)-*N*-(2-(2-hydroxybenzylideneamino)benzyl)-4-methylbenzenesulfonamide in the solid state, as the crystal structure determined shows, and which in solution shows equilibrium between the acyclic imine and 2-(3-tosyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-2-yl)phenol

Introduction

Since a Schiff base ligand derived from *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide [1], gave rise to novel μ_2 -*N*-sulfonamide bridges that appear to mediate a ferromagnetic interaction in a dimeric copper(II) complex [2], we decide to prepare new ligands to obtain new metal complexes. But prior to synthesising metal complexes, a suitable characterisation of the ligands designed is very useful. Thus, here we present a new Schiff base derived from the monotosylated diamine mentioned.

Results and discussion

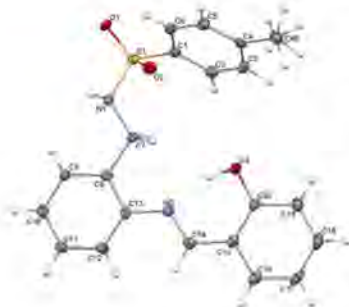
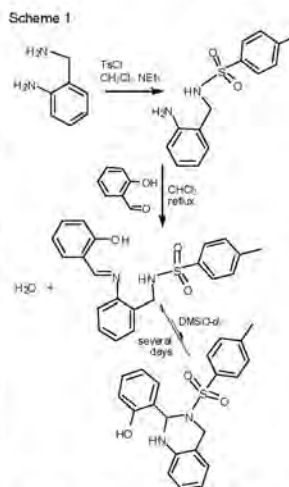
The first step of the synthetic procedure (Scheme 1) was the selective monotosylation of the diamine [1]. The second phase involves a simple Schiff condensation with salicylaldehyde that occurs with good yield (90%).

The powdery solid isolated only seems to contain the linear acyclic Schiff base, according to its characterisation data (EA, MS, FT-IR and NMR), and after recrystallisation, its crystal structure could be determined.

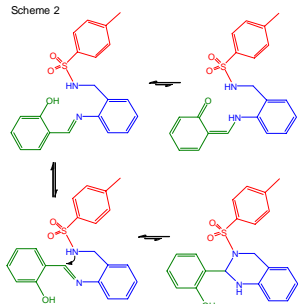
Geometric parameters do not merit further comment, as they are in the typical ranges found for related compounds [1,3].

The molecular structure (Fig. 1) shows an *E* configuration in the azomethine group, with a typical intramolecular H bond between the phenol and the imine groups.

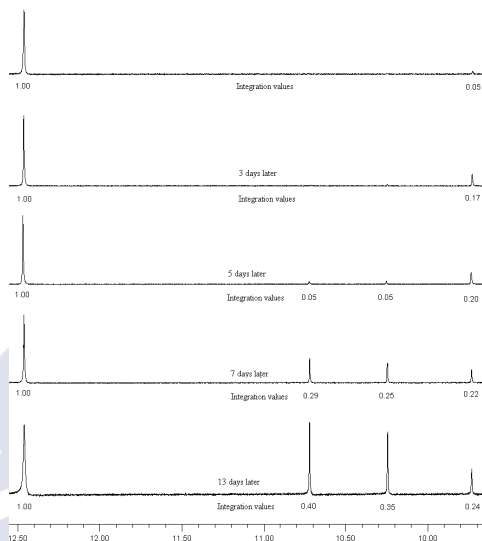
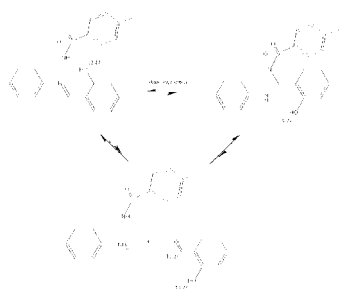
In this particular case, both crystal data at 100 K, and H bonding scheme clearly correspond to a hydroxyimine tautomer (Scheme 2). However, some character of ketoamine can be reflected by the distance of 1.350(3) Å between C20 and O3 (Fig. 1), which seems some short for a pure C-O simple bond.



Scheme 2



The compound is air and light stable in the solid state, but an NMR experiment not only demonstrated that, , the compound had suffered some decomposition after two weeks, but it also experimented some transformation into a tetrahydroquinazolinone derivative (Scheme 2).



Experimental procedure

Salicylaldehyde (0.154 g, 1.45 mmol) were added to a chloroform solution (60 mL) of *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide (0.400 g, 1.45 mmol). The resulting solution was refluxed for 24 h. After cooling, it was filtrated upon celite, and the resulting solution was concentrated to obtain an oily solid, which after stirred with hexane yields a yellow solid (0.496 g, 90%), subsequently characterised as **I**. Recrystallisation both in EtOH and CHCl₃ allowed the isolation of yellow prismatic single crystals of **I**, which were suitable for X-ray diffraction studies.. Mp: 190-192 °C. Calcd for C₂₁H₂₀N₂O₃S (380.46 g/mol): C, 66.29; H, 5.30; N, 7.36%. Found: C, 65.75; H, 5.55; N, 7.48 %. MS (FAB): *m/z* 381.2[M⁺, 100%]. IR (KBr, v/cm⁻¹): 1616 (C=N), 1382 (SO₂asim) 1163 ((SO₂sim)OH). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.47 (1H, OH), 8.74 (1H, CH=N), 8.03 (1H, NH), 6.97-7.65 (4H arom_{sal}) 7.22-7.38 (4H, arom_{amine}), 7.31-7.64 (4H, arom_{TS}), 4.08 (2H, CH₂), 2.35 (3H, CH₃). Crystal data for **I**: (at 100(2) K): triclinic, *P*-1 (No. 2), C₂₁H₂₀N₂O₃S, *M*_w = 380.45, *a* = 7.4502(3), *b* = 11.1160(5), *c* = 11.7738(5) Å, α = 74.955(2), β = 106.879(5), γ = 73.140(2) °. *V* = 900.76(7) Å³, *Z* = 2; ρ_{calc} = 1.403 g.cm⁻³; *R*₁ = 0.0537 and *wR*₂ = 0.1029 (*I* > 2σ), residual electron density 0.311 e⁻ Å³.

References

- [1] J. Sanmartín, F. Novio, A. M. García-Deibe, M. Fondo, M. R. Bermejo, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1605.
- [2] J. Sanmartín, F. Novio, A. M. García-Deibe, M. Fondo, N. Ocampo, M. R. Bermejo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1719.
- [3] P. A. Vigato and S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1717.



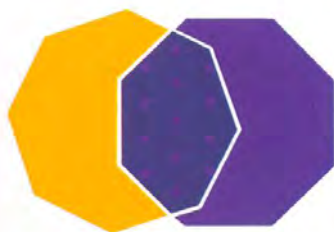


15a Reunión Científica Plenaria
de **Química Inorgánica**

9a Reunión Científica Plenaria
de **Química del Estado Sólido**

Girona, 1-4 de Julio 2012

Libro de Resúmenes

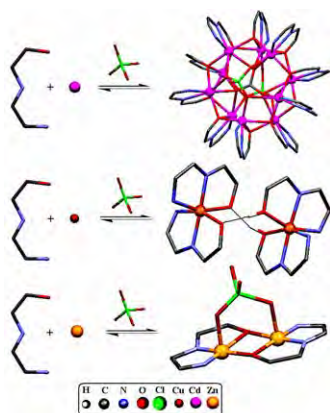


Self-assembly of metallo-supramolecular complexes by using a new phenol-based ligand

Cristina Portela,^a Ana M. García-Deibe,^a Matilde Fondo,^a Jesús Sanmartín*^a

^a *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España*
cristina.portela@usc.es

Among the most widely interactions used in synthetic self-assembly processes are metal–ligand interactions, primarily due to their lability and high degree of directionality, as a result of predictable metal-ion coordination environments [1]. The highly directional nature of hydrogen bonds also leads to many examples of self-assembled hydrogen bonded materials in synthetic systems, particularly in cases where multiple hydrogen bonding interactions reinforce one another.



Scheme 1

neighbouring cadmium ions

Herein, we present some discrete self-assembled structures, which were synthesized by combining Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions with a tridentate phenol-based ligand. Scheme 1 illustrates these processes by using simplified sketches for the ligand and its complexes. The reaction of the rigid and planar (*E*)-2-((1*H*-imidazol-2-yl)methylene amino)phenol (Fig. 1) with copper(II) perchlorate hexahydrate yields $[\text{Cu}(\text{HL})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Fig. 2) where hydrogen bonding and π -stacking interactions are responsible for the self-assembly. In contrast, it yields $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{HL})(\text{ClO}_4)]$ (scheme 1, bottom) and $[\text{Cd}_{10}(\text{L})_4(\text{HL})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)](\text{ClO}_4)_2$ (Fig. 3), with zinc(II) and cadmium(II) perchlorates, respectively, where metal–ligand interactions are responsible for the self-assembly. It must be noted that perchlorate, carbonate and the phenol-based ligand are acting bridges between

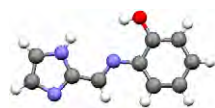


Fig. 1



Fig. 2

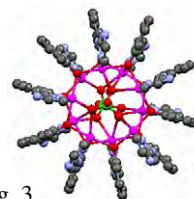


Fig. 3

These results suggest that, provided an adequate ligand is chosen, the metal Pearson hardness [2], which serves as a measure of the Lewis acidity, plays a relevant role in self-assembly processes. Thus, hard acids, such as Zn^{2+} and Cd^{2+} ($\eta = 10.8$ and 10.3 eV, respectively) facilitate the phenol deprotonation, while a borderline acid as Cu^{2+} ($\eta = 8.3$ eV) is incapable of ionising all the phenol-based ligands.

[1] Venkataraman, D; Du, Y; Wilson, S. R; Hirsch, K. A; Zhang, P; Moore, J. S, *J. Chem. Edu.* **1997**, *74*, 915.

[2] Parr, R. G; Pearson, R. G, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.

VALENCIA, 25 AL 28 DE JULIO DE 2011
PALACIO DE CONGRESOS DE VALENCIA

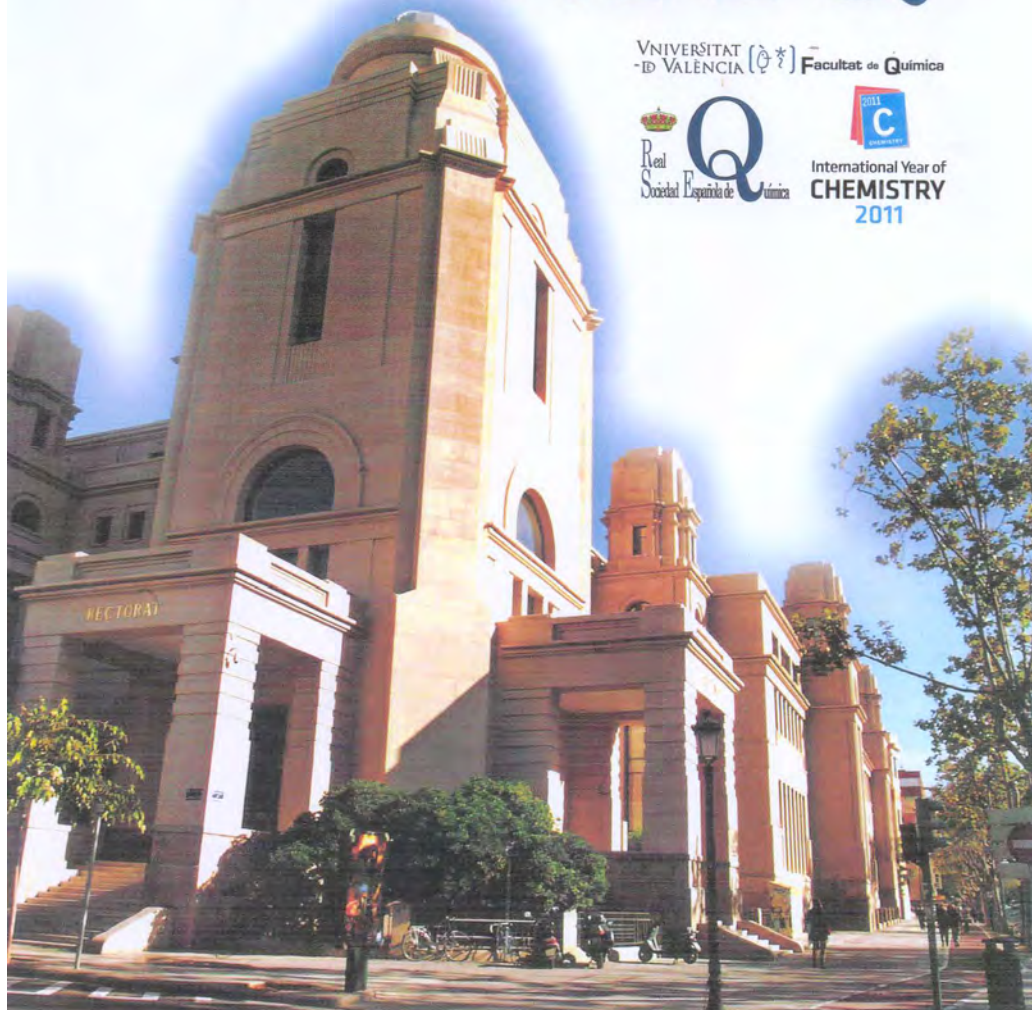


XXXIII REUNIÓN BIENAL DE LA RSEQ

VNIVERSITAT (UNIVERSIDAD) DE VALENCIA (UNIVERSITY OF VALENCIA) Facultat de Química



International Year of
CHEMISTRY
2011



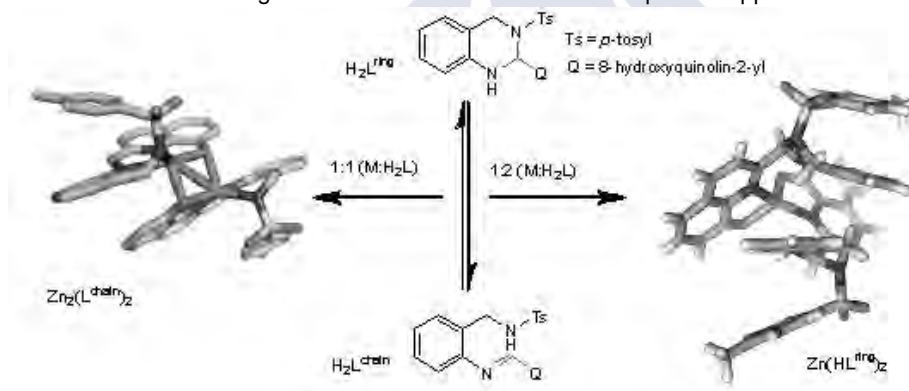
Tuning the Ring-Chain Tautomerism of a 2,3-Disubstituted 1,2,3,4-Tetrahydroquinazoline through ligand stoichiometry

Cristina Portela-García,¹ Luis Martínez-Rodríguez,¹ Jesús Sanmartín-Matalobos,¹ Ana García-Deibe,¹ Matilde Fondo,¹ Concepción González-Bello,² Emilio Lence²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain, e-mail: cristina.portela@usc.es.

² Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, calle Jenaro de la Fuente s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

Ring-chain tautomerism is known to occur in 2- and 3-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines [1], which is the reason because metal complexes of ring tautomers has seldom been described [2], while complexes of chain tautomers are the usual ones [3]. Our previous studies [2a] suggest that the ring-chain equilibrium is controlled by the coordinative requirements of the metal, which provides the sulfonamide *N* atom in an appropriate conformation and promotes an intramolecular cyclisation reaction by activation of the the imine *C* through *N* coordination. In this work we report an approach to controlling



the ring-chain tautomerism of a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ($\text{H}_2\text{L}^{\text{ring}}$) through varying ligand stoichiometry (scheme). We have discovered that by increasing the stoichiometry of the ligand, the course of this reaction can be fundamentally altered to produce a mononuclear complex of the ring tautomer. On the other hand, if the stoichiometry is varied by loss of a ligand, a dinuclear complex of the chain tautomer is obtained. Zn^{2+} stabilises the ring tautomeric form of the ligand in its mononuclear complex. The structural characterisation of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ shows the O,N-donor behaviour of the ring tautomer. The 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline undergoes a ring-opening reaction upon formation of the phenoxo-bridged dinuclear complex $\text{Zn}_2(\text{L}^{\text{chain}})_2$ in which the chain tautomer is acting as O,N,N,N-donor.

References

- [1] a) A. Göblyös, L. Lázár, F. Fülöp, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 1011–1016; b) J. Sinkkonen, K. N. Zelenin, A. A. Potapov, I. V. Lagoda, V. V. Alekseyev, K. Pihlaja, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1939–1950.
- [2] a) A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, C. González-Bello, E. Lence, C. Portela-García, L. Martínez, M. Fondo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1278–1293; b) A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, *Acta Cryst.* **1974**, *B 30*, 487–491.
- [3] a) A. T. Çolak, M. Taş, G. İrez, O. Z. Yeşilel, O. Z. Büyükgüngör, *Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 504–508; b) A. T. Colak, G. İrez, H. Mutlu, T. Hokelek, N. Caylak, *J. Coord. Chem.*, **2009**, *62*, 1005–1014.

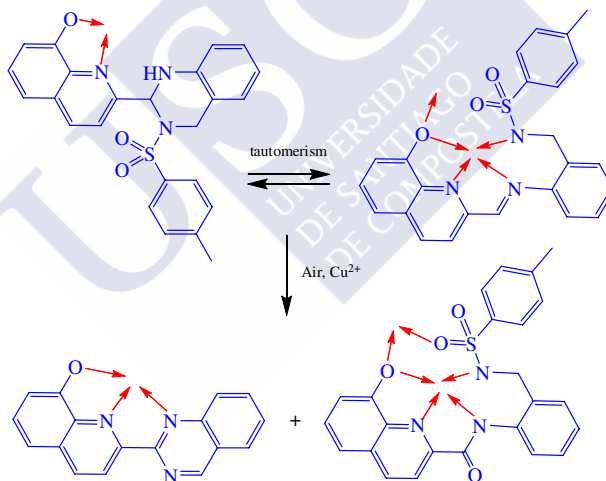
Both quinazoline and amide formation from an tautomeric system by copper-mediated aerobic oxidation

Luis Martínez-Rodríguez,¹ Cristina Portela-García,¹ Jesús Sanmartín-Matalobos,¹ Ana García-Deibe,¹ Matilde Fondo,¹ Concepción González-Bello,² Emilio Lence²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain, e-mail: luis.martinez2@rai.usc.es

² Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, calle Jenaro de la Fuente s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

Quinazoline compounds have been under active study and as a result it has been found that many alkaloids quinazoline-based exhibit anticonvulsant, antibacterial, antidiabetic and anticancer activities [1]. A number of conventional methods for the synthesis of substituted quinazolines are known, but very recently it has been reported a convenient one-pot procedure from condensation of 2-aminobenzylamines with aryl aldehydes to form 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, which were aerobically oxidised by employing Cu^+ /DABCO/4-HO-TEMPO as the catalysts [2].



The X-ray crystal structure of $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})\cdot 2\text{MeOH}$ revealed the sensitivity of this system to the copper-mediated aerobic oxidation, which results in two derivatives of the ligand, a quinazoline and an amide. The quinazoline ligand $\text{L}^{\text{quinazoline}}$ is acting as monoanionic and mononucleating through its O,N,N binding site in the dinuclear copper complex, while the amide ligand L^{amide} behaves as trianionic and binucleating through its O,N,N,N and O,O binding sites (scheme). To the best of our knowledge, $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})\cdot 2\text{MeOH}$ is the first case reported in which the $\text{O}_{\text{tosyl}}, \text{O}_{\text{phenoxo}}$ donor set of this type of N-tosyl ligands forms a second binding site for an outer metal ion.

References

- [1] a) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2003**, *20*, 476-493; (b) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2002**, *19*, 742-; c) R. O. Dempcy and E. B. Skibo, *Biochemistry*, **1991**, *30*, 8480-8487.
 [2] B. Han, X.-L. Yang, C. Wang, Y.-W. Bai, T.-C. Pan, X. Chen, and W. Yu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1136-1142.



Metal-Assisted Ring-Closing/Opening Process of a Chiral Tetrahydroquinazoline

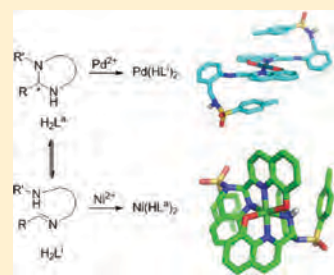
Ana M. García-Deibe,[†] Jesús Sanmartín-Matalobos,^{*,†} Concepción González-Bello,[‡] Emilio Lence,[‡] Cristina Portela-García,[†] Luis Martínez-Rodríguez,[†] and Matilde Fondo[‡]

[†]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

[‡]Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The ring–chain tautomerism of a 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline has been exploited to induce reversible changes in the aminal–imine equilibrium, as desired, by coordination of a suitable metal ion. This process was studied by NMR and UV–vis spectroscopies, X-ray crystallography, and molecular modeling approach. The results obtained show that the imine H_2L^1 undergoes a selective ring-closing reaction upon complexation with Ni^{2+} . As a result, complexes of the type $Ni(HL^2)$ are obtained, whose chirality arises from the chiral ligand H_2L^2 and the helicity of the structure. Hence, helical enantiomers form the following racemates: $[\Delta-C(R,R)N(S,S),\Lambda-C(S,S)N(R,R)]-Ni(HL^2)_2 \cdot 2HOAc$ and $[\Delta,\Lambda-C(S,R)N(R,S)]-Ni(HL^2)_2 \cdot 4MeOH$. In contrast to the situation observed for Ni^{2+} , the cyclic tautomer of the ligand, H_2L^2 , undergoes a selective ring-opening reaction upon complex formation with Pd^{2+} , ultimately yielding $Pd(HL^1)_2 \cdot MeOH$, in which the open-chain imine ligand is bidentate through the N,O donor set of the quinoline residue. Density functional theory calculations were conducted to provide insight into the different behavior of both coordinated metals (Ni^{2+} and Pd^{2+}) and to propose a mechanism for the metal-assisted opening/closing reaction of the tetrahydroquinazoline ring.



INTRODUCTION

Imines and related compounds that contain a carbon–nitrogen double bond are very attractive systems because they can easily undergo reversible reactions under certain conditions. For instance, imines can undergo *E–Z* isomerization reactions, nucleophilic additions, hydrolysis, transamination reactions, tautomerism, aza Diels–Alder reactions, etc. Among those, we became interested in a particular tautomerism that involves ring-closing/opening reactions by reversible cyclization of imines.^{1–8}

In the absence of metal ions, the formation of imidazolidine,^{1,6} benzimidazoline,⁵ and hexahydropyrimidine⁶ rings from adequate imines occurs, as a result of an intramolecular nucleophilic addition of the amino N^2 atom to the electrophilic $C^{\delta+}$ center of the imine. As a result, the sp^2 -hybridized imine carbon site becomes an sp^3 -hybridized benzimidazoline, imidazolidine, and hexahydropyrimidine center, and no extra gain in the conjugation energy exists. Owing to the absence of the conjugation effect, the ring-opening is facilitated and readily observed upon complex formation with Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions depending on the aminal ring.

Boča et al.¹ have postulated that, in the presence of metal ions, the acidity of the attacking metal ion competes with the acidity of the $-C=N-$ site, so that there is a balance between a $N^{\delta-}$ atom and $C^{\delta+}$ center coming together (imidazolidine

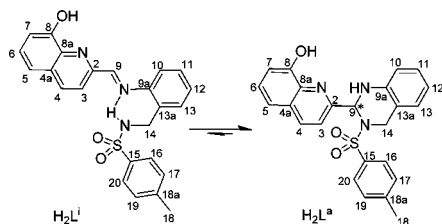
ring-closing) and going apart (imidazolidine ring-opening). Which direction the system will go depends on the relative importance of the acidity of $C^{\delta+}$ and M^{n+} centers. Weak Lewis acids (such as Fe^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+}) are incapable (or only partly capable) of opening the imidazolidine ring, whereas stronger Lewis acids (e.g., Fe^{3+} and Zn^{2+}) can readily do it. In contrast, Tuchagues et al.⁶ conclude that the metal size plays a prominent role in shifting the ligand equilibrium toward the tautomeric form most appropriate to each specific cation. LS Fe^{2+} has a small enough size (75 pm) to stabilize the imine isomer in its complex, while the size of Ni^{2+} (83 pm) is probably too large for allowing coordination of the imine tautomer, and thus it stabilizes the imidazolidine tautomer.

Our interest in novel chiral ligands^{7,9} led us to explore the reaction between 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide in a 1:1 molar ratio, which could result in a chiral tetrahydroquinazoline H_2L^2 or in an achiral imine H_2L^1 (Scheme 1). We are also interested in investigating the factors influencing the ring-closing/opening process leading to H_2L^2 or H_2L^1 , and particularly whether metal coordination could be used to direct not only a ring-opening reaction, but also a ring-closing one. These processes involving

Received: May 24, 2011

Published: January 23, 2012

Scheme 1. Open-Chain Tautomer^a H_2L^i en Route to the Final Thermodynamically Favored Aminal Ring Tautomer H_2L^a



^aThe numbering scheme included was used for the assignment of the NMR signals, which is the same scheme used in the determination of the crystal structure for ease of understanding.

Ni^{2+} and Pd^{2+} ions have been studied by UV–vis and NMR spectroscopies as well as X-ray crystallography. Spectroscopic monitoring of the reactions here studied in conjunction with DFT calculations lead us to propose a mechanism for the closing/opening of the tetrahydroquinazoline ring.

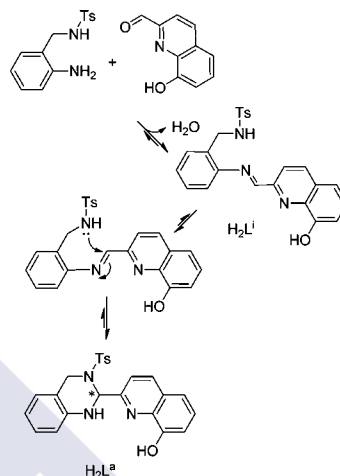
RESULTS AND DISCUSSION

The design of imine H_2L^i for this study was based on the fine coordinating ability of the 8-hydroxyquinoline residue, which we have previously investigated,¹⁰ as well as on the varied coordination alternatives offered by its aminal derivative H_2L^a (Scheme 1). The open-chain tautomer H_2L^i could provide up to four donor atoms (usually O,N bidentate and O,N,N,N tetradentate), whereas the cyclic tetrahydroquinazoline derivative can simultaneously coordinate a metal center with an O,N,N donor set at most. We selected for this study a borderline Lewis acid, Ni^{2+} ($\eta = 8.5$ eV), and a soft Lewis acid, Pd^{2+} ($\eta = 6.8$ eV), that have been widely used to obtain octahedral¹² and square planar complexes,¹³ respectively. It must be noted that the metal size of Ni^{2+} in an octahedral field (83 pm) is slightly larger than the Pd^{2+} one in a square planar field (78 pm).¹⁴

Free Ligand Ring-Opening/Closing. Condensation of the selectively functionalized *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide¹⁵ with 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde was spectroscopically monitored in order to understand the 6-*endo-trig* cyclization process (Scheme 2).¹⁶ Tetrahydroquinazoline H_2L^a could result from the intramolecular nucleophilic addition of the sulfonamide *N* atom to the imine.^{1,5,6}

It can be seen from Figure 1 that the imine H_2L^i is rapidly formed first, but already the presence of the chiral aminal H_2L^a is evident. The maximum imine/aminal ratio appears to be achieved after a period of about 1 h (ca. 4.5:1 ratio). After this time, the imine readily evolves to the tetrahydroquinazoline derivative, and only half an hour later an equimolar ratio is obtained. After a few hours the imine has virtually disappeared. A combination of bidimensional spectroscopic correlations (HMQC, HMBC, COSY, and NOESY) and NOE experiments enabled good identification of H_2L^i and H_2L^a in solution (see Supporting Information). These experiments were used to elucidate the possible conformations of H_2L^i and H_2L^a in solution, and sketches of the conformations are depicted in Scheme 1. Thus, on one hand, the observation of the inversion of imine H-9, enhancing exclusively H-10 (4.7%) and not H-3, indicates not only the typical *E* configuration of the imine

Scheme 2. Proposed Mechanism for the Formation of the Imine H_2L^i and 1,2,3,4-Tetrahydroquinazoline H_2L^a



group, but that the four potential donor atoms of H_2L^i are *exo* orientated in two separate binding sites, N,O and N,N , as shown in Scheme 1. In this *exo* conformation, H_2L^i could be stabilized by an intramolecular $N-H\cdots N$ bond, the existence of which was deduced from the $\nu(N-H)$ and $\nu(C=N_{\text{imine}})$ bands observed in the infrared spectrum. On the other hand, and in contrast to H_2L^i , cross-peaks between $H_{ax}-14\cdots H-3$ and $OH\cdots NH$ show that the three potential donor atoms of H_2L^a can offer an N_2O binding site.

In order to understand the thermodynamic preference of the cyclic compound H_2L^a relative to the open-chain one, H_2L^i , geometry optimizations and energy calculations in vacuum were performed using the Gaussian 09W¹⁷ program package at density functional theory (DFT) level by means of the hybrid M06 functional^{18,19} using the standard 6-31G(d) basis set. A polarizable continuum²⁰ solvation model (methanol as solvent) was also used for energy calculations to take into account the solvent effect, but similar trends were found both in vacuum and methanol (see Supporting Information). According to these calculations in methanol, the 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline H_2L^a is 7.93 kcal mol⁻¹ more stable than the most stable conformation of imine H_2L^i . This energy difference could be substantial enough to explain the total predominance of the cyclic compound over the open-chain imine form when the reaction time exceeds 4 h and 30 min. Moreover, the calculated ΔG value in methanol for the cyclization reaction of H_2L^i to give H_2L^a (see Supporting Information) is also energetically favorable (-5.66 kcal mol⁻¹).

Metal-Assisted Ring-Opening/Closing Reaction. First, the behavior of Pd^{2+} in the tetrahydroquinazoline/imine ring-opening/closing reaction was studied. Treatment of tetrahydroquinazoline H_2L^a or imine H_2L^i with $Pd(OAc)_2$ in methanol afforded a palladium complex that was identified as $Pd(HL^i)_2$ by a combination of bidimensional spectroscopic correlations (HMQC, HMBC, COSY, and NOESY). These studies led us to conclude that the coordinative environment of the Pd^{2+} ion is square planar and the imine behaves as monoanionic. The observation of the sulfonamide NH signal coupled to the

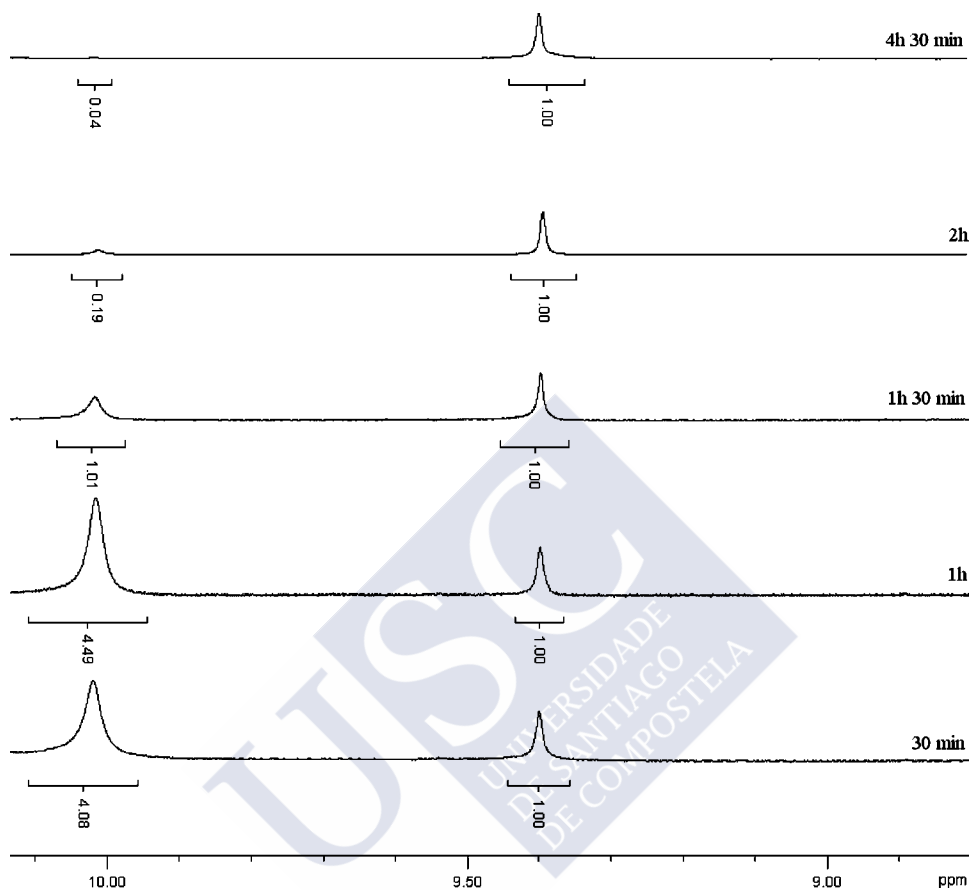


Figure 1. Sections of the ^1H NMR spectra in $\text{DMSO-}d_6$ corresponding to the successive samples of crude material extracted from the condensation reaction between *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide and 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde. The signals at ca. 10 and 9.4 ppm correspond to phenolic protons of H_2L^1 and H_2L^2 , respectively. In all the spectra, integration values refer to the phenol signal of H_2L^1 , which is considered as 1.00 for ease of comparison.

methylene protons demonstrates the monoanionic behavior of the ligand (see Supporting Information). As occurs in the free imine H_2L^1 , the observed cross-peaks between protons H-10 and H-9 indicate that the four donor atoms are in two separate binding sites (*N,O* and *N,N*). NOESY cross-peaks due to alternative conformations were not detected. Moreover, the observed cross peaks between H-10 and H-7 indicate the close proximity of a benzylidene ring to a quinoline one.

The spectroscopic monitoring of the reaction between tetrahydroquinazoline H_2L^2 and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in a 2:1 molar ratio (Figure 2) showed that $\text{Pd}(\text{L}^1)$ is rapidly formed first. In $\text{Pd}(\text{L}^1)$, which crystallized as $\text{Pd}(\text{L}^1)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, the imine H_2L^1 acts as an *O,N,N,N*-donor. During the first half hour of the reaction, there is no evidence for the formation of $\text{Pd}(\text{HL}^1)_2$. After this period, $\text{Pd}(\text{L}^1)$ gradually evolves into $\text{Pd}(\text{HL}^1)_2$ until it finally disappears. During the reaction, a substantial amount of cyclic ligand H_2L^2 (without any evidence for H_2L^1) remains in solution, a situation that is due to the acidic media (pH about 5.5)

caused by the acetic acid that arises from the formation of the metal complexes. After 2 h under reflux, $\text{Pd}(\text{HL}^1)_2$ could be isolated and subsequently characterized. It should be noted that a solution of $\text{Pd}(\text{HL}^1)_2$ under reflux readily yielded $\text{Pd}(\text{L}^1)$ and the tetrahydroquinazoline ligand H_2L^2 , without any evidence for the formation of H_2L^1 , thus showing the reversibility of the $\text{Pd}(\text{L}^1) + \text{H}_2\text{L}^2 \leftrightarrow \text{Pd}(\text{HL}^1)_2$ equilibrium. In contrast, no evidence for reversibility was detected after 2 h under reflux at pH 5.5 for the process $\text{H}_2\text{L}^2 + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}(\text{L}^1)$.

In contrast to the results obtained for Pd^{2+} , the open-chain ligand H_2L^1 undergoes a selective ring-closing reaction upon complexation with Ni^{2+} in the crystallized octahedral complexes $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\cdot 4\text{MeOH}$ and $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\cdot 2\text{HOAc}$, in which the two units of the chiral cyclic ligand act as *O,N,N* tridentate donors. It should be noted that the formation of $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2$ complexes did not depend on the ligand added, i.e., H_2L^1 or H_2L^2 . In fact, $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2$ is quickly formed even on using imine H_2L^1 as the starting free ligand.

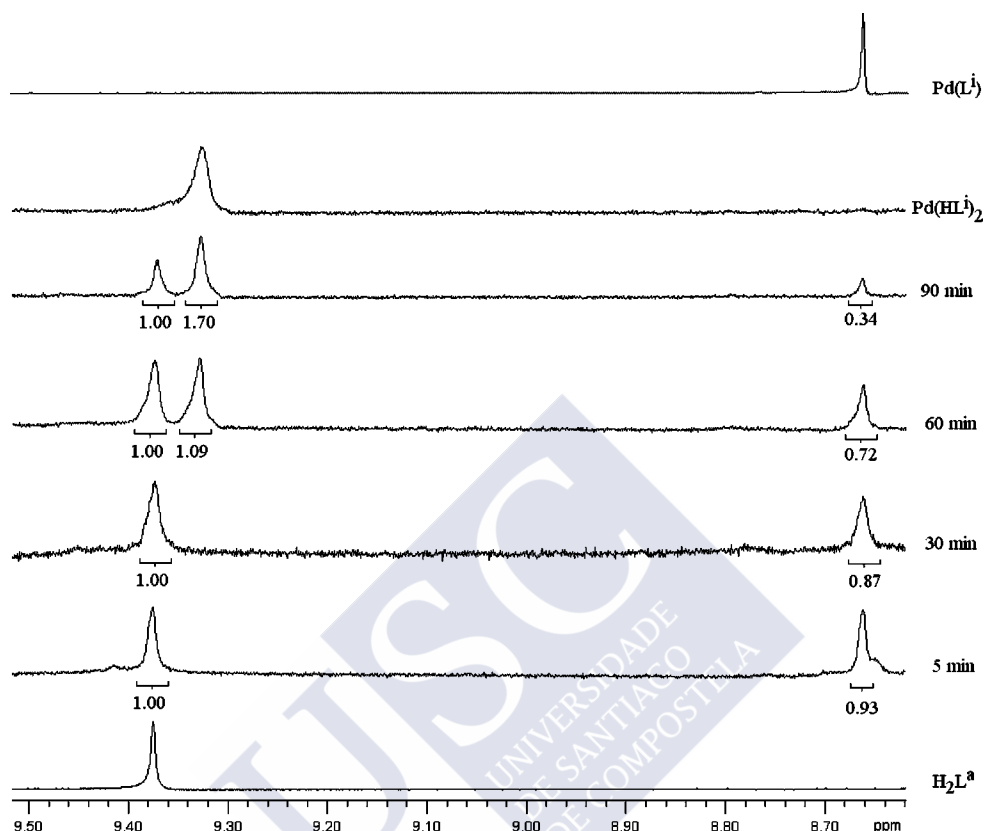


Figure 2. Sections of the ^1H NMR spectra in $\text{DMSO}-d_6$ corresponding to the successive samples of crude material extracted from the reaction under reflux of tetrahydroquinazoline $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in a 2:1 molar ratio. The azomethine signals around 9.33(s) and 8.66(s) ppm correspond to $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{a}})_2$ and $\text{Pd}(\text{L}^{\text{a}})$, respectively. The integration value for the phenol signal of $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ at 9.38(s) ppm was considered as 1.00 in all the spectra for ease of comparison.

The UV–vis absorption monitoring of the reaction at room temperature between $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ and $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a 1:1 molar ratio (Figure 3, top) shows that the reaction goes through the formation of $\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}}) \cdot \text{MeOH}$ en route to $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{a}})_2 \cdot 4\text{MeOH}$. Further evidence of the formation of $\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}}) \cdot \text{MeOH}$ was found in the infrared spectrum of the isolated compound that shows the characteristic $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imine}})$ band and the absence of the $\nu(\text{N}-\text{H})$ band (see Supporting Information). Figure 3, top, clearly shows that the absorbance of the characteristic band of $\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}}) \cdot \text{MeOH}$ (at about 304 nm) is decreasing gradually from start to finish. During 30 min of reaction the spectra show a decrease of the absorbance for the band at 248 nm that is accompanied by a considerable increase of absorbance for the band at 272 nm, which are signs that $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{a}})_2$ is forming and $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ is consuming. Besides the mentioned bands that may be assigned to intraligand transitions, the electronic spectra exhibit two weak bands characteristic for the d–d transitions at about 380 nm (ν_3) and 510 nm (ν_2), as expected for six-coordinated octahedral nickel(II) complexes.²¹ The monitoring of the reaction at room temperature between $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ and

$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a 2:1 molar ratio (Figure 3, bottom) also shows the gradual formation of $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{a}})_2$, but in this case without any evidence for $\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}}) \cdot \text{MeOH}$.

Computational Studies: Proposed Mechanism. In order to gain some insight into the ring-opening/closing processes that the tautomers $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}/\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ undergo by complexation to Pd^{2+} and Ni^{2+} by forming $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{a}})_2$ and $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{a}})_2$, respectively, DFT calculations were performed, as described below.

The relative Gibbs free energy differences for the obtained $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{a}})_2$ versus other square planar Pd^{2+} complexes, i.e. $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{a}})(\text{HL}^{\text{b}})$ and $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{a}})_2$, considering both possible enantiomers of $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ (*R* or *S*) were first studied (Figure 4 and Supporting Information). Only a *trans* disposition of the coordinated ligands was considered, since a *cis* disposition appeared strongly disfavored in any case. Unexpectedly, these calculations predicted that $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{a}})_2$ complexes are the more stable ones, with little difference found between (*R,R*)- and (*R,S*)-stereoisomers (Figure 4). The difference in Gibbs free energy (ΔG) between the experimentally obtained complex

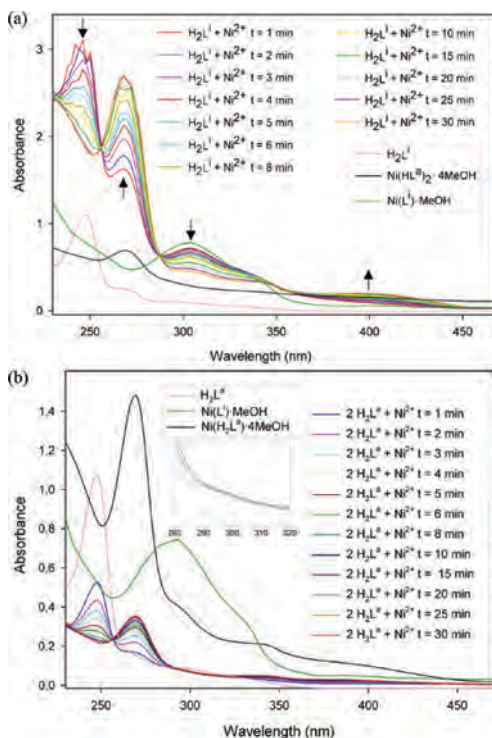


Figure 3. UV-vis spectroscopic monitoring of the reaction between H_2L/H_2L^3 and $Ni(OAc)_2 \cdot 4MeOH$ (a) in 1:1 and (b) 2:1 molar ratios. Electronic spectra of H_2L/H_2L^3 (pink line), $Ni(L) \cdot MeOH$ (green line), and $Ni(HL^3)_2 \cdot 4MeOH$ (black line) are included for comparison.

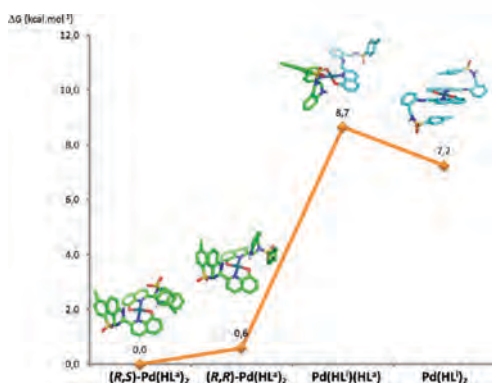


Figure 4. Relative Gibbs free energy for the most stable calculated conformers of $(R,S)\text{-Pd}(\text{HL}^3)_2$, $(R,R)\text{-Pd}(\text{HL}^3)_2$, $\text{Pd}(\text{HL}^3)(\text{HL}^3)$, and $\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$ in methanol (left to right).

$\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$ and the R,S -stereoisomer of $\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$ (the most stable one) is $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Moreover, $\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$ is $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than $\text{Pd}(\text{HL}^3)(\text{HL}^3)$.

The minimum energies for the most stable conformers of Ni^{2+} complexes with octahedral and square planar geometries have been calculated, before the calculation of the relative Gibbs free energy difference. The results indicate a clear preference for an octahedral geometry over a square planar one, with energy differences of over 19 kcal mol^{-1} (see Supporting Information). The relative Gibbs free energy difference for the most stable stereoisomers of octahedral $Ni(\text{HL}^3)_2$ complexes was calculated combining R and S enantiomers of the monodeprotonated cyclic ligand $(\text{HL}^3)^-$, as well as $Ni(\text{HL}^3)_2$ and $Ni(\text{HL}^3)(\text{HL}^1)$ (Figure 5). Among the possible octahedral

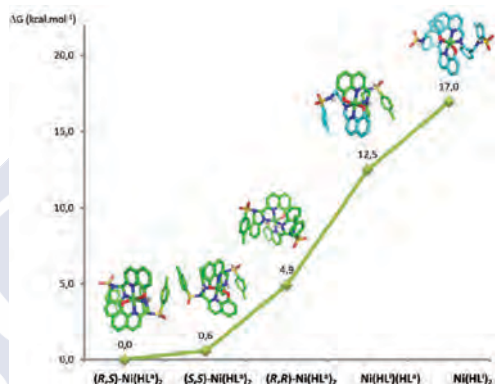


Figure 5. Relative Gibbs free energy for the most stable conformers calculated for octahedral nickel(II) complexes in methanol (from left to right): $\Lambda\text{-C}(S,R)N(R,S)\text{-Ni}(\text{HL}^3)_2$, $\Delta\text{-C}(S,S)N(R,R)\text{-Ni}(\text{HL}^3)_2$, $\Delta\text{-C}(R,R)N(S,S)\text{-Ni}(\text{HL}^3)_2$, $Ni(\text{HL}^3)(\text{HL}^1)$, and $Ni(\text{HL}^3)_2$ (see also Supporting Information for more details). In the figure only the chirality of the N donor atom has been indicated to simplify and reduce the size of the labels.

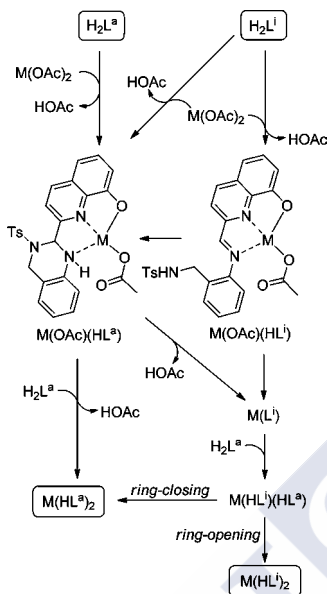
complexes, coordination to the N,N,O donor set provided by cyclic H_2L^3 is clearly favored in comparison to that provided by H_2L^1 (over 17 kcal mol^{-1}). The most stable species are both of the crystallized octahedral nickel(II) complexes, under the form of $Ni(\text{HL}^3)_2 \cdot 4MeOH$ and $Ni(\text{HL}^3)_2 \cdot 2HOAc$.

Spectroscopic monitoring of the reactions between H_2L^3/H_2L^1 and Pd^{2+}/Ni^{2+} in 1:1 and 2:1 molar ratios gave important information that in conjunction with theoretical calculations have been considered to propose a mechanism for the closing/opening of the tetrahydroquinazoline ring. First, the final products are the same either using the open-chain ligand H_2L^1 or the closed one H_2L^3 . The remaining free ligand in solution is always the closed-chain ligand H_2L^3 , with any evidence for H_2L^1 . The use of a 1:1 molar ratio allows us to obtain complexes of the type $M(L^1)$ with both metal ions. Finally, the differences in the behaviors of both metals emerge when a 2:1 molar ratio is used, affording $\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$ in one case and $\text{Ni}(\text{HL}^3)_2$ in the other. Moreover, during the reactions in 2:1 molar ratio, $\text{Pd}(L^1)$ was also observed en route to $\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$, but any evidence for $\text{Ni}(L^1)$ en route to $\text{Ni}(\text{HL}^3)_2$ was found.

Given all the above, for a 1:1 molar ratio, the reaction would start with the formation of $M(L^1)$ that then evolves to $\text{Pd}(\text{HL}^3)_2$ or $\text{Ni}(\text{HL}^3)_2$. For a 2:1 molar ratio, when the metal is Pd^{2+} , the reaction pathway would be the same as for a 1:1 molar ratio, while for Ni^{2+} the formation of $\text{Ni}(\text{HL}^3)_2$ would follow an

alternative path that will be discussed below. A plausible reaction mechanism is shown in Scheme 3. The key step of the

Scheme 3. General Proposed Mechanism for the Formation of Complexes of the Types $M(HL^1)_2$ and $M(HL^2)_2$



process would involve the intermediate complexes $M(HL^1)(HL^1)$ that could undergo an intramolecular ring-closing reaction to afford $Ni(HL^1)_2$ or an intramolecular ring-opening one to give $Pd(HL^1)_2$. The complete Gibbs free energy profile of the proposed pathway for both metals was analyzed, and the results are summarized in Figure 6.

The first step would involve the displacement of one of the acetate ligands in $M(OAc)_2$ by the open-chain ligand H_2L^1 or the closed one H_2L^2 to afford the square planar complexes $M(OAc)(HL^1)$ and $M(OAc)(HL^2)$, respectively. The displacement of the remaining acetate in $M(OAc)(HL^1)$ by the uncoordinated sulfonamide N atom of $(HL^1)^-$ leads to $M(L^1)$ complex. This process might be very fast considering the low Gibbs free energy involved (Figure 6). The conversion of $M(OAc)(HL^2)$ into $M(L^2)$ would involve a ring-opening reaction that will be initiated with the abstraction of the hydrogen atom of the aminal group by the acetate (Scheme 4). In $M(OAc)(HL^2)$ complexes, the coordination of the acetate ligand to the metal through one of the oxygen atoms locates the carbonyl group in an appropriate orientation for the intramolecular proton abstraction to give intermediate species of the type $M(HOAc)(L^2)$. Figure 7a,b shows the calculated transition states for the proton abstraction step. The calculated activation energy for the conversion of $M(OAc)(HL^2)$ into $M(HOAc)(L^2)$ is 5.28 kcal mol⁻¹ when $M = Pd^{2+}$ and 5.55 kcal mol⁻¹ when $M = Ni^{2+}$. Therefore, the energy cost of the conversion of $M(OAc)(HL^2)$ into $M(L^2)$ basically corresponds to this hydrogen abstraction (Scheme 4). The next step would involve the ring-opening reaction with removal of acetic acid in the energy required for the dissociation of acetic acid in

$M(HOAc)(L^2)$ (10.85 kcal mol⁻¹ for Pd^{2+} and 15.55 kcal mol⁻¹ for Ni^{2+}) leads us to propose an associative mechanism. Attempts to calculate the activation energy involved in the subsequent ring-opening reaction and displacement of acetic acid failed because the intermediates rapidly evolve to the final $M(L^2)$ complexes, which is coherent with very low activation energies.

Once $M(L^1)$ complexes are formed, their coordination with the free closed-chain ligand in solution, H_2L^2 , would afford the key intermediate complexes $M(HL^1)(HL^2)$. Examining the structure of the most stable conformer of both complexes, the octahedral $Ni(HL^1)(HL^2)$ (Figure 7c) and the square planar $Pd(HL^1)(HL^2)$ (Figure 7d) suggests that the different coordination of Ni^{2+} and Pd^{2+} in their complexes might be the key to the further evolution of these intermediate complexes. Figure 7c shows that in $Ni(HL^1)(HL^2)$ the imine moiety is coordinated to Ni^{2+} and the imine carbon atom is located at 3.0 Å from the sulfonamide N atom. So, this nitrogen is in the appropriate conformation to perform an intramolecular nucleophilic addition to the imine carbon atom, which is activated by the nickel ion. This agrees with the predicted energetically favorable conversion of $Ni(HL^1)(HL^2)$ into $Ni(HL^2)_2$, with a calculated ΔG of -12.48 kcal mol⁻¹. In contrast, such activation is not present in the square planar $Pd(HL^1)(HL^2)$ that displays an uncoordinated imine N atom (Figure 7d). In addition, the free lone pair of the sulfonamide N atom is rotated 180° against the imine carbon atom because the mentioned N atom establishes hydrogen bonding with the imine N atom in $Pd(HL^1)(HL^2)$. With this in mind, even though the conversion of $Pd(HL^1)(HL^2)$ into $Pd(HL^2)_2$ is energetically favorable, the activation energy for this process might be high. All attempts to locate a transition state with the free lone pair of the sulfonamide N atom close to Pd^{2+} failed, presumably due to steric crowding.

Considering that the reaction between H_2L^2 and Pd^{2+} always goes via $Pd(L^2)$ regardless the molar ratio used, but any evidence for $Ni(L^2)$ en route to $Ni(HL^2)_2$ was found when a 2:1 molar ratio was used, an alternative pathway for the conversion of $Ni(OAc)(HL^2)$ into $Ni(HL^2)_2$ must be considered. This alternative process would involve the displacement of the acetate ligand in $Ni(OAc)(HL^2)$ by the closed-chain ligand H_2L^2 (Scheme 4), which could be initiated by the abstraction of the phenol hydrogen atom in free H_2L^2 by the acetate ligand in $Ni(OAc)(HL^2)$.

Crystal Structure of Tetrahydroquinazoline H_2L^2 . Single crystal X-ray diffraction techniques confirmed that pale yellow prismatic crystals obtained after slow evaporation of a methanol solution of the condensed ligand consist of crystallographically independent molecules that comprise a 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ring. Table 1 shows the main bond distances and angles for H_2L^2 that fall within the expected ranges.^{22–24} In order to facilitate comparison, the equivalent parameters of Ni^{2+} and Pd^{2+} complexes (vide infra) were also included. The very good agreement between the found geometric parameters and those estimated by using DFT calculations is clear in Figure 8, which shows both the found molecular structure and the calculated model.

As these crystals belong to the centrosymmetric $P2_1/n$ space group, the compound crystallizes as a racemate. Apart from an intramolecular H bond (Table 1), corresponding to the major component of a bifurcated H bond,²⁵ another factor that clearly influences the molecular conformation is the $\pi-\pi$ stacking. This is evidenced by the interaction that exists between the two

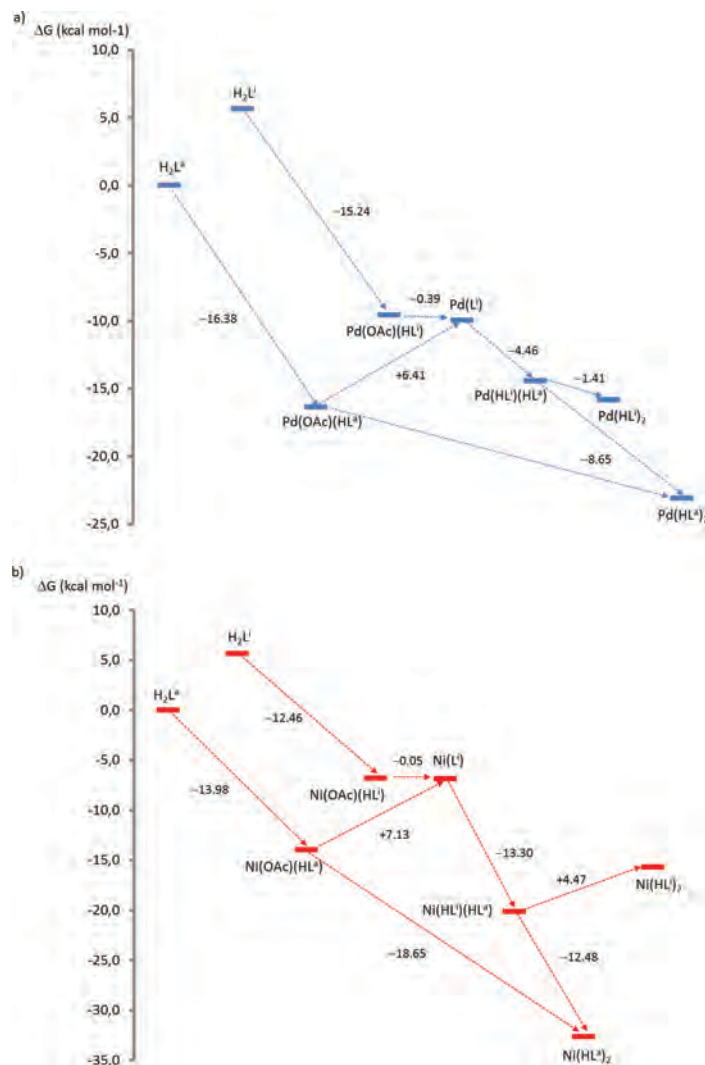


Figure 6. Complete Gibbs free energy profiles for the reactions between the closed-chain tetrahydroquinazoline H_2L^3 and open-chain imine H_2L^1 with (a) $Pd(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ and (b) $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$.

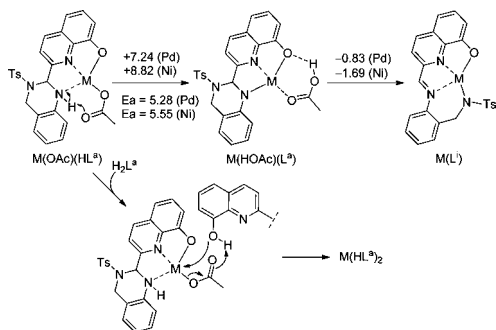
aromatic rings of the tosyl and diamine residues, with a distance of ca. 3.7 Å between their respective centroids.

Crystal Structures of $Ni(HL^3)_2 \cdot 2HOAc$ and $Ni(HL^1)_2 \cdot 4MeOH$. The asymmetric unit of $Ni(HL^3)_2 \cdot 2HOAc$ only includes half a molecule of the neutral complex, and this is accompanied by an acetic acid molecule, which is doubly interacting through N–H⋯O and O–H⋯O contacts with the complex molecule (Table 2). The complete molecule (Figure 9) is generated by means of the symmetry operation $-x + 1/2, y, -z + 1$, related with a C_2 rotation axis parallel to b , which goes through the nickel(II) ion.

The $Ni(HL^3)_2 \cdot 4MeOH$ crystal is formed by crystallographically independent molecules of the neutral nickel(II) complex along with some solvated methanol molecules with partial occupation sites, which interact through H bonding (Table 2). The O atoms of one of the tosyl groups are disordered on two sites with an occupation ratio of 0.93:0.07. An ellipsoid diagram of the neutral complex is shown in Figure 10, for which the labeling scheme is equivalent to that of the free ligand, but either preceded by 1 or 2, or using “a” or “b”, for each of the coordinated ligands.

The crystal structures of both $Ni(HL^3)_2 \cdot 2HOAc$ and $Ni(HL^3)_2 \cdot 4MeOH$ are very similar as they consist of a

Scheme 4. General Proposed Mechanism for the Conversion of $M(\text{OAc})(\text{HL}^{\ominus})$ to $M(\text{L}^{\ominus})$ and $M(\text{HL}^{\ominus})_2$ ^a



^aGibbs free energy difference (kcal mol^{-1}) of the studied steps is indicated.

nickel(II) ion coordinated to two monoanionic units of tetrahydroquinazoline ligand with a practically planar extended π -conjugated system. $(\text{HL}^{\ominus})^{-}$ units act as tridentate donors through the N,O set of the quinoline, where the hydroxyl group of which is deprotonated, in conjunction with the protonated amine N atom of the tetrahydroquinazoline moiety.

The Ni^{2+} coordination polyhedrons can be described as distorted octahedrons, with the axial positions occupied by the $N_{\text{quinoline}}$ atoms. Since the $\text{Ni}-N_{\text{quinoline}}$ bonds are the shortest for this coordination environment (Table 2), these polyhedrons are more compressed than elongated, and each N,N,O -donor set occupies a pseudomeridian. This spatial disposition leads to a typical double-blade propeller arrangement around the nickel ion, which involves chirality and will be further discussed in the corresponding section.

Both $\text{Ni}(\text{HL}^{\ominus})_2 \cdot 2\text{HOAc}$ and $\text{Ni}(\text{HL}^{\ominus})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ show π - π stacking interactions between tetrahydroquinazoline and tosyl rings, as occurred in the free ligand, while interactions between neighboring tetrahydroquinazoline rings are patently different and related to $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ contacts. Thus, for $\text{Ni}(\text{HL}^{\ominus})_2 \cdot 2\text{HOAc}$ there are two mutual interactions through one of the methylene H atoms of each ligand unit, whereas in $\text{Ni}(\text{HL}^{\ominus})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ there is only one $\text{CH}-\pi$ interaction between them, by means of a methine H atom.

To see if the theoretical methods reproduce the experimental geometries of the $\text{Ni}(\text{II})$ complexes their structures were optimized using DFT calculations with M06 functional.^{18,19} The experimental and calculated structures are compared in Supporting Information through their geometrical data. The agreement is very good, suggesting that the level of calculation is relevant to study these complexes.

Crystal Structure of $\text{Pd}(\text{L}^{\ominus}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. The asymmetric unit of this crystal structure contains one molecule of the neutral

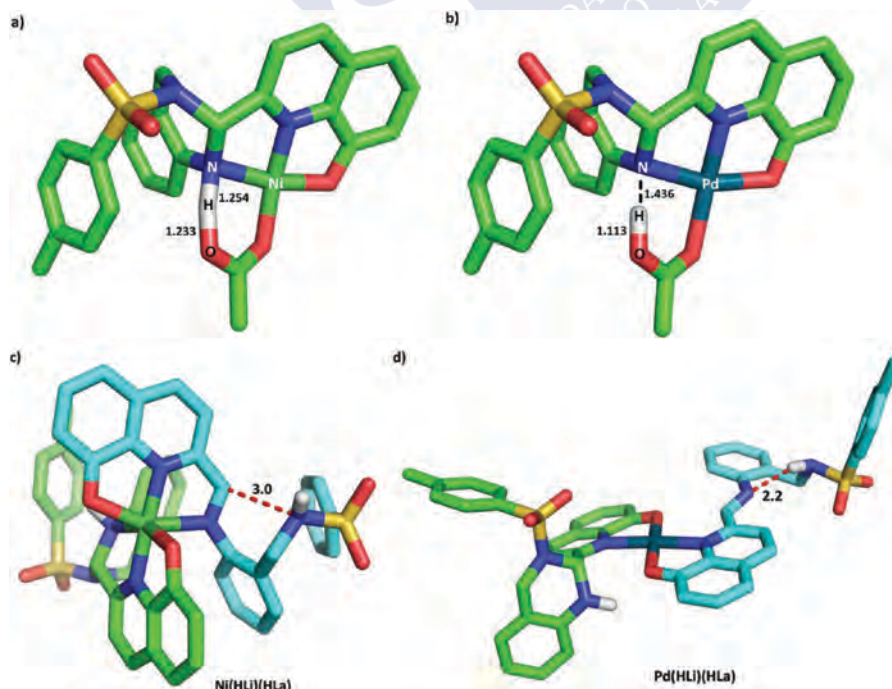


Figure 7. Transition states for the intramolecular proton abstraction step involving the conversion of $M(\text{OAc})(\text{HL}^{\ominus})$ into $M(\text{HOAc})(\text{L}^{\ominus})$ (a for $M = \text{Ni}$ and b for $M = \text{Pd}$) and structures of the most stable conformers of intermediate complexes $\text{Ni}(\text{HL}^{\ominus})(\text{HL}^{\ominus})$ and $\text{Pd}(\text{HL}^{\ominus})(\text{HL}^{\ominus})$ (c and d). Relevant distances are indicated.

Table 1. Main Bond Distances [Å] and Angles [deg] for H₂L^a Collected in the First Column with Equivalent Parameters for Ni(HL^a)₂·2HOAc, Ni(HL^a)₂·4MeOH, and Pd(L^b)·CH₂Cl₂ Included for Ease of Comparison with Configurations of Stereogenic Centers of the Ligand Molecules Also Indicated

	H ₂ L ^a	Ni(HL ^a) ₂ ·2HOAc	Ni(HL ^a) ₂ ·4MeOH ^b		Pd(L ^b)·CH ₂ Cl ₂
	R ^a	C(R)N(S) ^a	C(R)N(S) ^a	C(S)N(R) ^a	
Distance ^c					
N1–C2	1.316(3)	1.328(6)	1.316(3)	1.316(3)	1.336(8)
N1–C8A	1.374(3)	1.363(5)	1.358(3)	1.362(3)	1.343(8)
C8–O1	1.355(3)	1.337(5)	1.311(3)	1.315(3)	1.339(8)
C9–N2	1.443(3)	1.499(5)	1.494(3)	1.486(3)	1.305(8)
N2–C9A	1.382(4)	1.435(6)	1.443(3)	1.424(3)	1.428(9)
C9–N3	1.470(3)	1.451(5)	1.457(3)	1.458(3)	
C13A–C14	1.512(4)	1.514(6)	1.501(4)	1.507(4)	1.507(9)
C14–N3	1.476(3)	1.476(6)	1.474(3)	1.470(3)	1.483(8)
N3–S1	1.645(2)	1.654(4)	1.650(2)	1.645(2)	1.600(3)
S1–C15	1.765(3)	1.746(5)	1.760(3)	1.759(3)	1.770(7)
Angle ^d					
C2–N1–C8A	117.5(2)	119.4(4)	121.0(2)	120.6(2)	124.7(6)
N1–C2–C3	123.5(2)	121.8(4)	121.1(2)	121.4(2)	118.0(6)
C9–N2–C9A	118.6(2)	117.4(4)	117.08(19)	117.9(2)	121.3(6)
C9–N3–C14	112.4(2)	112.0(4)	111.8(2)	113.50(19)	
C9–N3–S1	118.62(17)	118.2(3)	118.67(18)	121.13(17)	
C14–N3–S1	116.54(17)	119.3(3)	119.43(17)	118.96(17)	114.1(4)
C13A–C14–N3	111.0(2)	109.4(4)	110.1(2)	109.4(2)	113.9(6)
N3–S1–C15	107.72(12)	108.6(2)	107.98(12)	108.58(11)	108.8(3)
Torsion ^d					
O1–C8–C8A–N1	–1.9(4)	0.2(6)	2.6(3)	0.6(3)	–0.1(8)
N1–C2–C9–N2	–20.8(3)	21.4(6)	16.1(3)	–5.4(3)	1.9(9)
N2–C9A–C13A–C14	2.7(4)	9.7(6)	7.8(4)	–9.1(3)	0.9(10)
N1–C2–C9–N3	–142.6(2)	147.9(4)	141.7(2)	–131.6(2)	
C2–C9–N2–C9A	–77.0(3)	121.0(4)	108.0(2)	–119.7(2)	178.5(6)
C9–N2–C9A–C13A	–15.6(4)	–25.8(6)	–15.7(3)	23.9(3)	–158.9(6)
C14–N3–S1–C15	55.1(2)	–72.1(4)	–64.9(2)	55.1(2)	–69.5(5)
S1–N3–C9–N2	79.9(2)	–99.2(4)	–93.8(2)	106.7(2)	
C9A–N2–C9–N3	43.8(3)	–2.6(6)	–14.3(3)	3.5(3)	
N2–C9–N3–S1	79.9(2)	–99.2(4)	–93.8(2)	106.7(2)	
N2–C9–N3–C14	–60.9(3)	45.4(5)	51.4(3)	–44.9(3)	
C13A–C14–N3–S1	–93.3(2)	84.3(4)	86.9(2)	–94.1(2)	–147.7(5)
C9A–C13A–C14–N3	–19.2(3)	32.4(6)	28.7(3)	–30.9(3)	–46.7(3)
C14–N3–S1–C15	55.1(2)	–72.1(4)	–64.9(2)	55.1(2)	–69.5(5)
D–H...A	d(D–H) ^c	d(D...A) ^c	<(DHA) ^d	D–H...A	
H Bond Scheme for H ₂ L ^c					
O1–H1...N1	0.80(5)	2.714(3)	123(4)	O1–H1...N1	
O1–H1...O2 ^{#1}	0.80(5)	2.917(3)	131(4)	O1–H1...O2 ^{#1}	
N2–H2A...N3 ^{#2}	0.82(3)	3.013(3)	119(3)	N2–H2A...N3 ^{#2}	
N2–H2A...O2 ^{#1}	0.82(3)	3.465(3)	151(3)	N2–H2A...O2 ^{#1}	

^aChirality of the stereogenic centers for the enantiomers found in the respective asymmetric units. ^bDespite the different labeling schemes, the parameters compared are totally equivalent. ^cIn Å. ^dIn deg. ^eSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $x, y, z - 1$, ^{#2} $x, -y + 1/2, z - 1/2$.

palladium(II) complex along with a solvated dichloromethane molecule. An ORTEP diagram of Pd(L^b) is shown in Figure 11, and the main bond distances and angles for the coordination environment are collected in Table 2.

Since these crystals were obtained from a reaction in which H₂L^a was the starting material, the molecular structure of Pd(L^b)·CH₂Cl₂ not only demonstrates tetrahydroquinazoline ring-opening due to coordination to palladium(II), but also the 180° turn around the C2–C9 bond. As a result, the two bidentate *N,N* and *N,O* domains are *endo* positioned instead of *exo*, as occurred for H₂L^c. Hence, the metal ion is tetracoordinated to the *O,N,N,N* donor set that provides the

open imine H₂L^b after bideprotonation. This disposition enables a practically planar and pseudosquare environment, where the metal ion protrudes very little (0.017 Å) from the calculated least-squares plane formed by the four donor atoms.

Chirality. In solid state, H₂L^a has one chiral atom (C9) and two prochiral ones (N2 and N3) with same configuration (*R,R,R*) or (*S,S,S*) as shown in Figure 12, top, but in solution, the energetic barriers should be too low to avoid this structure flipping inside out. It must be noted that as a result of the metal coordination the configurations of C9 reverse due to changes in the Cahn–Ingold–Prelog conventions, as Figure 12 shows.

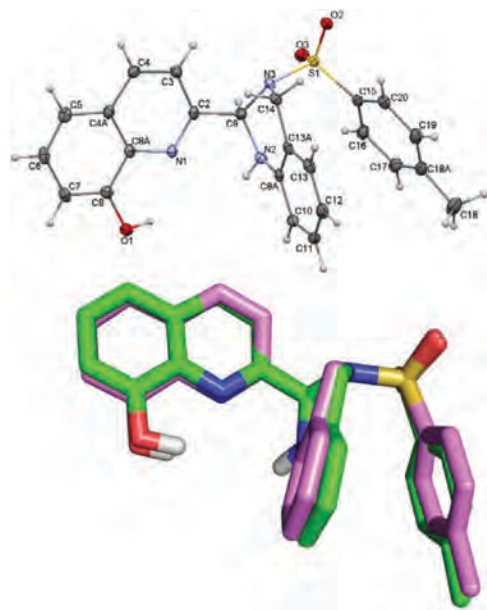


Figure 8. Molecular structure of 2-(1,2,3,4-tetrahydro-3-tosylquinolin-2-yl)quinolin-8-ol. The figure (top) shows the *R* enantiomer of (*rac*)- H_2L^a with ellipsoids at the 50% probability level. Comparison (bottom) of the calculated structure (DFT/M06 level in methanol) of H_2L^a (green) and the experimental X-ray structure of H_2L^a (violet).

Both $Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$ and $Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$ are chiral not only because they combine the *R* and *S* enantiomers of the aminal ligand, but also because they are helical. Thus, (Δ , Λ)-racemates can be considered for these complexes in the unit cell, as the crystal structures correspond to nonchiral space groups. For the nomenclature of these helicates, the helicity (Δ , Λ) will be first indicated and second, the configurations (*R*,*S*) of the two ligand units arranged in accordance with the numbering scheme (100 and 200 series) for chiral atoms C9 and N2, respectively. Figure 12, middle, shows a representation of $Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$ that combines the *R* and *S* enantiomers of the aminal ligand. In this complex, each helical enantiomer (Δ , Λ) comprises both *R* and *S* enantiomers of $(HL^a)^-$, so its racemate can be described as $[\Delta, \Lambda-C(R,S)N(S,R)]-Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$. In contrast, each Δ and Λ enantiomer found for $Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$ involves two enantiomers of $(HL^a)^-$ of identical chirality. Thus, two *R* enantiomers of $(HL^a)^-$ are coordinated in the Λ isomer, while two *S* enantiomers of $(HL^a)^-$ form the Δ isomer, as shown at the bottom of Figure 12. Consequently, its racemate could be described as $[\Delta-C(R,R)N(S,S), \Lambda-C(S,S)N(R,R)]-Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$.

To understand the origin of the formation of two isomers among the three possible ones, $[\Delta, \Lambda-C(R,S)N(S,R)]-Ni(HL^a)_2$ (Figure 13, bottom), $[\Delta-C(R,R)N(S,S), \Lambda-C(S,S)N(R,R)]-Ni(HL^a)_2$ (Figure 13, top), and hypothetical $[\Delta-C(S,S)N(R,R), \Lambda-C(R,R)N(S,S)]-Ni(HL^a)_2$, their relative stabilities were investigated. Molecular modeling studies at the DFT level by means of the hybrid M06 functional^{18,19} (vide supra) predicted that

the isomers $[\Delta-C(S,S)N(R,R)]-Ni(HL^a)_2$ and $[\Lambda-C(S,R)N(R,S)]-Ni(HL^a)_2$ are virtually isoenergetic (Figure 5). The not experimentally found isomer $[\Delta-C(R,R)N(S,S)]-Ni(HL^a)_2$ is 4.9 kcal mol⁻¹ less stable than those stereoisomers found for crystallized $Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$ and $Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$.

Finally, it is worthy of mention that the helical chirality of $Pd(L^1) \cdot CH_2Cl_2$ is merely conformational, as it could disappear in solution since it is only based on the conformation of the methylene group and the orientation of the tosyl group. This situation is illustrated in Figure 14, in which the Δ and the Λ isomers are represented.

CONCLUSIONS AND FINAL REMARKS

The final product of the condensation reaction of 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde with *N*-(2-aminobenzyl)-4-methylbenzenesulfonamide strongly depends on the reaction time. Indeed, reaction times of about 1 h gave the open-chain imine (*E*)-*N*-{2-[(8-hydroxy-quinolin-2-yl)-methyleneamino]-benzyl}-4-methyl-benzenesulfonamide (H_2L^1) as the main product. However, when the reaction time exceeded 4.5 h, the chiral cyclic aminal *rac*-2-(3-tosyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-2-yl)quinolin-8-ol (H_2L^a) was exclusively obtained. The tetrahydroquinazoline compound H_2L^a is the most stable form of the two tautomers, and the intramolecular ring-closing reaction of H_2L^1 to give H_2L^a is energetically favored, as evidenced by DFT calculations.

The aforementioned ring-chain tautomerism has been exploited to induce reversible changes in the aminal-imine equilibrium, as desired, by coordination of a suitable metal ion. The cyclic tautomeric form of the equilibrium studied is retained upon fast complexation of tetrahydroquinazoline H_2L^a to nickel(II) to yield complexes of the type $Ni(HL^a)_2$, where the aminal ligand behaves as a tridentate *N,N,O*-donor. The same complex was obtained on using imine H_2L^1 as ligand, what means that Ni^{2+} causes imine H_2L^1 to undergo a ring-closing cyclization process on coordination. In contrast, tetrahydroquinazoline H_2L^a undergoes a ring-opening reaction on complex formation with Pd^{2+} to yield $Pd(HL^1)_2 \cdot MeOH$, in which the linear imine only acts as a bidentate ligand through the *N,O* donor set of the 8-hydroxyquinoline residue. The selective ring-opening is related to the rapidly formed $Pd(L^1) \cdot CH_2Cl_2$, in which the linear ligand acts as a tetracoordinate *N,N,N,O*-donor. This subsequently yields $Pd(HL^1)_2 \cdot MeOH$, in which the ligand has a helical arrangement.

The aminal tautomer H_2L^a is predisposed to a planar *N,N,O* tricoordinate behavior, without apparent changes after complexation. In pseudo-octahedral coordination environments, as preferred by Ni^{2+} ions, each ligand occupies a pseudomeridian, which gives rise to a typical double-blade propeller disposition and therefore to Λ and Δ enantiomers. These enantiomers can combine two ligand units with identical or different chirality. Thus, we determined the crystal structures of two racemates: $[\Delta-C(R,R)N(S,S), \Lambda-C(S,S)N(R,R)]-Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$ and $[\Delta, \Lambda-C(R,S)N(S,R)]-Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$. DFT studies carried out for the possible diastereoisomers indicate that $[\Lambda-C(S,S)N(R,R)]-Ni(HL^a)_2$ and $[\Lambda-C(R,S)N(S,R)]-Ni(HL^a)_2$ are 4.3 and 4.9 kcal mol⁻¹, respectively, more stable than $[\Delta-C(R,R)N(S,S)]-Ni(HL^a)_2$, and which was not experimentally found. Combined structural and theoretical calculations show that models obtained from DFT calculations reproduce the geometry of the crystallized compounds.

Table 2. Main Bond Distances [Å] and Angles [deg] for the Coordination Environments of Ni(HL^a)₂·2HOAc, Ni(HL^a)₂·4MeOH, and Pd(L¹)·CH₂Cl₂

Ni(HL ^a) ₂ ·2HOAc		Ni(HL ^a) ₂ ·4MeOH		Pd(L ¹)·CH ₂ Cl ₂	
distance ^a		distance ^a		distance ^a	
Ni1–N1	1.973(3)	Ni1–N101	1.9672(19)	Pd1–N1	1.929(5)
Ni1–N1 ^{#1,c}	1.973(3)	Ni1–N201	1.9581(19)		
Ni1–O1	2.054(3)	Ni1–O101	2.0388(17)	Pd1–O1	2.082(4)
Ni1–O1 ^{#1}	2.054(3)	Ni1–O201	2.0484(16)		
Ni1–N2	2.394(4)	Ni1–N102	2.382(2)	Pd1–N2	2.027(5)
Ni1–N2 ^{#1}	2.394(4)	Ni1–N202	2.292(2)	Pd1–N3	2.007(5)
angle ^b		angle ^b		angle ^b	
N1–Ni1–N1 ^{#1}	167.2(2)	N101–Ni1–N201	179.00(9)	N1–Pd1–N3	172.9(2)
N1–Ni1–O1 ^{#1}	107.92(13)	N101–Ni1–O201	97.94(7)	N1–Pd1–N2	80.0(2)
N1 ^{#1} –Ni1–O1 ^{#1}	80.92(14)	N201–Ni1–O201	81.78(7)	N3–Pd1–N2	93.0(2)
N1–Ni1–O1	80.93(14)	N101–Ni1–O101	82.86(8)	N1–Pd1–O1	80.8(2)
N1 ^{#1} –Ni1–O1	107.92(13)	N201–Ni1–O101	98.11(7)	N3–Pd1–O1	106.2(2)
O1 ^{#1} –Ni1–O1	95.56(18)	O101–Ni1–O201	93.95(7)	N2–Pd1–O1	160.79(19)
N1–Ni1–N2 ^{#1}	96.80(14)	N101–Ni1–N202	103.07(8)	N1–Ni1–N2 ^{#1}	
N1 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	75.37(14)	N201–Ni1–N202	77.19(8)	N1 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	
O1 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	154.99(12)	O201–Ni1–N202	158.95(7)	O1 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	
O1–Ni1–N2 ^{#1}	84.38(14)	O101–Ni1–N202	89.89(8)	O1–Ni1–N2 ^{#1}	
N1–Ni1–N2	75.37(14)	N101–Ni1–N102	75.49(8)	N1–Ni1–N2	
N1 ^{#1} –Ni1–N2	96.80(14)	N201–Ni1–N102	103.54(8)	N1 ^{#1} –Ni1–N2	
O1 ^{#1} –Ni1–N2	84.37(14)	O201–Ni1–N102	89.26(7)	O1 ^{#1} –Ni1–N2	
O1–Ni1–N2	154.99(12)	O101–Ni1–N102	158.35(7)	O1–Ni1–N2	
N2 ^{#1} –Ni1–N2	106.1(2)	N202–Ni1–N102	94.77(8)	N2 ^{#1} –Ni1–N2	
D–H...A	d(D–H) ^a	d(D...A) ^a	<(DHA) ^b		
H-Bond Scheme for Ni(HL ^a) ₂ ·2HOAc					
N2–H2A...O31 ^{#1}	0.94(5)	3.009(5)	140(4)		
N2–H2A...O31 ^{#1}	0.94(5)	3.009(5)	140(4)		
N2–H2A...O1 ^{#1}	0.94(5)	2.997(5)	110(4)		
O30–H30...O1	1.11	2.519(4)	176		
H-Bond Scheme for Ni(HL ^a) ₂ ·4MeOH					
N202–H22...O1S	0.80(3)	2.888(3)	164		
O1S–H1S...O4S	0.99	2.731(4)	148		
O1S–H1S...O4S'	0.99	2.336(19)	134		
O2S–H2S...O3S	0.84	2.689(3)	170		
O3S–H3S...O201	0.84	2.613(2)	168		
O4S–H4S...O2S ^{#2}	0.84	2.710(3)	170		

^aIn Å. ^bIn deg. ^cSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $-x + 2, y, -z + 1/2$, ^{#2} $x, y + 1, z$.

Experimental data and theoretical studies suggest that the formation of these complexes involves initially the metal promoted ring-opening reaction of the tetrahydroquinazoline H₂L^a to give M(L¹) than then evolves to Pd(HL¹)₂ or Ni(HL^a)₂ via the intermediate complexes M(HL¹)(HL^a). The coordination of the imine present in Ni(HL¹)(HL^a) allows a subsequent intramolecular ring-closing reaction of the open-chain ligand to afford Ni(HL^a)₂. The opposite conversion, i.e., the intramolecular ring-opening reaction of the amina in Ni(HL¹)(HL^a) to give Ni(HL¹)₂, is energetically unfavorable. In contrast, the square planar coordination of Pd²⁺ in Pd(HL¹)(HL^a) does not promote a similar metal assisted ring-closing reaction of open-chain ligand, but an intramolecular ring-opening reaction to give Pd(HL¹)₂. While for Pd²⁺, the reaction always goes via Pd(L¹), for Ni²⁺, when a 1:2 molar ratio is used, the experimentally obtained complex Ni(HL^a)₂ is probably formed by direct displacement of the acetate ligand in Ni(OAc)(HL^a) by another molecule of H₂L^a.

The studies described here allow us to conclude that Ni²⁺ and Pd²⁺ coordination can be used to induce closing and opening reactions of a tetrahydroquinazoline ring. These

processes are directed by the coordinative preferences of the metal in its complexes: While Ni²⁺ in octahedral environment stabilizes the tridentate closed-chain tautomer, the preference of Pd²⁺ for a square planar environment leads to a tetra- or bidentate behavior of the open-chain tautomer.

EXPERIMENTAL SECTION

General Procedures. All starting materials and reagents were commercially available without further purification. Elemental analyses were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyzer. Positive electrospray ionization mass spectra were recorded on an LC/MSD Hewlett-Packard 1100 spectrometer, using methanol as solvent (2% formic acid). The mass spectrometry samples were previously dissolved in the minimum amount of dimethylsulfoxide. NMR spectra were recorded on Bruker spectrometers using DMSO-*d*₆ as solvent. NMR assignments were made by a combination of DEPT-135, HMQC, HMBC, COSY, NOESY, and NOE experiments. Infrared spectra were recorded as KBr pellets on a Bio-Rad FTS 135 spectrophotometer in the range 4000–600 cm⁻¹. UV–vis spectra were performed on 10⁻⁴–10⁻⁵ M methanol solutions with a CECIL CE 2021 spectrophotometer.

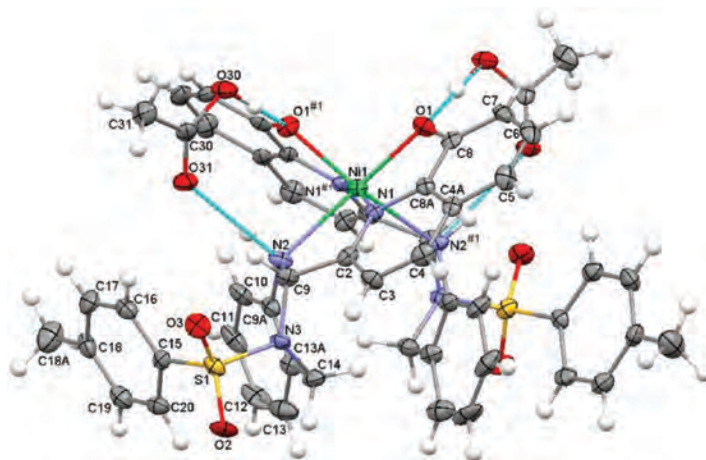


Figure 9. Ellipsoid representation at the 50% probability level of the molecular structure of $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 2\text{AcOH}$. The double H bonding interaction between $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2$ and two acetic acid molecules trapped as solvates is also indicated. The labeling scheme is similar to that used for the free ligand H_2L^2 . The figure shows the $\Delta\text{-C}(\text{R,R})\text{N}(\text{S,S})$ enantiomer.

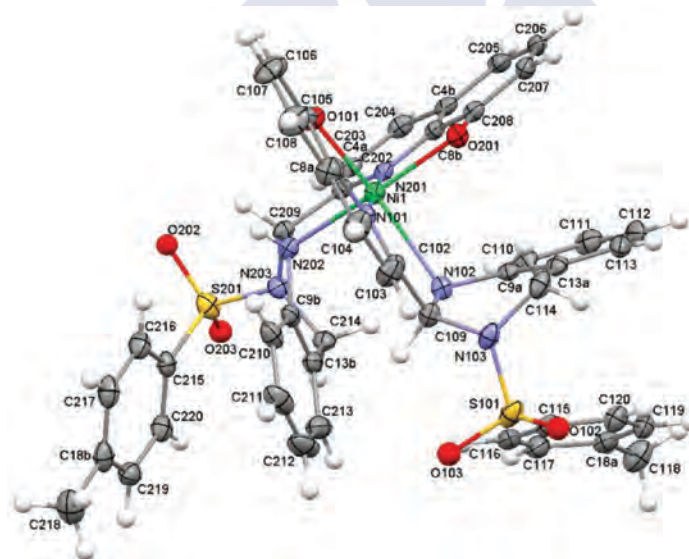


Figure 10. ORTEP representation of the molecular structure of the $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2$ complex found in $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 4\text{MeOH}$. Solvates have been omitted for clarity. Ellipsoids are represented at the 50% probability level. The figure shows the $\Lambda\text{-C}(\text{R,S})\text{N}(\text{S,R})$ enantiomer.

Crystal Structure Analysis Data. Diffraction data for H_2L^2 , $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 2\text{HOAc}$, $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 4\text{MeOH}$, and $\text{Pd}(\text{L}^1)\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ were collected at 100(2) K, using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) from a fine focus sealed tube. Some significant crystal parameters and refinement data are summarized in Table 3. Data were processed and corrected for Lorentz and polarization effects. Multiscan absorption corrections were performed using the SADABS routine.²⁶ Structures were solved by standard direct methods²⁷ and then refined by full matrix least-squares on F^2 .²⁸ All non-hydrogen atoms were anisotropically refined, except those that

were disordered and had lower occupation sites for $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 4\text{MeOH}$. Hydrogen atoms were mostly included in the structure factor calculation in geometrically idealized positions, with thermal parameters depending on the parent atom, by using a riding model. In most cases, the H atoms that were potentially involved in the H bonding schemes were located in Fourier maps and isotropically treated.

However, there is a significant exception to the latter comment related to $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 2\text{HOAc}$. In this case, ΔF maps showed electron densities at chemically reasonable positions near to one of the O atoms

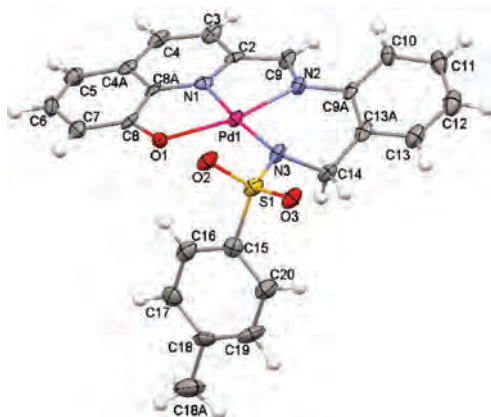


Figure 11. Ellipsoid representation at the 50% probability level of the molecular structure solved for Pd(L¹). H atoms and solvates have been omitted for clarity.

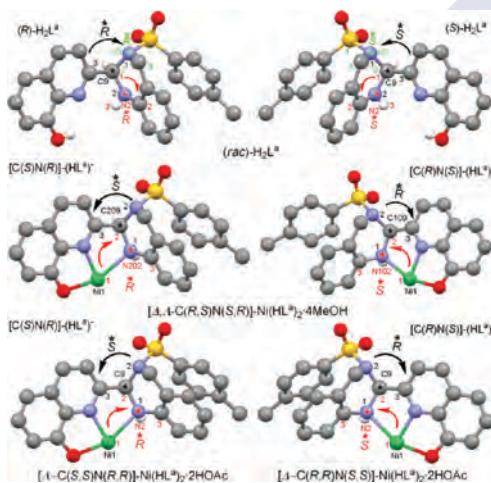


Figure 12. Ball and stick representations of (top) the two enantiomers of H₂L³ as free ligand, (middle) both monodeprotonated and coordinated ligand units in Ni(HL³)₂·4MeOH and in (bottom) Ni(HL³)₂·2HOAc.

of the acetate fragment. When this was freely refined, this H atom appeared nearer to the O1 atom of the coordinated ligand. Therefore, some related bond distances were thoroughly investigated by means of a search in the Cambridge Structural Database.²⁹ Thus, in nickel(II) complexes, distances for coordinated Ph–O and Ph–OH average 1.310 and 1.358 Å, respectively. In this case study, $d(\text{C8}–\text{O1}) = 1.337(\text{S}) \text{ \AA}$ shows an intermediate value between relatively common values reported for Ni–O–Ph interactions [1.237–1.366 Å] and that is practically at the lowest extreme of the range reported for Ni–OH–Ph bonds [1.337–1.378 Å].³⁰ In addition, the clear dissimilarity of the two C–O bonds of the acetate fragment, 1.320(S) and 1.212(S) Å, seems more indicative of a neutral rather than an anionic nature. Hence, the coordinates of this hydrogen atom were freely refined, but its isotropic thermal parameter was set at 1.2 times the isotropic

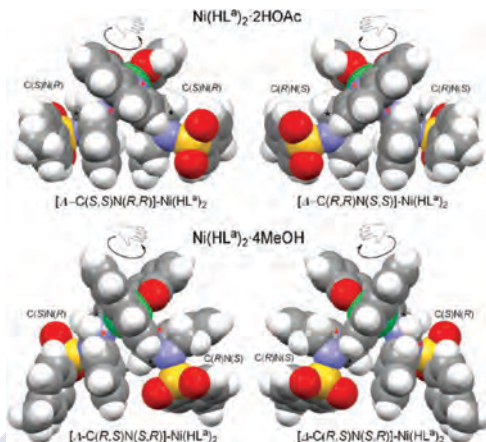


Figure 13. Spacefill representations of the helical Λ (left) and Δ (right) enantiomers of the two Ni(HL³)₂ complexes studied here. Chiral centers are marked with * (red for N, black for C) for ease of understanding.

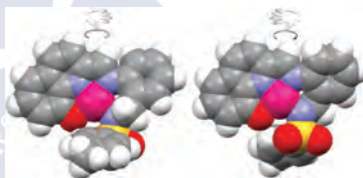


Figure 14. Spacefill representation of the Λ (left) and Δ (right) helical enantiomers found for Pd(L¹) in the crystal structure of Pd(L¹)·CH₂Cl₂.

equivalent of the parent O atom corresponding to the acetic acid. The notable length of this bond, with the H atom at 1.11 Å from the O atom (Table 2), and the short O···O distance indicate the strength of this interaction and could also indicate an intermediate situation between the coordinated ligand and the acetic acid molecules. All the above facts could point to a mixture of complexes with cationic and neutral natures. However, as possible disorder could not be adequately modeled, and according to the distance values mentioned, a formula of the type Ni(HL³)₂·2HOAc was assumed instead of [Ni(H₂L³)₂](OAc)₂.

CCDC 814044–814047 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Theoretical Studies. All calculations were performed by using the Gaussian 09W¹⁷ program package at density functional theory (DFT) level by means of the hybrid M06^{18,19} functional. The standard 6-31G(d) basis set was used for C, H, O, S, and N, and the LANL2DZ relativistic pseudopotential was used for Pd and Ni. The starting point of these calculations was the crystallographic structures described in this Article, the tetrahydroquinazoline H₂L³ and its Pd^{II} and Ni^{II} metal complexes. First, the crystallographic structures obtained were minimized at a DFT level. The resulting energy value was taken as a reference for all subsequent calculations. On the optimized geometries a DFT minimization in methanol solution by means of the polarizable continuum solvation model²⁰ was performed. Harmonic frequencies were calculated at the same level of theory to characterize the stationary points and to determine the zero-point energies (ZPEs). All

Table 3. Diffraction Data for H_2L^a , $Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$, $Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$, and $Pd(L^i) \cdot CH_2Cl_2$

	H_2L^a	$Ni(HL^a)_2 \cdot 2HOAc$	$Ni(HL^a)_2 \cdot 4MeOH$	$Pd(L^i) \cdot CH_2Cl_2$
formula	$C_{24}H_{21}N_3O_3S$	$C_{52}H_{48}N_6NiO_{10}S_2$	$C_{52}H_{58}N_6NiO_{10}S_2$	$C_{25}H_{21}Cl_2N_3O_3PdS_5$
M_r	431.50	1039.79	1047.86	620.81
cryst syst	monoclinic	monoclinic	triclinic	orthorhombic
space group	$P2_1/n$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$Pbca$
unit cell	$a = 17.6928(9)$ $b = 14.2748(9)$ $c = 8.0082(5)$ $\alpha = 90$ $\beta = 101.893(3)$ $\alpha = 90$	$a = 27.248(3)$ $b = 10.2025(11)$ $c = 17.7389(19)$ $\alpha = 90$ $\beta = 108.503(4)$ $\gamma = 90$	$a = 11.3622(5)$ $b = 14.0882(5)$ $c = 17.6835(7)$ $\alpha = 68.245(2)$ $\beta = 88.857(2)$ $\gamma = 70.718(2)$	$a = 9.6380(4)$ $b = 19.9218(7)$ $c = 25.9126(9)$ $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$
V (\AA^3)	1979.1(2)	4676.4(8)	2464.57(17)	4975.5
Z	4	4	2	8
D_c (g/cm^3)	1.448	1.477	1.412	1.658
μ (mm^{-1})	0.198	0.573	0.544	1.078
$F(000)$	904	2168	1100	2496
θ range (deg)	1.85–26.02	2.15–23.25	1.65–26.02	1.57–25.35
refns collected/refns indep	72 839/5158	27 131/3360	36 654/9690	109 274/4556
R_{int}	0.0525	0.0605	0.0475	0.0815
data/restraints/params	3879/0/289	3360/0/327	9690/0/677	4556/0/317
$R1, wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0472, 0.1173	0.0467, 0.0857	0.0424, 0.0954	0.0549, 0.0952
$R1, wR2$ (all data)	0.0662, 0.1245	0.1218, 0.1113	0.0638, 0.1053	0.1306, 0.1241
residuals ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.314, -0.422	0.403, -0.688	0.878, -0.673	0.708, -0.960

the calculations were first performed in vacuum, and then in methanol to compare the solvent effect.

To explore the conformational preference of the tetrahydroquinazolinone ligand H_2L^a , the dihedral angle C3–C2–C9–N3 was progressively incremented from 0° to 360° , and the resultant geometries were minimized using PM6, followed by a DFT single point energy calculation. The most stable conformers were further minimized by DFT. A similar protocol was carried out for imine H_2L^i in which case several rotations were made, mainly involving C2–C9, N2–C9a, and C14–C13a bonds.

For palladium(II) and nickel(II) metal complexes, it was considered that the conformation around the metal might not change significantly. Therefore, changes were not made around the metal coordination environment from a defined geometry. A square planar coordination was used for both metal complexes, and an octahedral geometry was also studied for Ni^{II} complexes. A similar protocol was carried out as for ligands H_2L^i and H_2L^a . As a result, four possible conformers were obtained for Pd^{II} complexes and four and seven conformers for square planar and octahedral nickel(II) complexes, respectively (see Supporting Information).

(E)-N-(2-[(8-Hydroxyquinolin-2-yl)methyleneamino]benzyl)-4-methylbenzene-sulfonamide (H_2L^a). A solution of 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde (127 mg, 0.72 mmol) and 2-tosylamino-methylaniline (200 mg, 0.72 mmol) in chloroform (40 mL) was heated under reflux for 1 h. After cooling to room temperature, the resulting pale yellow solution was concentrated in vacuum to give an oily product, which was dissolved in ethanol (20 mL) and stirred for 10 min. This resulted in a pale yellow powder, which was dried in vacuum. Yield = 0.13 g (42%). Mp 126°C . $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.03 (s, 1H, OH), 8.61 (s, 1H, H-9), 8.42 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-4), 8.11 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-3), 7.93 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, NH), 7.66 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H-16 + H-20), 7.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-6), 7.48 (dd, $J = 8.1$ and 0.9 Hz, 1H, H-5), 7.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-13), 7.37 (dt, $J = 7.6$ and 1.1 Hz, 1H, H-11), 7.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H-17 + H-19), 7.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-12), 7.19 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-10), 7.18 (dd, $J = 7.5$ and 1.2 Hz, 1H, H-7), 4.18 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H-14), 2.32 (s, 3H, H-18). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 161.2 (C-9), 154.2 (C-8), 152.5 (C-2), 148.8 (C-9a), 142.9 (C-18a), 138.5 (C-8a), 138.0 (C-15), 137.1 (C-3), 131.9 (C-13a), 129.8 (C-17 + C-19), 129.8 (C-4a), 129.4 (C-13), 129.4 (C-6), 129.1 (C-11), 127.0 (C-12), 126.8 (C-16 + C-20), 118.8 (C-4), 118.1 (C-5), 117.9 (C-10),

112.5 (C-7), 42.4 (C-14), 21.3 (C-18). UV–vis (MeOH, λ in nm, ϵ in parentheses) 206 (24 782), 248 (19 565), 272 (14 565). FTIR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3409(br,m), $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3246(m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{im}})$ 1620(m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{quin}})$ 1611(sh, m), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1336(s), $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1162(vs). MS (FAB $^+$, MNBA) m/z (%): 432.2 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Anal. Calcd for $C_{24}H_{21}N_3O_3S$: C, 66.8; H, 4.9; N, 9.7; S, 7.3. Found: C, 66.70; H, 4.6; N, 9.7; S, 7.0.

(rac)-2-(3-Tosyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-2-yl)quinolin-8-ol (H_2L^i). The experimental procedure was the same as for compound H_2L^a , with heating under reflux for 4.5 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to yield an oily product, which was dissolved in ethanol (20 mL) and stirred for 10 min. This resulted in a beige powder, which was dried under vacuum. Yield = 0.27 g (88%). Mp 126°C . $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.38 (s, 1H, OH), 8.35 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-4), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-16 + H-20), 7.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-3), 7.44 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 7.38 (dd, $J = 8.2$ and 1.1 Hz, 1H, H-5), 7.25 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H-17 + H-19), 7.11 (dd, $J = 7.4$ and 1.2 Hz, 1H, H-7), 7.07 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, NH), 6.88 (dt, $J = 7.2$ and 1.0 Hz, 1H, H-11), 6.77 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-13), 6.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-10), 6.48 (dt, $J = 7.4$ and 0.9 Hz, 1H, H-12), 6.40 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H-9), 4.51 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H, $H_{\text{eq}}-14$), 4.16 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H, $H_{\text{ax}}-14$), 2.30 (s, 3H, H-18). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 156.8 (C-2), 152.5 (C-8), 143.2 (C-18a), 141.6 (C-9a), 137.7 (C-4), 137.3 (C-8a), 136.1 (C-15), 129.3 (C-17 + C-19), 128.0 (C-4a), 127.7 (C-6), 127.4 (C-16 + C-20), 127.2 (C-11), 126.4 (C-13), 119.1 (C-3), 117.4 (C-12), 117.1 (C-5), 116.2 (C-13a), 115.6 (C-10), 111.1 (C-7), 67.4 (C-9) 42.4 (C-14), 20.9 (C-18). UV–vis (MeOH, λ in nm, ϵ in parentheses) 206 (22 173), 248 (23 913), 270 (5434), 298 (2173). FTIR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3417(s), $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3398(s), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{quin}})$ 1611(s), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1322(s), $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1157(vs). MS (ESI $^+$, 100 V) m/z (%): 432.2 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Anal. Calcd for $C_{24}H_{21}N_3O_3S$: C, 66.8; H, 4.9; N, 9.7; S, 7.3. Found: C, 66.4; H, 5.0; N, 9.4; S, 7.4.

$Pd(L^i) \cdot 3H_2O$. This compound was prepared by heating under reflux a methanol solution (40 mL) containing H_2L^a and $Pd(\text{OAc})_2 \cdot 4H_2O$ in a 1:1 or 2:1 molar ratio. Alternatively, this reaction could be performed by stirring at room temperature for 16 h or even after only 4 h under reflux if $Pd(\text{OAc})_2$ and the aldehyde were first mixed and then the tosylamine was added to the resulting solution. Filtration of the resulting green suspension yielded a green powder, which was washed

with diethyl ether and dried under vacuum. Yield = 78%. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 8.70 (s, 1H, H-9), 8.45 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-4), 7.80 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H-3), 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-16 + H-20), 7.63 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-10), 7.46 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-6), 7.42 (dt, J = 7.8 and 1.5 Hz, 1H, H-11), 7.34 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-12), 7.30 (dd, J = 7.4 and 1.2 Hz, 1H, H-13), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-17 + H-19), 6.93 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-5), 6.59 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-7), 4.24 (s, 2H, H-14), 2.36 (s, 3H, H-18). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 174.1 (C-8), 168.2 (C-9), 148.2 (C-2), 144.2 (C-8a), 142.6 (C-15), 140.4 (C-18a + C-9a), 138.2 (C-4), 137.3 (C-13a), 136.8 (C-6), 132.0 (C-4a), 131.3 (C-13), 130.7 (C-12), 129.3 (C-11), 129.0 (C-17 + C-19), 126.9 (C-16 + C-20), 122.6 (C-3), 119.9 (C-10), 114.9 (C-7), 111.7 (C-5), 49.8 (C-14), 21.3 (C-18). FTIR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3442(b,m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{im}})$ 1586(s), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{quin}})$ 1563(m), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1336(s), $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1142(vs). MS (FAB $^+$) m/z (%): 536.0 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{H}_2\text{O}$]. Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NiO}_3\text{PdS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 48.8; H, 4.2; N, 7.1; S, 5.4. Found: C, 48.2; H, 3.9; N, 7.0; S, 5.2.

Pd(HL 1) $_2$ ·MeOH. This compound was obtained from a methanol solution (40 mL) containing H_2L^1 and $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a 1:2 molar ratio under reflux for 2 h. During the reaction the color of the solution changed from the initial green, which is due to the formation of $\text{Pd}(\text{L}^1)$, to the final maroon. Filtration of the resulting suspension yielded a maroon powder, which was washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield: 57%. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 9.33 (s, 1H, H-9), 8.16 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H-4), 7.90 (t, J = 6.1 Hz, 1H, NH), 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.70 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-16 + H-20), 7.42 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H-13), 7.37 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-17 + H-19), 7.27 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H-10), 7.25 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-12), 7.20 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-11), 7.14 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-6), 6.84 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-5), 6.49 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-7), 4.16 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H-14), 2.37 (s, 3H, H-18). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 158.6 (C-9), 139.5 (C-4), 130.7 (C-6), 129.8 (C-17 + C-19), 129.3 (C-13), 127.8 (C-11), 127.8 (C-12), 126.8 (C-16 + C-20), 120.0 (C-3), 118.5 (C-10), 114.1 (C-7), 112.7 (C-5), 42.4 (C-14), 21.4 (C-18). FTIR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3430(b,m), $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3289(m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{quin}})$ 1598(m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{im}})$ 1557(s), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1328(s), $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1161(vs). MS (MALDI $^+$ -TOF) m/z (%): 1005.1 (9) [$\text{M} - \text{MeOH} + \text{K}^+$]. Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pd}_2\text{S} \cdot \text{MeOH}$: C, 58.9; H, 4.4; N, 8.4; S, 6.4. Found: C, 58.9; H, 4.0; N, 8.5; S, 6.4.

Ni(L 1)·MeOH. This complex was obtained by stirring a methanol solution (40 mL) containing 0.1 g (0.231 mmol) of H_2L^1 (or H_2L^2) and 0.057 g of $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.231 mmol) at room temperature for around 5 min. Concentration under reduced pressure of the resulting brown solution yielded an oily product, which was stirred with diethyl ether (20 mL) for 10 min. This gave a brown powder, which was filtered off and dried in vacuum. Yield: 0.053 g (44%). UV-vis (MeOH, nm) λ 196, 277. MS (FAB, positive) m/z (%): 488.1 (100) [$\text{M} - \text{MeOH} + \text{H}^+$]. FTIR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3420 (b,m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{im}})$ 1595 (vs), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1344(s), $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1162(vs). Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NiO}_3\text{S} \cdot \text{MeOH}$: C, 57.7; H, 4.5; N, 8.1; S, 6.2. Found: C, 57.9; H, 5.0; N, 8.4; S, 6.1.

Ni(HL 1) $_2$ ·4MeOH. This complex was obtained by stirring a methanol solution (40 mL) containing H_2L^1 (or H_2L^2) and $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 1:2, 2:1, 3:2, or 1:1 molar ratios at room temperature over a 14 h period or under reflux for around 1 h. Concentration under reduced pressure of the brown solution yielded an oily product, which was dissolved in diethyl ether (20 mL) and stirred for 10 min. This gave an orange crystalline powder, which was filtered off and dried in vacuum. Single crystals of $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ and $\text{Ni}(\text{HL}^2)_2 \cdot 2\text{HOAc}$ were obtained from the mother liquor. Yield: 78%. UV-vis (MeOH, nm, ϵ in parentheses) λ 210 (51 142), 270 (42 285), 380 (3428) [ν_2 $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$], 510 (400) [ν_3 $^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$]. MS (FAB, positive) m/z (%): 919.0 (80) [$\text{M}^+ - 4\text{MeOH}$]. FTIR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3415(b,m), $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3303(m), $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{quin}})$ 1598(m), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1347(s), $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1163(vs). Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{NiO}_6\text{S}_2 \cdot 4\text{MeOH}$: C, 59.6; H, 5.4; N, 8.0; S, 6.1; S, 7.3. Found: C, 59.9; H, 5.1; N, 8.4; S, 6.1.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

CIF data. Energy details of the most stable conformers of compounds H_2L^1 and H_2L^2 , square planar Pd^{II} and Ni^{II} complexes, as well as octahedral Ni^{II} complexes. Representative NMR bidimensional spectra of compounds H_2L^1 , H_2L^2 and $\text{Pd}(\text{HL}^1)_2$ as well as ^1H NMR spectrum of $\text{Pd}(\text{HL}^2)_2 \cdot 4\text{MeOH}$, IR and UV-vis spectra of $\text{Pd}(\text{HL}^1)_2 \cdot \text{MeOH}$, $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2 \cdot 4\text{MeOH}$, $\text{Pd}(\text{L}^1) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ni}(\text{L}^1) \cdot \text{MeOH}$. Energy details of the reaction intermediates and transition states. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jesus.sanmartin@usc.es. Fax: +34 981 528073.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-19191 to J.S.-M. and SAF2010-15076 to C.G.-B.) and the Xunta de Galicia (10PXIB2200122PR and GRC2010/12 to C.G.-B.) is gratefully acknowledged. We are also grateful to the Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) for the use of the Finis Terrae computer.

■ REFERENCES

- (1) Boca, M.; Baran, P.; Boca, R.; Fuess, H.; Kickelbick, G.; Linert, W.; Renz, F.; Svoboda, I. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3205–3212.
- (2) Zeyrek, C. T.; Elmali, A.; Elerman, Y. Z. *Naturforsch.* **2005**, *60b*, 520–526.
- (3) (a) Bera, M.; Mukhopadhyay, U.; Ray, D. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 437–443. (b) Nanda, P. K.; Mandal, D.; Ray, D. *Polyhedron* **2006**, *25*, 702–710.
- (4) Emam, S. A.; McArdle, P.; McManus, J.; Mahon, M. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2379–2385.
- (5) (a) Bermejo, M. R.; Sousa, A.; Fondo, M.; Helliwell, M. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 33–38. (b) Sousa, A.; Bermejo, M. R.; Fondo, M.; García-Deibe, A.; Sousa-Pedrares, A.; Piro, O. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 647–654.
- (6) Bréfuel, N.; Lepetit, C.; Shova, S.; Dahan, F.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8916–8928.
- (7) Çolak, A. T.; Taş, M.; İrez, G.; Yeşil, O. Z.; Büyükgüngör, O. Z. *Angew. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 504–508.
- (8) Mutlu, H.; İrez, G.; Turk, J. *Chemistry* **2008**, *32*, 731–741.
- (9) (a) Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Lodeiro, C.; Mahía, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 870–877. (b) Fondo, M.; Ocampo, N.; García-Deibe, A. M.; Sanmartín, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4971–4979.
- (10) (a) García-Santos, I.; Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Gómez, E. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 193–198. (b) García-Santos, I.; Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Gómez, E. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3055–3059.
- (11) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- (12) For example, see: Karayannis, N. M.; Pytlewsky, L. L.; Mikulsky, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *11*, 93–159.
- (13) For example, see: Cooke, M. W.; Chartrand, D.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 903–921.
- (14) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- (15) Sanmartín, J.; Novio, F.; García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Bermejo, M. R. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1605–1612.
- (16) Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734–736.
- (17) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.;

- Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.2*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (18) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- (19) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- (20) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- (21) (a) Ochs, C.; Hahn, F. E.; Lügger, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1279–1285. (b) Ochs, C.; Hahn, F. E.; Frohlich, R. *Chem.—Eur. J.* **2000**, *6*, 2193–2199.
- (22) (a) Otter, C. A.; Couchman, S. M.; Jeffery, J. C.; Mann, K. L. V.; Psillakis, E.; Ward, M. D. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 178–184. (b) Cabaleiro, S.; Castro, J.; Vázquez-Pérez, E.; García-Vázquez, J. A.; Romero, J.; Sousa, A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1669–1674. (c) Mahía, J.; Maestro, M.; Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; Maneiro, M. *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 1545–1547. (d) Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Lodeiro, C.; Mahía, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 870–877. (e) Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Novio, F.; Navarro, D. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 53–60. (f) Garnovskii, A.; Guedes da Silva, M. F. C.; Koplovich, M. N.; Garnovskii, A. D.; Frausto da Silva, J. J. R.; Pombeiro, A. J. L. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1335–1340. (g) Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Novio, F.; Ocampo, N.; Bermejo, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3156–3166.
- (23) (a) Roychowdhury, P.; Das, B. N.; Basak, B. S. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1047–1048. (b) Banerjee, T.; Saha, N. N. *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1408–1411. (c) Ali, M. A.; Mirza, A. H.; Haniti, M.; Hamid, S. A.; Bernhardt, P. V. *Polyhedron* **2005**, *24*, 383–390.
- (24) (a) Lennon, D.; Freer, A. A.; Winfield, J. M.; Landon, P.; Reid, N. *Green Chem.* **2002**, *4*, 181–187. (b) Wang, Z.-G.; Wang, R.; Zhang, Y.; Zhi, F.; Yang, Y.-L. *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, o550.
- (25) (a) Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1997. (b) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- (26) (a) SADABS—Bruker AXS Area Detector Scaling and Absorption Correction, Version 2008/1; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2008. (b) Blesing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33–38.
- (27) Burla, M. C.; Caliendo, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381–388.
- (28) Sheldrick, G. M. SHELX97. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (29) (a) Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388. (b) Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edginton, P. R.; Kessler, M. C.; Macrae, F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 389–397.
- (30) For examples, see: (a) Zimmer, M.; Schulte, G.; Luo, X.-L.; Crabtree, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 193–194. (b) Ohta, H.; Harada, K.; Irie, K.; Kashino, S.; Kambe, T.; Sakane, G.; Shibahara, T.; Takamizawa, S.; Mori, W.; Nonoyama, M.; Hirotsu, M.; Kojima, M. *Chem. Lett.* **2001**, 842–843. (c) Okabe, N.; Muranishi, Y. *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m475–m477. (d) Cui, X.; Calhorda, M. J.; Costa, P. J.; Delgado, R.; Drewand, M. G. B.; Felix, V. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2613–2628. (e) You, Z.-L.; Zhu, H.-L.; Liu, W.-S. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m805–m807. (f) Fondo, M.; García-Deibe, A. M.; Ocampo, N.; Sanmartín, J.; Bermejo, M. R.; Llamas-Saiz, A. L. *Dalton Trans.* **2006**, *45*, 4260–4270.

Structural variety of zinc and copper complexes based on a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ligand†

Jesús Sanmartín-Matalobos,^{*a} Cristina Portela-García,^a Luis Martínez-Rodríguez,^a Concepción González-Bello,^{*b} Emilio Lence,^b Ana M. García-Deibe^a and Matilde Fondo^a

Received 7th March 2012, Accepted 3rd April 2012

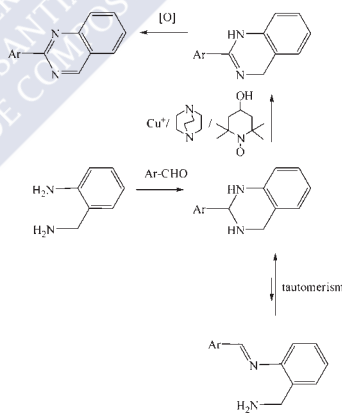
DOI: 10.1039/c2dt30550j

The ring-chain tautomerism of 2-(3-tosyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-2-yl)quinolin-8-ol (H_2L^{ring}) has been exploited to produce mononuclear complexes or, alternatively, dinuclear complexes, as desired, by varying the stoichiometry of the ligand. Cu^{2+} and Zn^{2+} stabilise the ring tautomeric form of the ligand in their mononuclear complexes $M(HL^{ring})_2$. The structural characterisation of $Zn(HL^{ring})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0.5H_2O$ shows O,N -donor behaviour of the ring tautomer. The 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline undergoes a ring-opening reaction upon formation of phenoxo-bridged dinuclear complexes $M_2(L^{chain})_2$ in which the chain tautomer is acting as O,N,N,N -donor. The crystal structure of $Cu_2(L^{amide})(L^{quinazoline})(MeOH) \cdot 2MeOH$ evidenced the sensitivity of H_2L^{ring} to the copper-mediated aerobic oxidation, which results in two derivatives of the ligand, a quinazoline and an amide. The quinazoline ligand is acting as monoanionic and mononucleating through its O,N,N binding site, while the amide ligand behaves as a trianionic and binucleating through its O,N,N,N and O,O binding sites in $Cu_2(L^{amide})(L^{quinazoline})(MeOH) \cdot 2MeOH$.

Introduction

Quinazoline compounds have been under active study and as a result it has been found that many alkaloids quinazoline-based exhibit anticonvulsant, antibacterial, antidiabetic and anticancer activities.^{1–3} A number of conventional methods for the synthesis of substituted quinazolines are known,^{4–6} but very recently a convenient one-pot procedure has been reported from condensation of 2-aminobenzylamines with aryl aldehydes to form 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, which were aerobically oxidised by employing Cu^+ /DABCO/4-HO-TEMPO as the catalysts (Scheme 1).⁷

Ring-chain tautomerism is known to occur in 2- and 3-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines,^{8,9} which is the reason why metal complexes of ring tautomers have seldom been described,^{10,11} while complexes of chain tautomers are the common ones.^{12,13} Our previous studies¹¹ suggest that the ring-chain equilibrium is controlled by the coordinative requirements



Scheme 1 A route to synthesise 2-aryl quinazolines via oxidation of 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, which exhibit ring-chain tautomerism.

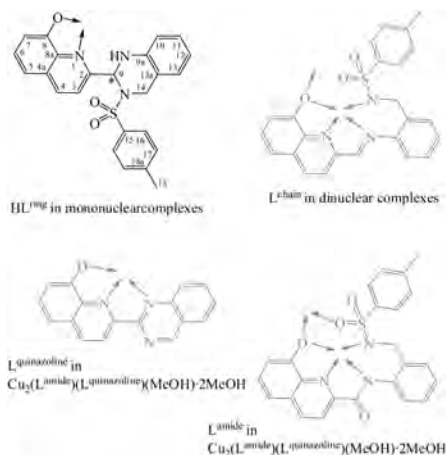
of the metal, which provides the sulfonamide N atom in an appropriate conformation and promotes an intramolecular cyclisation reaction by activation of the imine C through N coordination.

In this work we report the structural variety of mono- and dinuclear zinc and copper complexes based on a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ligand (H_2L^{ring}) emanating

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain. E-mail: jesus.sanmartin@usc.es; Fax: +34 981 528073

^bCentro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, calle Jenaro de la Fuente s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain. E-mail: concepcion.gonzalez.bello@usc.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: Gibbs free energy details and coordinates of the most stable conformers tetrahedral $Zn(II)$ complex as well as representative bidimensional spectra of dinuclear complexes. CCDC 860095 and 860096. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2dt30550j



Scheme 2 Monodeprotonated HL^{ring} and $L^{\text{quinazoline}}$, bisdeprotonated L^{chain} and trisdeprotonated L^{amide} in the complexes of this work. The binding sites are indicated by arrows. The numbering scheme was used for the assignment of the NMR signals. An asterisk has been used to label the chiral atom (C9) of HL^{ring} .

from both its ring-chain tautomerism and its sensitivity to copper-mediated aerobic oxidation. The structural characterisation of $Zn(HL^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $Zn_2(L^{\text{chain}})_2$ revealed the O,N -donor behaviour of the ring tautomer while the chain tautomer is acting as O,N,N,N -donor, as depicted in Scheme 2.

On the other hand, the X-ray crystal structure of $Cu_2(L^{\text{amide}})(L^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ revealed the sensitivity of this system to copper-mediated aerobic oxidation, which results in two derivatives of the ligand, a quinazoline and an amide. The quinazoline ligand $L^{\text{quinazoline}}$ is acting as monoanionic and mononucleating through its O,N,N binding site in the dinuclear copper complex, while the amide ligand L^{amide} behaves as trianionic and binucleating through its O,N,N,N and O,O binding sites (Scheme 2). To the best of our knowledge, $Cu_2(L^{\text{amide}})(L^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ is the first case reported in which the $O_{\text{tosyl}}, O_{\text{phenoxo}}$ donor set of this type of N -tosyl ligands forms a second binding site for an outer metal ion.

Results and discussion

A reactivity study on $Zn^{2+}/H_2L^{\text{ring}}$ and $Cu^{2+}/H_2L^{\text{ring}}$ systems showed that mononuclear complexes of the ring tautomer are the main products obtained at methanol reflux temperature when a 1 : 2 molar ratio was used. The characterization by X-ray diffraction techniques of $Zn(HL^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ supports this. However, if the molar ratio is varied from 1 : 2 to 1 : 1, the course of this reaction can be fundamentally altered to produce phenoxo-bridged dinuclear complexes of the chain tautomer, such as $Cu_2(L^{\text{chain}})_2$ and $Zn_2(L^{\text{chain}})_2 \cdot 2\text{MeOH}$. Regardless of the molar ratio used, at methanol reflux temperature, a low

proportion of $Zn(HL^{\text{chain}})_2$ was detected in the spectra of the $Zn^{2+}/H_2L^{\text{ring}}$ system. In contrast, a negligible proportion of $Zn(HL^{\text{chain}})_2$ is observed when the reaction was performed at room temperature.

Slow evaporation of the mother liquor of $Cu_2(L^{\text{chain}})_2$ during a three day period at room temperature yielded brown crystals of $Cu_2(L^{\text{amide}})(L^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ as by-product, in which derivatives of both tautomeric forms of the ligand are present, an amide and a quinazoline (Scheme 2). The formation of $HL^{\text{quinazoline}}$ can be explained as due to the hydrolysis or methanolysis of the tosylamide group, which is supported by the identification of $p\text{-TsOH}$ (p -toluenesulfonic acid) by ^1H NMR spectroscopy on the mother liquor of $Cu_2(L^{\text{chain}})_2$. Then, a Cu^{2+} -mediated oxidation of the resulting 2-substituted tetrahydroquinazoline could occur. The oxidation of both 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines to quinazolines^{6,7} and imines to amides¹⁴ are topics that have received attention in the last years. An investigation leading to preparation of 2-substituted quinazolines from the one-pot reaction of aldehydes with 2-aminobenzylamines by employing $CuCl/DABCO/4\text{-HO-TEMPO}$ as the catalysts and oxygen as the terminal oxidant⁷ (Scheme 1) showed that the process also occurs by using Cu^{2+} instead of Cu^+ . Control experiments showed that the presence of 4-HO-TEMPO is useful to improve the yield, but not essential for achieving aerobic oxidation. In this study, we provide evidence that the oxidative reaction of a tetrahydroquinazoline occurs even if only Cu^{2+} is present, *i.e.* without the use of oxidation promoters.

The characterisation by X-ray crystallography of $Cu_2(L^{\text{amide}})(L^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ also evidenced the formation of the amide ligand H_3L^{amide} , which was isolated from the mother liquor and spectroscopically characterised (see Experimental section). Since the starting reagents were only H_2L^{ring} and $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, the formation of H_3L^{amide} can be explained as due to a transformation of the initial ligand that can occur either as a chain (imine) or as a ring (1,2,3,4-tetrahydroquinazoline). Several methods have been described for the synthesis of amides,¹⁴ but none of them use 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines as precursors and few of them start with imines. Two methods for amide formation from imines stand out because of their simplicity. The straightforward method was reported by Ghaffarzadeh and co-workers^{14a} who use a silicon-based reducing agent, Et_3SiH , in the presence of zinc dust, and the method reported by Rhee and co-workers^{14b} uses $BF_3 \cdot OEt_2$ in conjunction with a strong oxidising agent, 3-chloroperoxybenzoic acid. Here, we show that the reaction can occur by air and in the presence of Cu^{2+} ions.

Crystal structure of $Cu_2(L^{\text{amide}})(L^{\text{quinoline}})(\text{MeOH})_2 \cdot 2\text{MeOH}$

An ORTEP representation of the dinuclear complex is shown in Fig. 1. Both coordination environments that can be described as distorted square-based pyramids are rather similar. The most significant geometric data are given in Table 1 along with selected data for the H bonding scheme.

$Cu_2(L^{\text{amide}})(L^{\text{quinoline}})(\text{MeOH})_2$ is formed by $[Cu(L^{\text{quinoline}})]^+$ and $[Cu(L^{\text{amide}})(\text{MeOH})]^-$ moieties, which are linked together through both a μ -phenoxo bridge and an unusual coordination of an O_{tosyl} atom of trisdeprotonated L^{amide} . Thus, the amide ligand

behaves as binucleating through its O,N,N,N and O,O binding sites. The O,N,N,N donor set occupies the base of a distorted square-based pyramid, the apex of which is occupied by a coordinated methanol molecule (Fig. 1). The apical vertex and one of the basal positions of the square-based pyramid in the

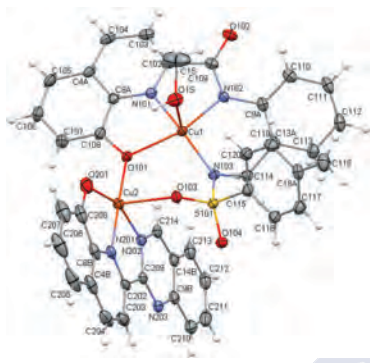


Fig. 1 Ellipsoid representation at the 40% probability level of the molecular structure of $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})$.

coordination sphere of an outer Cu^{2+} ion are occupied by the O_{tosyl} and O_{phenoxo} atoms of L^{amide} , respectively. The outer metal ion completes its coordination sphere through the O,N,N donor set of the monodeprotonated $\text{L}^{\text{quinazoline}}$.

A true coordination (*i.e.* not secondary interaction) of O_{tosyl} atoms is rather unusual, but a few mono- and dinuclear complexes of N -tosyl substituted ligands have been reported in which one of the O atoms of the sulphonamide group is coordinated in a monodentate mode.^{15,16} To the best of our knowledge, $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})\cdot 2\text{MeOH}$ is the first case reported in which the $O_{\text{tosyl}}, O_{\text{phenoxo}}$ donor set of this type of N -tosyl substituted ligands forms a second binding site for an outer metal ion.

Crystal structure of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{rings}})_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

The unit cell of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{rings}})_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ consists of molecules of the neutral complex (Fig. 2), each of which interacts with two molecules of solvated methanol, and disordered water molecules with low occupation sites. The main geometric parameters of the metal complex are listed in Table 1, which includes the H bonding scheme.

In the crystal, the metal center is coordinated to two monoanionic units of the ring ligand, which behaves as a bidentate system through the N,O donor set of the 8-hydroxyquinoline

Table 1 Main bond distances [Å] and angles [°] for the coordination environments of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{rings}})_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})\cdot 2\text{MeOH}$

$\text{Zn}(\text{HL}^{\text{rings}})_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})\cdot 2\text{MeOH}$	
Distance	Distance	Distance	Distance
Zn1–N101	1.994(2)	Cu1–N101	1.902(2)
Zn1–O101	1.998(2)	Cu1–N102	1.998(2)
Zn1–N201	2.035(3)	Cu1–O101	2.145(2)
Zn1–O201	2.038(3)	Cu1–N103	1.908(2)
Zn1...N102	2.699(3)	Cu1–O1S	2.325(2)
Zn1...N202	2.717(3)		
		Distance	Distance
		Cu2–N201	1.915(3)
		Cu2–N202	2.058(3)
		Cu2–O101	1.909(2)
		Cu2–O201	2.000(2)
		Cu2–O103	2.2929(19)
Angle	Angle	Angle	Angle
O201–Zn1–O101	108.25(9)	N101–Cu1–N103	163.17(10)
O201–Zn1–N101	115.39(10)	N101–Cu1–N102	81.50(10)
O101–Zn1–N101	83.26(10)	N103–Cu1–N102	95.81(10)
O201–Zn1–N201	83.66(10)	N101–Cu1–O101	79.20(9)
O101–Zn1–N201	115.30(10)	N103–Cu1–O101	100.99(9)
N101–Zn1–N201	148.90(11)	N102–Cu1–O101	159.84(9)
		N101–Cu1–O1S	89.58(9)
		N103–Cu1–O1S	107.23(9)
		N102–Cu1–O1S	94.69(10)
		O101–Cu1–O1S	90.93(9)
		O101–Cu2–N201	175.94(10)
		O101–Cu2–O201	101.65(9)
		N201–Cu2–O201	82.28(11)
		O101–Cu2–N202	97.20(10)
		N201–Cu2–N202	78.77(11)
		O201–Cu2–N202	159.38(10)
		O101–Cu2–O103	89.90(8)
		N201–Cu2–O103	90.64(9)
		O201–Cu2–O103	96.88(8)
		N202–Cu2–O103	91.40(8)
H bond scheme for $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{rings}})_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$			
N202–H2A...O2S	0.83(4)	2.25(4)	140(3)
N102–H2B...O1S	0.89(4)	2.30(4)	135(3)
O1S–H1S...O201	0.84	1.90	154
O2S–H2S...O101	0.84	1.88	157
H bond scheme for $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH})\cdot 2\text{MeOH}$			
O(1S)–H(1S)...O(3S)	0.91(4)	1.77(5)	173(4)
O(2S)–H(2S)...O(102)	0.76(4)	2.01(4)	171(4)
O(3S)–H(3S)...O(201)	0.84	1.81	167

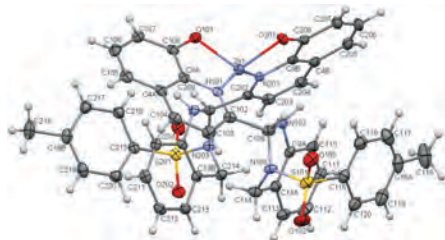


Fig. 2 Ellipsoid representation at the 50% probability level of the molecular structure of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Some labels have been omitted for clarity. The figure shows the A - $C(S,S)$ enantiomer of the complex.

residue. This arrangement gives rise to a distorted tetrahedral coordination environment, the deformation of which appears to be mainly related to two secondary interactions with the two protonated amine N atoms of the tetrahydroquinazoline moieties.

$\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ is chiral, not only because it contains a chiral ligand (Scheme 2) but also because it is helical. This spatial disposition combined with the planarity of the conjugated 8-hydroxyquinoline residues leads to a typical double-bladed propeller arrangement around the zinc ion, a situation that gives rise to helical chirality (Δ, A) for the global molecule.

As the crystal structure corresponds to the centrosymmetric $P2_1/c$ group, a (Δ, A)-racemate can be considered for this complex in the unit cell. For the nomenclature of this helicate, the helicity (Δ, A) is indicated first, and this is followed by the configurations (R, S) of the two ligand units arranged in accordance with their numbering scheme for chiral atoms C109 and C209, respectively. Since each Δ and A enantiomer of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ involves two ligands of identical chirality, the racemate could be named as A -(S, S)- Δ -(R, R)- $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Theoretical studies

Computational studies were undertaken in order to gain an insight into both the relative energies of the most stable possible isomers of mononuclear zinc complexes and the type of bridge involved in $\text{Zn}_2(\text{L}^{\text{chain}})_2$. Geometry optimizations and energy calculations were performed using the Gaussian 09W¹⁷ program package at the density functional theory (DFT) level by means of the hybrid M06 functional¹⁸ using the standard 6-31G(d) basis set. A polarizable continuum¹⁹ solvation model was used for energy minimisations to take into account the solvent (methanol) effect. The very good agreement between the geometric parameters found and those estimated by using DFT calculations is clear in Fig. 3, which shows both the found molecular structure and the calculated model by using Gaussian 09W.¹⁷

Because both chirality and ring-chain tautomerism in the ligand are known to occur, the minimum energy for (S, S)- $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2$, (R, R)- $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2$, (R, S)- $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2$, $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{chain}})_2$ and $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})(\text{HL}^{\text{chain}})$ with tetrahedral geometries has been calculated. These studies were performed in vacuum and methanol,

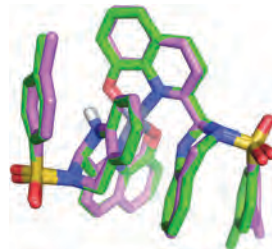


Fig. 3 Comparison of calculated (green) and found (violet) structures of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2$.

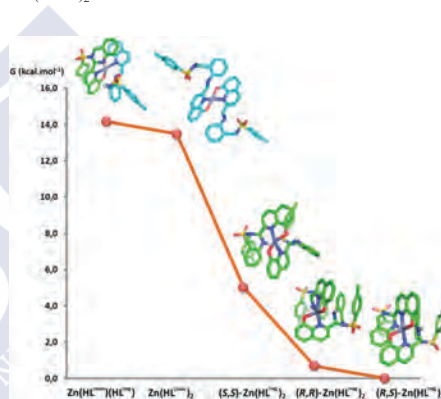


Fig. 4 Relative Gibbs free energy for the most stable conformers calculated (in methanol) for tetrahedral zinc complexes. Only A -isomers of helical $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2$ are represented.

but similar trends were found (see ESI†). Then, calculation of the relative Gibbs free energy difference was also performed (Fig. 4). These results show that $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})(\text{HL}^{\text{chain}})$ and $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{chain}})_2$ are the least stable isomers of the series and there is almost no difference between them. In contrast, the difference in the relative Gibbs free energy between $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{chain}})_2$ and the experimentally obtained A -(S, S)- $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2$ is near to 10 kcal mol^{-1} . This could explain the temperature-dependent formation of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{chain}})_2$ (*vide supra*).

Theoretical calculations predicted that O -bridged isomers are clearly more stable than N -bridged isomers of $\text{Zn}_2(\text{L}^{\text{chain}})_2$. The Gibbs free-energy difference between the most stable O -bridged and the less stable N -bridged isomers is up to 16 kcal mol^{-1} (see ESI†). The structure of the most stable O -bridged dinuclear zinc complex is shown in Fig. 5. The observed NOE cross-peaks (see ESI†) between protons H-9 and H-10, which are separated by 2.2 \AA , as well as between H-9 and H-3, which are separated by 2.6 \AA , indicate that the imine N atom must be oriented to the same side of the metal and participate in the coordination. Moreover, the observed NOE cross-peaks between H-14...H-16/H-20, which are separated by 3.2 \AA , indicate close proximity of the benzylidene ring to the tosyl ring. All this is in agreement

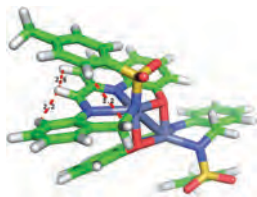


Fig. 5 The DFT-predicted most stable form of $Zn_2(L^{chain})_2$. This structure is consistent with the NOE experiment. Relevant distances between NOE peaks observed are indicated as dashed red lines.

with the DFT-predicted most stable form of O -bridged $Zn_2(L^{chain})_2$.

Spectroscopic characterisation of the complexes

The structures of mono- and dinuclear complexes that do not crystallise or give poorly diffracting crystals were elucidated on the basis of FT-IR, UV-Vis, NMR and mass spectroscopies. Thus, the MALDI-TOF mass spectra clearly show the mononuclear, or alternatively, dinuclear nature of the complexes.

The chain tautomeric form of the ligand in $Zn_2(L^{chain})_2$ was easily identified from the imine proton signal (about 9 ppm) and the magnetically equivalent methylene protons (about 4 ppm).⁹ The absence of the signals corresponding to the most acidic protons, *i.e.* the corresponding to OH_{phenol} and $NH_{sulfonamide}$ groups, demonstrates the dianionic behavior of the ligand. NMR assignment of the signals in the spectrum of $Zn_2(L^{chain})_2$ was made by a combination of NOE, NOESY and COSY experiments (see ESI[†]). We have detected NMR spectroscopically $Zn(HL^{chain})_2$ [δ_H (500 MHz; $dms\text{-}d_6$) 9.54 (s, 1H, H-9), 8.18 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-4), 8.10 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-3), 4.23 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, H-14) and 2.32 (s, 3H, H-18)] as a minor product on the mother liquors of $Zn(HL^{ring})_2$ and $Zn_2(L^{chain})_2$.

The ring form of the ligand in $Cu(HL^{ring})_2$ and $Zn(HL^{ring})_2$ was easily identified from a fairly strong infrared band in the region 3346–3327 cm^{-1} , which is attributed to the $\nu(N-H)$ vibration of the tetrahydroquinazoline ring.^{13,20} Moreover, the absence of a very strong infrared band at about 1595 cm^{-1} due to the vibrational stretching mode of $C=N_{imine}$, which is a characteristic feature of the spectra of $Cu_2(L^{chain})_2$ and $Zn_2(L^{chain})_2$, allowed us to observe the $\nu C=N_{quinoline}$ medium band at about 1598 cm^{-1} .

The coordination geometries of Cu^{2+} ions can be described as square-planar²¹ and square pyramidal²² in $Cu(HL^{ring})_2$ and $Cu_2(L^{chain})_2$, respectively. This is deduced from the UV-Vis spectra of $Cu(HL^{ring})_2$ and $Cu_2(L^{chain})_2$, which exhibit a broad band characteristic of a d-d transition at 670 and 524 nm, respectively.

Conclusions

The ring-chain tautomerism of a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline has been explored to produce mononuclear complexes or, alternatively, phenoxo-bridged dinuclear

complexes, as desired, through varying ligand stoichiometry. Mononuclear complexes of the ring tautomer, which are the thermodynamically favourable forms, are the products obtained when a 1 : 2 molar ratio was used. We have discovered that by decreasing the stoichiometry of the ligand, the course of this reaction can be fundamentally altered to produce phenoxo-bridged dinuclear complexes of the chain tautomer. The chain tautomeric form behaves as dianionic O,N,N,N -donor, while the ring form is acting as monoanionic O,N -donor.

The sensitivity of the 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline to the copper-mediated aerobic oxidation led us to $Cu_2(L^{amide}(L^{quinazoline}))(MeOH)_2MeOH$ containing two new ligands, a quinazoline and an amide. The quinazoline ligand acts as mononucleating through its O,N,N donor set, while the amide ligand behaves as binucleating through its O,N,N,N and O,O binding sites. To the best of our knowledge, $Cu_2(L^{amide}(L^{quinazoline}))(MeOH)_2MeOH$ is the first case reported in which the O_{tosyl} , $O_{phenoxo}$ donor set of this type of N -tosyl substituted ligands forms a second binding site for an outer metal ion.

Experimental

General

All starting materials and reagents were commercially available and were used without further purification. Elemental analyses were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyzer. MALDI-TOF mass spectra were recorded on a Bruker Ultraflex III TOF/TOF using methanol as solvent and DCTB as matrix. FAB mass spectra were recorded on a Micromass Autospec spectrometer employing *m*-nitrobenzyl alcohol as matrix. 1H NMR and ^{13}C NMR spectra were recorded on a BRUKER AMX-500 spectrometer in deuterated solvents. The J values are given in Hertz. NMR assignments were made by a combination of COSY, NOESY, DEPT-135 and NOE experiments. Infrared spectra were recorded as KBr pellets either on a Bio-Rad FTS 135 or a Jasco FT/IR-410 spectrophotometer in the range 4000–600 cm^{-1} . UV-Vis spectra were obtained on 10^{-4} – 10^{-5} M methanol solutions with a CECIL CE 2021 spectrophotometer.

Theoretical studies

All calculations were performed using the Gaussian 09W¹⁷ program package at density functional theory (DFT) level by means of the hybrid M06 functional.¹⁸ The standard 6-31G(d) basis set was used for C, H, O, S and N and the LANL2DZ relativistic pseudopotential was used for Zn. The starting point of these calculations was the crystallographic structure described in this article, $Zn(HL^{ring})_2$. Firstly, the crystallographic structures obtained were minimised at a DFT level. The resulting energy value was taken as a reference for all subsequent calculations. On the optimised geometries a DFT minimisation in methanol solution was performed by means of the polarisable continuum solvation model.¹⁹ Harmonic frequencies were calculated at the same level of theory to characterise the stationary points and to determine the zero-point energies (ZPE). All calculations were first performed in vacuum, and then in methanol to compare the solvent effect (see ESI[†]).

To explore the conformational preference of the metal complexes, the dihedral angles C3–C2–C9–N3 in H_2L^{ring} as well as C9–N2–C9a–C10 and C13a–C14–N3–S in H_2L^{chain} were progressively incremented from 0 to 360°, and the resultant geometries were minimised using PM6. The most stable conformers were further minimised by DFT. It was considered that the conformation around the metal might not change significantly. Therefore, changes were not made around the metal coordination environment from a defined geometry. A tetrahedral coordination was used for zinc complexes. For the four most stable conformers of each complex the harmonic frequencies were calculated in vacuum and methanol solution. As a result, three possible stereoisomers of $Zn(HL^{ring})_2$, one conformer for $Zn(HL^{chain})_2$ and one for $Zn(HL^{ring})(HL^{chain})$ were obtained (see ESI†).

Crystal structure analysis data

Diffraction data for $Zn(HL^{ring})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0.5H_2O$ and $[Cu_2(L^{amide})(L^{quinazoline})(MeOH)] \cdot 2MeOH$ were collected at 100(2) K, using graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) from a fine focus sealed tube. Some significant crystal parameters and refinement data are summarised in Table 2. Data were processed and corrected for Lorentz, polarisation effects. Multi-scan absorption corrections were performed using the SADABS routine.²³ Structures were solved by standard direct methods²⁴ and were then refined by full matrix least squares on F^2 .²⁵ All non-hydrogen atoms were anisotropically refined, except for a solvated and disordered water molecule with three different occupation sites for $Zn(HL^{ring})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0.5H_2O$. Hydrogen atoms were mostly included in the structure factor calculation in geometrically idealised positions, with thermal parameters depending of the parent atom, by using a riding model. In the case of $Cu_2(L^{amide})(L^{quinazoline})(MeOH) \cdot 2MeOH$, the H

atoms that are potentially involved in the H bonding scheme were located in Fourier maps and were treated isotropically.

$Zn(HL^{ring})_2 \cdot 2H_2O$

This compound was obtained from a methanol solution (40 mL) containing H_2L^{ring} (200 mg, 0.46 mmol) and $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (51 mg, 0.23 mmol) under reflux for 1 h. Alternatively, this reaction could be performed by stirring at room temperature overnight. The solid in the resulting yellow suspension was filtered off, washed with methanol and diethyl ether and dried under vacuum to yield $Zn(HL^{ring})_2 \cdot 2H_2O$ (137 mg, 62%) as a yellow powder. 1H NMR (250 MHz, $dmsO-d_6$, in ppm): δ 8.53 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-4), 5.76 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H-9), 4.36 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, H-14_{ax}) and 3.94 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, H-14_{eq}), 2.23 (s, 3H, H-18), ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3423 (br,m) (OH), 3346 (sh,m) (NH), 1597(m) (C=N_{quin}), 1336(s) (SO₂) and 1164 (vs) (SO₂); MS (FAB, disulfide): m/z (%): 925.1 (72) [M^+]; elemental analysis: found: C, 60.4; H, 4.4; N, 8.8; S, 6.8. Calcd for $C_{48}H_{40}N_6O_6S_2Zn \cdot 2H_2O$: C, 60.0; H, 4.6; N, 8.8; S, 6.7%.

$Cu(HL^{ring})_2$

This compound was obtained from a methanol solution (40 mL) containing H_2L^{ring} (200 mg, 0.46 mmol) and $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (47 mg, 0.235 mmol) under reflux for 1 h. Alternatively, this reaction could be performed by stirring at room temperature overnight. A dark green powdery solid was isolated by filtration, washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield = 176 mg (81%). ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3327(br,m) (NH), 1599(m) (C=N_{quin}), 1335(s) (SO₂) and 1163(vs) (SO₂). Elemental analysis: found: C, 62.1; H, 4.3; N, 9.1; S, 6.6. Calcd (%) for $C_{48}H_{40}CuN_6O_6S_2$: C, 62.3; H, 4.4; N, 9.1; S, 6.9%.

Table 2 Diffraction data for $Cu_2(L^{amide})(L^{quinazoline})(MeOH) \cdot 2MeOH$ and $Zn(HL^{ring})_2 \cdot 2MeOH \cdot 0.5H_2O$

	Zn (HL^{ring}) ₂ ·2MeOH·0.5H ₂ O	Cu ₂ (L ^{ami})(L ^{quin}) (MeOH)·2MeOH
Formula	C ₅₀ H ₄₈ N ₆ O ₈ S ₂ Zn	C ₄₄ H ₄₀ Cu ₂ N ₆ O ₈ S
M_r	998.43	939.96
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P1$
Unit cell	$a = 25.385(4)$ $b = 10.0122(13)$ $c = 17.570(2)$ $\alpha = 90$ $\beta = 94.269(2)$ $\gamma = 90$	$a = 11.372(3)$ $b = 11.437(3)$ $c = 16.766(4)$ $\alpha = 76.947(11)$ $\beta = 84.836(12)$ $\gamma = 72.451(11)$
Volume (\AA^3)	4628.6(11)	2025.0(9)
Z	4	2
D_c ($g\text{ cm}^{-3}$)	1.433	1.542
μ (mm^{-1})	0.685	1.166
$F(000)$	2080	968
θ range ($^\circ$)	0.77–26.02	1.88–26.02
Ref. col./Ref. Ind	37386/9114	48 645/7916
R_{int}	0.0565	0.0475
Data/restr./param.	9114/0/630	7916/0/563
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0480, 0.1183	0.0394, 0.0823
R_1, wR_2 (all data)	0.0830, 0.1363	0.0656, 0.0920
Residuals ($e\text{ \AA}^{-3}$)	1.059, –0.674	0.962, –0.520

$Zn_2(L^{chain})_2 \cdot 2MeOH$

A solution of H_2L^{ring} (80 mg, 0.18 mmol) and $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (28 mg, 0.18 mmol) in methanol (80 mL) was heated under reflux for 4 h. Filtration of the resulting orange suspension yielded an orange powder, which was washed with methanol and diethyl ether, and dried under vacuum. Yield = 82 mg (50%). δ_{H1} (500 MHz; $dmsO-d_6$) 8.90 (s, 1H; H-9), 8.60 (1 H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4), 7.98 (1 H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3), 7.75 (2 H, d, $J = 8.1$ Hz, H-16 and H-20), 7.50 (1 H, t, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.46 (1 H, d, $J = 8.2$ Hz, H-10), 7.36 (1 H, t, $J = 8.0$ Hz, H-11), 7.21 (1 H, t, $J = 8.0$ Hz, H-12), 7.16 (2 H, d, $J = 8.1$ Hz, H-17 and H-19), 7.08 (1 H, d, $J = 8.0$ Hz, H-13), 6.98 (1 H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.81 (1 H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 4.06 (2 H, s, H-14) and 2.29 (3 H, s, H-18); λ_{max} (MeOH)/nm 214, 234, 268, 341 and 398; ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3408(br,m) (OH), 1597(s) (C=N_{imi}), 1332(s) (SO₂) and 1164(vs) (SO₂); MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%): 991.1 (100) [M^+], 494.1 (13) [$\frac{1}{2}M^+$]; Elemental analysis: found: C, 56.6; H, 3.9; N, 7.6; S, 5.7. Calcd (%) for $C_{48}H_{38}N_6O_6S_2Zn_2 \cdot 2MeOH$: C, 56.9; H, 4.4; N, 8.0; S, 6.1%.

Cu₂(L^{chain})₂

A solution of H₂L^{ring} (100 mg, 0.23 mmol) and Cu(OAc)₂·H₂O (38 mg, 0.23 mmol) in methanol (50 mL) was heated under reflux for 4 h. The resulting dark solution was concentrated to dryness under vacuum and the resulting solid was washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield = 70 mg (61%). λ_{max} (MeOH)/nm 210, 236, 270, 312 and 384, 524; ν_{max} (KBr)/cm⁻¹ 1594(s) (C=N_{imi}), 1349(s) (SO₂) and 1167(vs) (SO₂); MS (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* (%): 984.0 (100) [M⁺], 493.1 (23) [$\frac{1}{2}$ M⁺]; Elemental analysis: found: C, 58.8; H, 4.2; N, 8.3; S, 6.2. Calcd (%) for C₄₈H₃₈Cu₂N₆O₆S₂: C, 58.5; H, 3.9; N, 8.5; S, 6.5%.

8-Hydroxy-N-[[2-[(4-methylphenylsulfonamido)methyl]phenyl]-quinoline-2-carboxamide (H₃L^{amide})

This compound was obtained from the mother liquor of Cu₂(L^{chain})₂. Purification by flash chromatography over silica gel eluting with (75 : 25) diethyl ether–hexane gave amide H₃L^{amide} as a beige solid. δ_{H} (500 MHz; acetone-*d*₆) 10.69 (1 H, br s, NHCO), 9.34 (1 H, br s, OH), 8.60 (1 H, d, *J* = 8.5 Hz, H – 4), 8.32 (1 H, d, *J* = 8.5 Hz, H – 3), 7.69 (2 H, d, *J* = 8.5 Hz, H – 16), 7.65 (1 H, d, *J* = 8.0 Hz, H – 7), 7.62 (1 H, br d, *J* = 8.0 Hz, H – 10), 7.59 (1 H, dd, *J* = 8.5 and 0.5 Hz, H – 5), 7.49 (1 H, dd, *J* = 8.0 and 0.5 Hz, H – 13), 7.37 (1 H, dt, *J* = 7.5 and 1.5 Hz, H – 11), 7.27 (2 H, dt, *J* = 7.5 and 1.0 Hz, H – 6 + H – 12), 7.13 (2 H, d, *J* = 8.5 Hz, H – 17 and H – 19), 6.83 (1 H, br s, NHCH₂), 4.17 (2 H, d, *J* = 4.2 Hz, CH₂) and 2.15 (3 H, s, CH₃); δ_{C} (125 MHz; acetone-*d*₆) δ 164.0 (C; C9), 154.6 (C; C8), 148.7 (C; C2), 143.8 (C; C15), 138.9 (CH; C4), 138.3 (C; C18a), 137.8 (C; C8a), 136.5 (C; C9a), 133.1 (C; C13a), 131.2 (C, C4a), 131.1 (CH, C13), 130.1 (CH, C7), 130.6 (2 × CH, C16 + C20), 129.1 (CH, C11), 127.7 (2 × CH, C17 + C19), 127.3 (CH, C12), 127.1 (CH, C5), 120.4 (CH, C3), 118.8 (CH, C10), 112.7 (CH, C6), 44.6 (CH₂, C14) and 21.1 (CH₃, C18); ν_{max} (KBr)/cm⁻¹ 3460 (O–H), 3363 (NH), 3259 (NH) and 1672 (C=O); MS (FAB): *m/z* (%): 448 (MH⁺, 100%); HRMS calcd for C₂₄H₂₂O₄SN₃ (MH⁺): 448.1331; found, 448.1331.

Acknowledgements

Financial support from the Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-19191 to JSM and SAF2010-15076 to CGB) and the Xunta de Galicia (10PXIB2200122PR and GRC2010/12 to CGB) is gratefully acknowledged. We are also grateful to the Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) for the use of the Finis Terrae computer.

Notes and references

- 1 (a) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, 2003, **20**, 476–493; (b) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, 2002, **19**, 742–746; (c) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, 1999, **16**, 697–709.
- 2 J. H. Chan, J. S. Hong, L. F. Kuyper, M. L. Jones, D. P. Baccanari, R. L. Tansik, C. M. Boytos, S. K. Rudolph and A. D. Brown, *J. Heterocycl. Chem.*, 1997, **34**, 145–146.

- 3 R. O. Dempcy and E. B. Skibo, *Biochemistry*, 1991, **30**, 8480–8487.
- 4 (a) F. Portela-Cubillo, J. S. Scott and J. C. Walton, *Chem. Commun.*, 2008, **44**, 2935; (b) F. Portela-Cubillo, J. S. Scott and J. C. Walton, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 4934–4942; (c) C. Wang, S. Li, H. Liu, Y. Jiang and H. Fu, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 7936–7938; (d) J. Zhang, D. Zhu, C. Yu, C. Wan and Z. Wang, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 2841–2843.
- 5 J. J. Vanden Eynde, J. Godin, A. Mayence, A. Maquestiau and E. Anders, *Synthesis*, 1993, 867–869.
- 6 Y. Peng, Y. Zeng, G. Qiu, L. Cai and V. W. Pike, *J. Heterocycl. Chem.*, 2010, **47**, 1240–1245.
- 7 B. Han, X.-L. Yang, C. Wang, Y.-W. Bai, T.-C. Pan, X. Chen and W. Yu, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 1136–1142.
- 8 A. Göblyös, L. Lázár and F. Fülöp, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 1011–1016.
- 9 J. Sinkkonen, K. N. Zelenin, A. A. Potapov, I. V. Lagoda, V. V. Alekseyev and K. Pihlaja, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1939–1950.
- 10 A. Mangia, M. Nardelli and G. Pelizzi, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1974, **30**, 487–491.
- 11 A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, C. González-Bello, E. Lence, C. Portela-García, L. Martínez-Rodríguez and M. Fondo, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 1278–1293.
- 12 A. T. Çolak, M. Taş, G. İrez, O. Z. Yeşil and O. Z. Büyükgüngör, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 504–508.
- 13 (a) H. Mutlu and G. İrez, *Türk. J. Chem.*, 2008, **32**, 731–741; (b) A. T. Çolak, G. İrez, H. Mutlu, T. Hokelek and N. Caylak, *J. Coord. Chem.*, 2009, **62**, 1005–1014.
- 14 (a) M. Ghaffarzadeh, S. S. Joghani and F. Faraji, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 203–206; (b) G. An, M. Kim, J. Y. Kim and H. Rhee, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2183–2186.
- 15 See for example: I. Beloso, J. Borrás, J. Castro, P. Pérez-Lourido, J. A. García-Vázquez, J. Romero and A. Sousa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 635–645 and references therein.
- 16 See for example: (a) S. Cabaleiro, J. Castro, E. Vázquez-López, J. A. García-Vázquez, J. Romero and A. Sousa, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **294**, 87–94 and references therein; (b) A. I. Uraev, I. S. Vasilchenko, V. N. Ikorskii, T. A. Shestakova, A. S. Burlov, K. A. Lyssenko, V. G. Vlasenko, T. A. Kuzmenko, L. N. Divaeva, I. V. Pirog, G. S. Borodkin, I. E. Uflyand, M. Y. Antipin, V. I. Ovachenko, A. D. Garnovskii and V. I. Minkin, *Mendeleev Commun.*, 2005, **15**, 133–135.
- 17 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *GAUSSIAN 09*, (Revision A.2), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 18 (a) Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **120**, 215–241; (b) Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 157–167.
- 19 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999–3094.
- 20 N. Coşkun and M. Çetin, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 8973–8975.
- 21 M. Sönmez, *Türk. J. Chem.*, 2001, **25**, 181–185.
- 22 G. A. McLachlan, G. D. Fallon, R. L. Martin and L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 254–261.
- 23 (a) *SADABS – Bruker AXS area detector scaling and absorption correction. Version 2008/1*, University of Göttingen, Germany, 2008; (b) R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1995, **51**, 33–38.
- 24 M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 381–388.
- 25 SHELX97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2007, **64**, 112–122.



Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9915–9917

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Encapsulation of atmospheric CO₂ by a self-assembled decanuclear cadmium complex *via* unfamiliar perchlorato and carbonato bridges†Ana M. García-Deibe,^a Cristina Portela-García,^a Matilde Fondo,^a Antonio J. Mota^b and Jesús Sanmartín-Matalobos^{a*}

Received 18th July 2012, Accepted 17th August 2012

DOI: 10.1039/c2cc35171d

A decanuclear Cd complex has been found as a carbonate-containing capsule. The structure strongly resembles a ten-blade waterwheel with a central carbonate ligand surrounded by two superimposed Cd₅O₅ crowns with a pentagonal antiprism-like disposition. The capsule is doubly capped by two pentadentate perchlorate anions.

The chemical reactivity of carbon dioxide at metal centres has drawn longstanding scientific interest both in terms of fundamental understanding and applicability.¹ A series of zinc, cadmium, copper, silver, cobalt, nickel and lanthanide complexes have been successfully used to afford carbonato complexes by reaction with atmospheric CO₂.^{2–6} Pariya *et al.*^{6a} reported the first example of a dinuclear cadmium complex with a carbonato bridge by spontaneous reaction, under atmospheric conditions, of the starting mononuclear complex with CO₂. Dinuclear cadmium hydroxo complexes have also been shown to react with atmospheric CO₂ to form carbonato-bridged species.^{6c–e}

Studies on dinuclear zinc, nickel and cobalt complexes^{4a} have shown that the formation of carbonato complexes in a basic reaction medium occurs through an attack of a hydroxo nucleophilic species to the electrophilic carbon atom of the CO₂ molecule. This hydroxo complex seems to derive from an aqua-bridged complex [M₂(μ-OH₂)]⁺, where the aqua ligand is activated by the two Lewis-acidic metal centres, and this should favour its deprotonation to give a hydroxo-bridged complex of the type [M₂(μ-OH)]⁺.

In the course of our investigations to pursue systems with high nuclearity involving Cd^{II} coordination, our synthetic attempts to introduce both the linear H₂L [H₂L = (*E*)-2-(1*H*-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol], Fig. 1 (middle)] and a non-planar molecule (perchlorate) as bridging ligands led to the isolation of

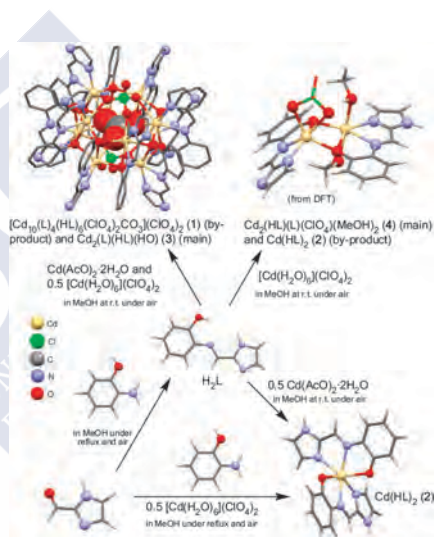


Fig. 1 Schematic representation of the reactions that give rise to the cadmium complexes presented in this work. See ESI† for details.

the cage structure [Cd₁₀(L)₄(HL)₆(ClO₄)₂(CO₃)]²⁺ (**1**), shown in Fig. 1 (top left), which resembles a ten-blade waterwheel based on a decorated Cd₁₀O₁₀ double crown (Fig. S1 in the ESI† file).

The study was initiated with the reaction between imidazole-2-carboxaldehyde (1 equiv.), 2-aminophenol (1 equiv.) and [Cd(H₂O)₆](ClO₄)₂ (0.5 equiv.). Under these conditions, only Cd(HL)₂ (**2**, Fig. S3 in ESI†) is formed in bulk form (Fig. 1, right bottom). **2** was also obtained from Cd(AcO)₂·2H₂O (0.5 equiv.) and isolated H₂L (1 equiv.) as starting reagents (Fig. S4 in ESI†). However, when both Cd(AcO)₂·2H₂O and [Cd(H₂O)₆](ClO₄)₂ (1 and 0.5 equiv., respectively) were used, the main reaction product was Cd₂(L)(HL)(HO) (**3**, see ESI†). Moreover, the decanuclear cadmium cluster **1** was also obtained in small amount (~2%), by extended exposure of the mother liquor (MeOH) to an air atmosphere, while being slowly evaporated (top-left in Fig. 1). This suggests that,

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782-Santiago de Compostela, Spain.

E-mail: jesus.sanmartin@usc.es; Fax: +34 981 528073

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18002-Granada, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Syntheses and characterization of the ligand and its complexes, X-ray diffraction data of **1**, **2**, and H₂L, additional views of **1**, and computational details of **4**. CCDC 892600–892602 (**1**, **2**, and H₂L). For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2cc35171d

similarly to that reported for other dinuclear metal complexes,^{4a} the carbonato complex **1** could be formed by an attack of the hydroxo species **3** to the carbon atom of the CO₂ from the atmosphere. Both, water present in starting metal salts and Lewis acidity of Cd²⁺ could have assisted in the formation of **3**.

With the aim of checking if the hydroxo dinuclear complex **3** could give rise to the carbonate encapsulation by reaction with CO₂, we have passed a stream of this gas through a methanol solution of **3**, after adding cadmium perchlorate. Powder X-ray diffraction studies on the bulk solid isolated upon filtration matched well with the diffraction pattern obtained from the single-crystals of **1**, which indicates the participation of **3** in the formation of **1**. Complex **1** gave satisfactory elemental analysis, and its IR spectrum shows not only bands associated with the phenol-based ligand and the perchlorate group, but also the presence of two strong bands at 1463 and 1440 cm⁻¹, consistent with C–O stretching frequencies observed for carbonato bridges.^{4d,h,5b,6b}

With the aim of establishing the significance of the presence of the acetate species as a source of hydroxide in the enhancement of the reactivity of the cadmium complexes towards atmospheric CO₂, we also performed another reaction in the absence of Cd(AcO)₂·2H₂O, *i.e.* we only used [Cd(H₂O)₆](ClO₄)₂ (1 equiv.) and H₂L (1 equiv.) as starting reagents. As a result, a compound with Cd₂(L)(HL)(ClO₄)(MeOH)₂ stoichiometry (**4**) (main), and Cd(HL)₂ (**2**) (by-product) were obtained (top-right in Fig. 1), showing that the presence of acetate is critical to form the carbonato complex **1**.

Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that in **1**, perchlorato, carbonato and phenoxo bridges, *i.e.* metal–ligand interactions, are responsible for the self-assembly event through reaction with atmospheric CO₂. This decanuclear cadmium complex shows several remarkable features such as a high nuclearity that results in the formation of a 28 vertex capsule (Cd₁₀Cl₂O₁₆) (Fig. 2, left), in which the metal ions are either penta-, hexa-, or heptacoordinated (Fig. 2, right). Taking only the cadmium centres into consideration, the cage strongly resembles the geometrical structure of a Cd₁₀O₁₀ pentagonal antiprism, giving the appearance of a wheel or a double crown (Fig. S1, ESI†).

Furthermore, this cage is formed from two previously unreported pentacoordinate perchlorato ligands (μ₅), and ten pentacoordinate phenol-based ligands displaying the very rare μ₃ bridging mode.⁷ The binding sites of the phenol-based ligands form ten of the edges of the capsule in a similar manner to that reported in scaffold architectures involving 1D ligands.⁸

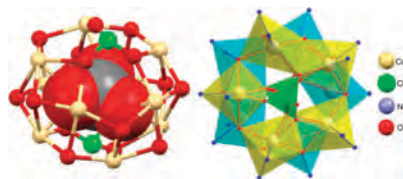


Fig. 2 Two views of the Cd₁₀Cl₂O₁₆ capsule. Left: the cage containing a carbonato ligand as an encapsulated guest. Right: the pseudo-pentagonal antiprism of the decanuclear cluster showing the coordination polyhedra of cadmium ions with both capping perchlorato ligands.

Two of the faces of the final structure are formed by the two perchlorato ligands that, since they bridge more than two metal atoms, can be considered as 2D ligands.⁹ Fig. S6 (top), in the ESI† file, shows the coordination modes (μ₂, μ₃, μ₄ and μ_{1,2}) described to date when a perchlorate anion acts as a bridging ligand in polynuclear compounds.¹⁰

Finally, the cage contains a single carbonato ligand presenting two new coordination modes (μ₈ and μ₉) in the two cations of **1** found in the asymmetric unit of the crystal (Fig. 3). The coordination modes described to date for carbonate anions acting as bridging ligands in polynuclear compounds¹¹ (μ₂, μ₃, μ₄ and μ₆) are summarised, in the ESI† file, in Fig. S6 (bottom). The structure of the capsule shows evidence that carbonate becomes permanently trapped within it and cannot be released without breaking one or more chemical bonds.

The structure of Cd₂(L)(HL)(ClO₄)(MeOH)₂ (**4**), which did not crystallise in our hands, was elucidated on the basis of IR, NMR and mass spectroscopies. The mass spectrum of this complex shows a peak at 696.8 *m/z* with an isotopic profile which matches well with that calculated for the cationic species [Cd₂(L)(HL)(ClO₄) + H]⁺ (Fig. S7, ESI†). The IR spectrum of **4** contains triply split band maxima at about 1145, 1120 and 1087 cm⁻¹ and two peaks at about 636 and 625 cm⁻¹ that were attributed to a perchlorato ligand with local C_{2v} symmetry, supporting its coordination in a chelating bidentate fashion.¹² A strong complex absorption with numerous submaxima originating from non-fundamental ν(NH) modes and ν(CH) vibrations is present between 3150 and 2500 cm⁻¹ in the IR spectrum of H₂L, although the NH stretching would be expected¹³ at around 3090 cm⁻¹. Upon complexation, the relative intensities of the NH absorptions decrease and, as a result, the more prominent band (which is around 3060 cm⁻¹) could be used as a sign of the presence of the NH group in **4** (Fig. S8, ESI†). Compared with the ¹H-NMR spectrum of H₂L, that of **4** shows a typical pattern of a coordinated Schiff-base ligand with imine and aromatic protons showing only small shifts.¹⁴ The signals at about 3.16 (3H) and 4.12 (1H) ppm reveal the presence of coordinated methanol (Fig. S9, ESI†).

Computational studies¹⁵ were undertaken in order to gain insight into the structure and type of perchlorato coordination mode involved in **4**. Theoretical calculations (DFT/B3LYP, see ESI† for further details) performed in gas phase predict

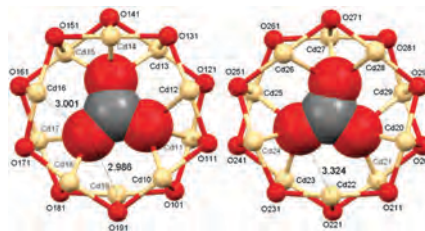


Fig. 3 Cd₁₀O₁₀ double crowns with their carbonate guests, showing two new coordination modes μ₈ (left) and μ₉ (right), found in the asymmetric unit of **1**. Non-coordination Cd–O distances (Å) are indicated (see ESI†).

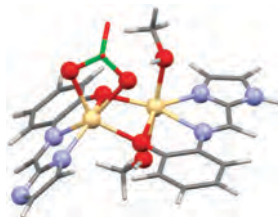


Fig. 4 DFT/B3LYP calculated structure for complex 4, from the collected spectroscopic data.

that the perchlorate bridged isomer ($\mu_2:\eta^2$) is less stable than the mono-coordinated one by $6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta H = +4.3$, $\Delta G = +4.2$), although several species (Fig. S5, ESI[†]) could participate in a complex equilibrium before delivering the final product. The structure of the chelating bidentate isomer of the dinuclear cadmium complex is shown in Fig. 4. Interestingly, the L^- form is much more stable than the methoxo form by $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta H = +12.8$, $\Delta G = +10.7$), allowing us to correctly balance the negative charge, indeed.

In conclusion, we reported the synthesis of a novel closed structure by metal-directed self-assembly, using both one-dimensional and two-dimensional ligands. The capsule shows evidence that a CO_3^{2-} ion, which is derived from atmospheric CO_2 through chemical conversion in the presence of a weak Brønsted base, becomes permanently trapped within it. In the core of the cage, the carbonate ligand adopts new bridging modes (μ_8 or μ_9) to link the Cd^{2+} ions. In the shell of the cage, each one of the perchlorate ligands adopts an unprecedented μ_5 bridging mode. Moreover, the phenolato ligands close the cage via a very rare μ_3 bridging mode.

Notes and references

- (a) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **153**, 257; (b) X. L. Yin and J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **181**, 27; (c) D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti and G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3857; (d) G. A. Olah, A. Goepfert and G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 487; (e) K. Caldeira, A. K. Jain and M. I. Hoffert, *Science*, 2003, **299**, 2052; (f) D. S. Jenkinson, D. E. Adams and A. Wild, *Nature*, 1991, **351**, 304; (g) R. Quinn, J. B. Appleby and G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 329; (h) K. Yamaguchi, T. S. Calderwood and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1289.
- (a) L. Y. Kong, Z. H. Zhang, H. F. Zhu, H. Kawaguchi, T. Okamura, M. Doi, Q. Chu, W. Y. Sun and N. Ueyama, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 4426 (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4352); (b) L. Y. Kong, H. F. Zhu, Y. Q. Huang, H. Kawaguchi, X. H. Lu, Y. Song, G. X. Liu, W. Y. Sun and N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8098; (c) B. Verdejo, J. Aguilar, E. G. Espana, P. Gavina, J. Latorre, C. Soriano, J. M. Linares and A. Domenech, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3803; (d) A. Escuer, F. A. Mautner, E. Penalba and R. Vicente, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4190; (e) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka and Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5496.
- (a) B. Kersting, *Angew. Chem.*, 2001, **113**, 4109 (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3987); (b) M. Kato and T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 504; (c) M. Kato and T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 509; (d) M. Kato and T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 285.
- (a) B. Kersting, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3987; (b) E. Garcia-España, P. Gaviña, J. Latorre, C. Soriano and B. Verdejo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5082; (c) P. Mukherjee, M. G. B. Drew, M. Estrader and A. Ghosh, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7784; (d) L.-Y. Kong, Z.-H. Zhang, H.-F. Zhu, H. Kawaguchi, T. Okamura, M. Doi, Q. Chu, W.-Y. Sun and N. Ueyama, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4352; (e) B. Sarkar, B.-J. Liaw, C.-S. Fang and C. W. Liu, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2777; (f) A. Graham, S. Meier, S. Parsons and E. P. Wippeny, *Chem. Commun.*, 2000, 811; (g) J.-M. Chen, W. Wei, X.-L. Feng and T.-B. Lu, *Chem.-Asian J.*, 2007, **2**, 710–719; (h) X.-L. Tang, W.-H. Wang, W. Dou, J. Jiang, W.-S. Liu, W.-W. Qin, G.-L. Zhang, H.-R. Zhang, K.-B. Yu and L.-M. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3499.
- (a) S.-D. Bian, J.-H. Jia and Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3422; (b) D. Sun, G.-G. Luo, N. Zhang, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1461.
- (a) C. Pariya, V. G. Puranik and N. R. Chaudhuri, *Chem. Commun.*, 1997, 1307; (b) D. E. Janzen, M. E. Botros, D. G. VanDerveer and G. J. Grant, *Dalton Trans.*, 2007, 5316; (c) R. A. Allred, S. A. Huefner, K. Rudzka, A. M. Arif and L. M. Berreau, *Dalton Trans.*, 2007, 351; (d) R. A. Allred, A. M. Arif and L. M. Berreau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 300; (e) R. A. Allred, L. H. Alexander, A. M. Arif and L. M. Berreau, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6790.
- (a) A. Ray, G. M. Rosair, R. Rajeev, R. B. Sunoj, E. Rentschler and S. Mitra, *Dalton Trans.*, 2009, 9510; (b) S. Biswas, S. Naiya, M. G. B. Drew, C. Estarellas, A. Frontera and A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **366**, 219.
- R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White and D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 1258.
- J. W. Steed, D. R. Turner and K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2007.
- A. R. Paital, V. Bertolasi, G. Aromi, J. Rivas-Arriño and D. Ray, *Dalton Trans.*, 2008, 861.
- (a) N. W. Davies, A. S. P. Frey, M. G. Gardiner and J. Wang, *Chem. Commun.*, 2006, 4853; (b) Y. Jiang, X. Wang, X. Ying, F. Zhong, J. Cai and K. He, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 1063; (c) N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa and Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5664; (d) S. C. Rawle, C. J. Harding, P. Moore and N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1701; (e) G. Kolks, S. J. Lippard and J. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4832; (f) X.-M. Chen, Q.-Y. Deng and G. Wang, *Polyhedron*, 1994, **13**, 3085; (g) C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bencini, A. Bianchi, F. Corana, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoli, P. Paoletti, B. Valtancoli and C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 5540; (h) N. N. Murthy and K. Karlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1236; (i) X. Liang, J. A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishaupl and P. J. Sadler, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4539; (j) L.-Y. Kong, H.-F. Zhu, Y.-Q. Huang, T.-A. Okamura, X.-H. Lu, Y. Song, G.-X. Liu, W.-Y. Sun and N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8098.
- (a) D. A. House, P. J. Steel and A. A. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1575; (b) J. L. Pascal and F. Favier, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178**, 865 (*Coord. Chem. Rev.*, 2000, **209**, 453) erratum.
- (a) P. Naumov, G. Jovanovski and A. Todorovska, *J. Mol. Struct.*, 2001, **563–564**, 341; (b) P. Naumov, M. Ristova, B. Soptrajanov and M. Zuglik, *J. Mol. Struct.*, 2001, **598**, 235.
- J. M. Lázaro Martínez, P. N. Romasanta, A. K. Chattah and G. Y. Buldain, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 3208.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A. 2*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

