TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD HELICANTE DE LIGANDOS *BIS*CARBAMATO Y *BIS*TIOSEMICARBAZONA FRENTE A IONES METÁLICOS

Vanesa Suárez Gómez

DEPARTAMENTO QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA

SANTIAGO DE COMPOSTELA
2014

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Memoria presentada en la Facultad de Química por Dña. VANESA SUÁREZ GÓMEZ para la obtención del *Grado de Doctora* por la Universidade de Santiago de Compostela.

Septiembre, 2014

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

D. MANUEL RAFAEL BERMEJO PATIÑO, Catedrático de Universidad, Dña. ANA MARÍA GONZÁLEZ NOYA y Dña. ROSA MARÍA PEDRIDO CASTIÑEIRAS, Profesoras Titulares de Universidad, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidade de Santiago de Compostela,

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo que se recoge en la memoria titulada "*Estudio de la capacidad helicante de ligandos biscarbamato y bistiosemicarbazona frente a iones metálicos*" fue realizado bajo su dirección por la Licenciada en Química Dña VANESA SUÁREZ GÓMEZ, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidade de Santiago de Compostela, y que AUTORIZAN su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Santiago de Compostela, a 16 de septiembre de 2014.

D. Manuel R. Bermejo Dña. Ana M. González Dña. Rosa Pedrido

Dña. Vanesa Suárez

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

A mis hijos Lucía y Brais.
A Jose.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Agradecimientos

En estas líneas me gustaría expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en primer lugar le agradezco a D. Manuel Bermejo Patiño, director del grupo, que me haya acogido en su grupo de investigación y el apoyo recibido a lo largo de todos estos años, gracias por darme esta gran oportunidad.

A Ana M. González Noya y Rosa Pedrido Castiñeiras que junto con Manuel Bermejo son las directoras de esta tesis. Os quiero agradecer toda vuestra dedicación, vuestro tiempo y paciencia para hacer que esta tesis saliese adelante, sin vosotras esto no sería posible, muchísimas gracias. Además de directoras y compañeras sois unas grandes amigas.

A mis antiguos compañeros de grupo, en particular a María José Romero, por haberme explicado y enseñado tantas cosas. Y en especial a Adrián Blanco y Daniel Varela, aunque pase el tiempo siempre seréis mis niños.

A mis padres, por darme la vida, por apoyarme siempre en mis decisiones y porque siempre habéis estado ahí y sé que siempre estaréis. A mis suegros por ser mis segundos padres, por aceptarme y tratarme como una hija y ayudarme siempre cuando os he necesitado. A mis hermanas Nuria, Silvia y Nola (mi cuñada que es como mi hermana) y a mis cuñados.

A mis ahijados Gabriel y Andrea. Y a mi sobrinita Noela. Sois mi alegría, os adoro.

Y no por nombrarlo al final es menos importante, todo esto se lo agradezco a mi marido Jose, gracias por ser quien eres y ser como eres. Gracias por darme esa paz y esa tranquilidad que tantas veces necesito. Gracias por darme estos casi diecinueve años de felicidad y espero que me des muchísimos años más. Y sobre todo gracias por darme lo más hermoso que tengo en mi vida, mis hijos, Lucía y Brais.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Índice

Abreviaturas.....1

Resumen 5

Capítulo 1. Introducción 7

1.1. Química supramolecular 8
1.1.1. Definición y clasificación 8
1.1.2. Tipos de interacciones no-covalentes 9
1.1.3. Sistemas autoensamblados 10
1.1.4. Autoensamblaje dirigido por iones metálicos 11
1.2. Helicatos 12
1.2.1. Características de los helicatos 13
1.2.1.1. Partes de un helicato 13
1.2.1.2. Información intrínseca 14
1.2.1.3. Helicidad molecular 15
1.2.1.4. Clasificación de los helicatos 17
1.2.1.5. Analogías y diferencias estructurales entre los helicatos y el ADN ... 26
1.2.1.6. Aplicaciones de los helicatos 27
1.3. Factores que participan en los procesos de autoensamblaje 36
1.4. Ligandos base de Schiff hidrazona y tiosemicarbazona en Química Supramolecular 38
1.4.1. Características generales 38
1.4.2. Posibilidades de coordinación 39
1.4.3. Helicatos derivados de hidrazona y tiosemicarbazona 41
1.4.4. Aplicaciones de las hidrazonas y las tiosemicarbazonas 51
1.5. Los ligandos tiourea y derviados como receptores de aniones 54

Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo 63

2.1. Objetivos 64
2.2. Plan de trabajo 67

Capítulo 3. Complejos metálicos derivados de un ligando *bis*carbamato por síntesis electroquímica 71

3.1. Síntesis y caracterización del ligando H_2DAPMBC 74
3.1.1. Síntesis del ligando H_2DAPMBC..... 74
3.1.2. Caracterización del ligando H_2DAPMBC..... 75
3.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental 75
3.1.2.2. Espectroscopia infrarroja 76
3.1.2.3. Espectrometría de masas..... 78
3.1.2.4. Espectroscopia RMN ^{1}H y ^{13}C/DEPT 79
3.2. Síntesis electroquímica y caracterización de los complejos metálicos derivados del ligando H_2DAPMBC..... 81
3.2.1. Síntesis electroquímica de los complejos con el ligando H_2DAPMBC... 81
3.2.2. Caracterización de los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis electroquímica..... 84
3.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental..... 84
3.2.2.2. Espectroscopia infrarroja..... 86
3.2.2.3. Difracción de rayos X 87
3.2.2.4. Medidas magnéticas a temperatura ambiente y variable..... 100
3.2.2.5. Espectrometría de masas..... 104
3.2.2.6. Espectroscopia de RMN de ^{1}H 106
3.2.3. Propuesta estructural para los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis electroquímica..... 108

Capítulo 4. Complejos metálicos derivados de un ligando *bis*carbamato por síntesis química 113

4.1. Síntesis química y caracterización de los complejos metálicos derivados del ligando H_2DAPMBC..... 114
4.1.1. Síntesis química de los complejos con el ligando H_2DAPMBC 114
4.1.2. Caracterización de los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis química 116
4.1.2.1. Mecanismo propuesto para la hidrólisis del ligando carbamato..... 117
4.1.2.2. Propiedades físicas y análisis elemental 120
4.1.2.3. Espectroscopia infrarroja..... 122

4.1.2.4. Difracción de rayos X 123
4.1.2.4.1. Estructura de los complejos [Zn(DAPN)$(Cl)_2$] y Cd(DAPN)$(Cl)_2$] 124
4.1.2.4.2. Estructura del complejo [Cu(DAPN)$(Cl)_2$]·0.5H_2O .. 130
4.1.2.5. Medida de momentos magnéticos 139
4.1.2.6. Espectrometría de masas..... 140
4.1.2.7. Medidas de conductividad molar 141
4.1.2.8. Espectroscopia de RMN de ^1H 142
4.1.2.9. Propuesta estructural para los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis química 144

Capítulo 5. Complejos metálicos derivados de ligandos *bis*tiosemicarbazona 145

5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos H_2DADFR..... 147
5.1.1. Síntesis de los ligandos H_2DADFR..... 147
5.1.2. Caracterización de los ligandos H_2DADFR 150
5.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental 150
5.1.2.2. Espectroscopia infrarroja..... 151
5.1.2.3. Difracción de rayos X de monocristal 153
5.1.2.4. Espectrometría de masas..... 160
5.1.2.5. Espectroscopia RMN ^1H y ^{13}C/DEPT 161
5.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos derivados de los ligandos *bis*tiosemicarbazona H_2DADFR 169
5.2.1. Síntesis de los complejos con los ligandos H_2DADFR 169
5.2.2. Caracterización de los complejos derivados de los ligandos H_2DADFR 175
5.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental 175
5.2.2.2. Espectroscopia infrarroja..... 182
5.2.2.3. Medidas magnéticas 190
5.2.2.4. Difracción de rayos X 191
5.2.2.4.1. Estructura del complejo [Zn_2(DADFEt)$_2$]..... 191
5.2.2.4.2. Estructura del complejo [Zn_2(DADFMe)$_2$]..... 201
5.2.2.5. Espectrometría de masas..... 203

5.2.2.6. Medidas de conductividad molar 208
5.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ^{1}H 208
5.2.2.8. Estudios de absorción UV-Visible y emisión de fluorescencia..... 217
5.2.2.8.1. Estudios de absorción UV-Visible 218
5.2.2.8.2. Estudios de emisión de fluorescencia..... 219
5.2.3. Propuesta estructural para los complejos derivados de la serie de ligandos H_2DADFR 221

Capítulo 6. Estudio de ligandos *bis*tiosemicarbazona como sensores de aniones 223

6.1. Estudio de las interacciones de los receptores H_2DAPFPh, H_2DAPFPhM y H_2DADFPhN con aniones mediante UV-vis 226
6.1.1. Valoraciones con $[Bu_4N]CH_3CO_2$ 228
6.1.2. Valoraciones con $[Bu_4N]F$ 229
6.2.3. Valoraciones con $[Bu_4N]H_2PO_4^-$ 231
6.1.4. Valoraciones con $[Bu_4N]X$ (X= ClO_4^-, HSO_4^-, NO_3^- y Br^-) 233
6.2. Conclusiones de los estudios de reconocimiento de aniones 235

Conclusiones 237

Apéndice..... 243

A.1. Ligandos 243
A.1.1. Generalidades 244
A.1.2. Método general de síntesis de los ligandos 245
A.1.3. Síntesis y caracterización del precursor 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H_2PhM) 246
A.2. Complejos metálicos 251
A.2.1. Síntesis electroquímica 251
A.2.2. Síntesis química 255
A.3. Disolventes y reactivos empleados 256
A.3.1. Disolventes 256
A.3.2. Reactivos 257

A.4. Técnicas experimental de estudio 260
A.4.1. Análisis elemental 260
A.4.2. Determinación de puntos de fusión 260
A.4.3. Espectroscopia infrarroja 261
A.4.4. Espectrometría de masas 261
A.4.5. Medidas magnéticas 261
A.4.6. Conductividades molares 262
A.4.7. Difracción de rayos X de monocristal 262
A.4.8. Resonancia Magnética Nuclear 263
A.4.9. Espectroscopia UV-vis 263
A.4.10. Emisión de fluorescencia 263

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Abreviaturas

μ_{ef}	momento magnético efectivo
Å	amstrom
a	señal ancha
AcO	acetato
$BnBu_3N$	benciltributilamonio
Bu_4N	tetrabutilamonio
c	cuartete
d	doblete, señal débil
dd	doble doblete
DCTB	matriz MALDI, T-2-(3-(4-t- Butil-fenil)- 2-metil- 2-propeniliden) malononitrilo
DMF	*N,N'*-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difracción de rayos X
Ef	eficiencia
ESI	ionización por electrospray
f	señal fuerte
FAB	fast atom bombardment
h	hombro

I	intensidad
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento (RMN)
K	grados Kelvin
L	ligando
M	átomo metálico
m	multiplete (RMN), señal media (IR)
MALDI	desorción/ionización láser asistida por matriz
MB	magnetones de Bohr
mA	miliamperios
mf	señal muy fuerte
mS	milisiemens
Pf	punto de fusión
Pm	peso molecular
ppm	partes por millón
R	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
rms	valor cuadrático medio
s	singlete
sa	singlete ancheado
t	tiempo, triplete (RMN)

T	temperatura, tesla (inducción magnética)
UV-vis	ultravioleta visible
V	voltios

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Resumen

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el diseño y síntesis de ligandos potencialmente precursores de sistemas tipo helicato y, posteriormente, el estudio de la química de coordinación resultante de la interacción de los diferentes ligandos con diversos metales mono- y divalentes. De este modo, a partir de los complejos metálicos sintetizados trataremos de obtener información intrínseca sobre las leyes y factores que gobiernan los procesos de autoensamblaje de especies metalosupramoleculares.

Concretamente se han estudiado un ligando *bis*carbamato y seis ligandos *bis*tiosemicarbazona, potencialmente pentadentado y tetradentados, respectivamente, los cuales presentan características estructurales que les deberían conferir capacidad helicante frente a diversos iones divalentes y monovalentes.

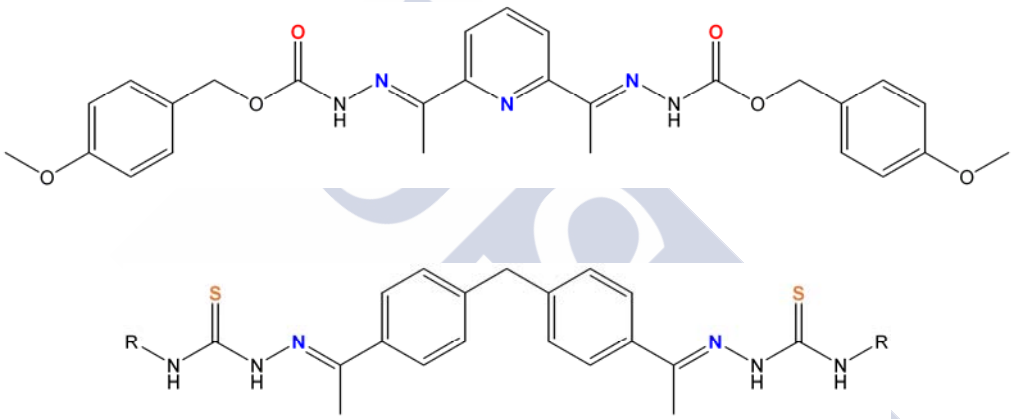


Figura R1. Ligandos *bis*carbamato (arriba) y *bis*tiosemicarbazona (abajo) estudiados en esta memoria.

Se han sintetizado los complejos metálicos de Ni(II), Co(II), Cu(II)/Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Au(I) utilizando procedimientos electroquímicos y/o químicos y, posteriormente, caracterizado mediante una gran variedad de técnicas tanto en estado sólido como en disolución. Se ha podido determinar que una gran parte de los complejos obtenidos presentan estructuras metalosupramoleculares autoensambladas de tipo helicato.

En el caso del ligando *bis*carbamato se ha establecido como las metodologías electroquímica y química conducen a la formación de especies de diferente naturaleza, ya que las especies generadas mediante síntesis química tradicional surgen a partir de un proceso de hidrólisis.

Además, se han estudiado tres de los ligandos *bis*tiosemicarbazona como potenciales sensores de aniones.

Capítulo 1

Introducción

La Química es la ciencia de las transformaciones, de las interacciones, de la vida,... Desde su nacimiento como ciencia moderna, hace poco más de dos siglos, los químicos hemos sintetizado moléculas e investigado sus propiedades. Durante todo este tiempo, la Química Molecular ha desarrollado métodos progresivamente más sofisticados para la construcción de estructuras moleculares cada vez más complejas. Todos estos métodos se han basado en la formación o ruptura de los enlaces covalentes existentes entre los átomos.

De los cimientos de la Química Molecular, basada en el enlace covalente, nace el campo de la Química Supramolecular.

1.1. Química supramolecular

La Química Supramolecular ha sido definida como "la Química más allá de la molécula". En ella se estudian sistemas en los cuales sus componentes están unidos reversiblemente mediante fuerzas intermoleculares. La Química Supramolecular, por lo tanto, se ocupa de estructuras polimoleculares que, además de presentar enlaces covalentes en las moléculas, se mantienen unidas entre sí mediante fuerzas internas no covalentes (interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones π-stacking, etc.).

La Química Supramolecular[1-5] es un campo multidisciplinar, que requiere manejar conceptos de diversas áreas de la Ciencia. Sus brazos se extienden en torno a la Química Orgánica y a los procedimientos sintéticos para la construcción molecular, la Química de Coordinación y los complejos metálicos, la Bioquímica y los procesos biológicos definidos por el reconocimiento molecular, y, finalmente, en torno a la Ciencia de los Materiales y a las propiedades mecánicas de los sólidos. Así, la Biología proporciona la inspiración necesaria para diseñar los sistemas que la Química Inorgánica y Orgánica sintetizan que, posteriormente, la Física estudia con el objeto de entender sus propiedades y que, por último, técnicos especialistas traducen en dispositivos funcionales listos para ser aplicados en el mundo real.

La Química Supramolecular es una Ciencia Global.

1.1.1. Definición y clasificación

El término Química Supramolecular fue introducido en 1978 por Jean Marie Lehn (Premio Nobel de Química en 1987, junto a Pedersen y Cram, por sus estudios en este campo),[6,7] y fue definida como la química de los ensamblajes

[1] J-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 89.

[2] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Nueva York, **1991**.

[3] J-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.

[4] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, OCP, Oxford University Press, **1999**.

[5] E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Eds.: J. P. Sauvage y M. W. Hosseini), Pergamon, **1996**, vol. 9, cap. 6.

[6] J-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 871.

moleculares y de los enlaces intermoleculares.[6] En la actualidad esta definición es más completa, y se refiere a la organización de entidades de gran complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares.[1]

La Química Supramolecular puede dividirse en dos grandes áreas: a) las supermoléculas, que son especies discretas oligomoleculares obtenidas de la asociación intermolecular de unos pocos componentes (un receptor y un sustrato) a través del reconocimiento molecular; y b) las supramoléculas autoensambladas, entidades polimoleculares que son el resultado de la asociación espontánea de un número indefinido de componentes.

1.1.2. Tipos de interacciones no-covalentes

La Química Supramolecular se encarga del estudio de la organización de los sistemas moleculares en estructuras no covalentes; esta organización es debida a la complementariedad de tamaño, forma y funcionalidad química de las citadas moléculas. Esta rama explora y explota las fuerzas intermoleculares que son en general atracciones débiles, actuando a distancias cortas entre moléculas de gran interés farmacológico, bioquímico, etc. Estas fuerzas son, fundamentalmente:

a) Enlaces de hidrógeno.

b) Apilamiento π aromático, también denominadas interacciones π-stacking.

c) Interacciones hidrofóbicas o solvatofóbicas.

d) Interacciones de van der Waals o fuerzas de dispersión.

e) Interacciones electrostáticas.

La coordinación de un ion metálico por un ligando a través de la donación de dos electrones para formar un enlace dativo (química de coordinación clásica), no es, formalmente, una interacción de naturaleza no-covalente. Sin embargo, este tipo de enlaces son ampliamente utilizados en

[7] J-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, *11*, 49.

la Química Supramolecular. Los requerimientos geométricos del ión metálico, combinados con el diseño de ligandos específicos han permitido la construcción de gran variedad de complejos supramoleculares preorganizados o autoensamblados.

1.1.3. Sistemas autoensamblados

Las supramoléculas autoensambladas[8-11] son entidades polimoleculares resultado de la asociación espontánea de un número indefinido de componentes.

El término autoensamblaje[12-18] se utiliza para designar la evolución, a través de conexiones espontáneas, de un número limitado de componentes que desembocan en la formación de entidades discretas o poliméricas a través de interacciones supramoleculares.

Se debe distinguir el autoensamblaje de la síntesis plantilla. La síntesis plantilla[19-21] es un procedimiento sintético que incluye el uso de especies diana temporales o permanentes, de naturaleza orgánica o inorgánica, para el ensamblaje paso a paso de estructuras moleculares o supramoleculares.

[8] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, Wiley, Nueva York, **1995.**

[9] C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, Nueva York, **1991**.

[10] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1154; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.

[11] *Comprehensive Supramolecular Systems* (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, Oxford, **1996**, Vol. 9.

[12] M. Eigen, *Naturwiss*., **1971**, *33*, 465.

[13] A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth, Nueva York, **1975**, Cap. 36.

[14] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raft, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, Garland, Nueva York, **1983**, 121.

[15] B. Hess, A. Mikhailov, *Science*, **1994**, *264*, 223.

[16] F. Cramer, *Chaos and Order, The Complex Structure of Living systems*, VCH, Weinheim, **1993**, Cap. 7.

[17] a) *Self-Organizyng Systems. The Emergence of Order* (Ed.: F. E. Yates), Plenum, Nueva York, **1987**; b) H. Haken, *Synergetics*, Springer, Berlin, **1978**; c) *Synergertics, Chaos, Order, Self-organization* (Ed.: M. Bushev), World Scientific, Londres, **1994**; d) G. Nicolis, I. Progogine, *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley, Nueva York, **1977**.

[18] J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 153.

[19] D. H. Bush, *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem*., **1992**, 12, 389.

[20] S. Anderson, H. K. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 469.

[21] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 375.

Sin embargo, este fenómeno no es, estrictamente hablando, autoensamblaje, pero puede considerarse como un paso unitario del mismo, que comprende muchos pasos que ocurren espontáneamente en una única operación.

Dentro de este grupo entran las estructuras metalosupramoleculares generadas espontáneamente a partir de ligandos orgánicos e iones metálicos.

1.1.4. Autoensamblaje dirigido por iones metálicos

Los iones metálicos pueden ser considerados como centros que mantienen a los ligandos unidos y los orientan en determinadas direcciones.

La formación de cualquier complejo metálico a partir de un ligando orgánico y un ión metálico es, en principio, un proceso que ocurre espontáneamente. La dificultad del proceso radica en el diseño del ligando y en la elección del ión metálico adecuado para conseguir estructuras definidas de un modo controlado. Los iones metálicos poseen propiedades únicas, de gran importancia como componentes de los sistemas supramoleculares y como especies enlazantes para el autoensamblaje. Entre estas propiedades resaltaremos:

a) Las preferencias geométricas de un ión metálico dependen de su carga, tamaño, estructura electrónica y, obviamente, de la naturaleza de los ligandos con los que se va a coordinar para producir el autoensamblaje.

b) Existe un amplio intervalo de fortalezas termodinámicas y estabilidades cinéticas en los enlaces metal-ligando, pudiéndose utilizar esta diversidad para estabilizar diferentes tipos de estructuras.

c) Poseen una gran variedad de propiedades fotoquímicas, electroquímicas y reactivas.

d) Posibilitan procesos de ensamblaje reversibles (ensamblaje-desensamblaje).

e) Son centros de interacción potencialmente variables, por interconversión entre estados de oxidación o entre geometrías de coordinación.

El resultado es que cada ión metálico posee unas propiedades electrónicas y coordinativas específicas que le permiten controlar la geometría del ensamblaje molecular de manera precisa, posibilitando, en determinadas ocasiones, la reversibilidad del proceso y la elasticidad de la estructura supramolecular de la que forma parte.

Existen muchas clases de complejos metálicos supramoleculares discretos, entre los que destacan los helicatos, mesocatos, catenandos, etc. En este trabajo nos centraremos en los helicatos, por lo que serán comentados en el siguiente apartado.

1.2. Helicatos

El término helicato fue introducido por Jean Marie Lehn en 1987 para describir a un complejo polimetálico de doble hebra con estructura helicoidal.[22] Un helicato metalosupramolecular[5,23] es un complejo helicoidal constituido por una o más hebras orgánicas enrolladas y coordinadas alrededor de una serie de cationes metálicos que definen el eje de la hélice. El concepto de helicato incluye desde compuestos de coordinación clásicos hasta complicadas supermoléculas helicoidales. Sin embargo, todos ellos deben cumplir una serie de requisitos para ser considerados como tales:

a) Una o más hebras orgánicas acíclicas deben estar enrolladas y coordinadas a cationes metálicos a través de enlaces coordinados (enlaces dativos).[24] Esto excluye aquellas estructuras helicoidales que se generan a través de enlaces de hidrógeno (como, por ejemplo, el ADN y estructuras similares) y estructuras helicoidales cíclicas (nudos, macrociclos helicoidales, etc.).

b) El eje de la hélice debe estar compuesto por, al menos, dos cationes, formando un oligómero polinuclear discreto.

[22] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1987**, *84*, 2565.

[23] C. Piguet, G. Bernarddinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2005.

[24] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.

Aunque también se consideran helicatos a las estructuras helicoidales en donde el eje de la hélice está formado por aniones,[25] no serán considerados en esta introducción. Cuando hablemos de helicatos, sin especificar, siempre estaremos haciendo referencia a helicatos de cationes metálicos.

1.2.1. Características de los helicatos

1.2.1.1. Partes de un helicato

Los helicatos metalosupramoleculares están formados por centros metálicos y hebras orgánicas moleculares (ligandos). Las hebras orgánicas se pueden describir como una sucesión de dominios enlazantes unidos por medio de espaciadores o separadores (figura 1.1).[26] En los dominios enlazantes se encontrarían los átomos dadores susceptibles de formar enlaces coordinados con los cationes metálicos. El espaciador puede contener, o no, átomos dadores. La hebra molecular más simple estaría formada por dos dominios enlazantes unidos por un separador.

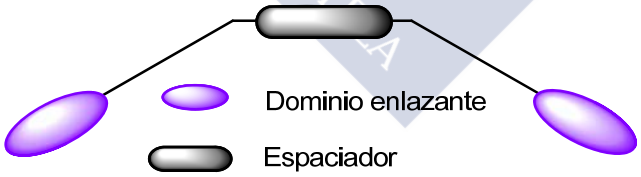


Figura 1.1. Hebra orgánica.

El eje de la hélice se podría definir como la línea imaginaria que pasa a través de los centros metálicos que forman parte del helicato (figura 1.2).

[25] J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 277.
[26] E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 67.

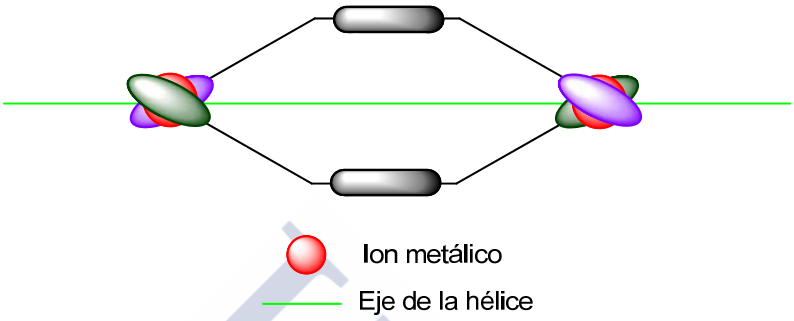


Figura 1.2. Eje de la hélice.

1.2.1.2. Información intrínseca

La generación de un helicato depende de las interacciones específicas que se establecen entre los cationes metálicos centrales y las hebras orgánicas.

La razón de que se utilicen sistemáticamente cationes metálicos en la síntesis de helicatos se debe a que poseen una serie de propiedades intrínsecas muy útiles en los procesos de ensamblaje (ver apartado 1.1.4). Algunas de estas propiedades son:

a) Los cationes metálicos poseen una gran variedad de números de coordinación y preferencias estereoquímicas.

b) Presentan afinidad variable por diferentes unidades enlazantes.

c) Poseen una serie de propiedades electrónicas, magnéticas y espectroscópicas que se expresan en el helicato final formado.

Por otro lado, la utilización de la síntesis covalente para la preparación de las hebras orgánicas ofrece posibilidades ilimitadas para el diseño de ligandos con informaciones intrínsecas que complementen a las de los centros metálicos. Estos ligandos deben poseer:

a) Dominios enlazantes a lo largo de la hebra que coordinen efectivamente a los centros metálicos.

b) Espaciadores adecuados entre las unidades enlazantes, lo suficientemente rígidos como para prevenir la formación de especies

mononucleares, pero a la vez, lo suficientemente flexibles como para permitir un enrollamiento de las hebras alrededor del eje de la hélice para formar compuestos polinucleares estables.

El diseño de las hebras moleculares es de vital importancia a la hora obtener helicatos supramoleculares.

1.2.1.3. Helicidad molecular

Una hélice se caracteriza por el eje, la quiralidad y el campo (relación entre las propiedades lineales y angulares de la hélice). Geométricamente hablando, una hélice es la figura generada por el movimiento de un punto alrededor y a lo largo de una línea: el eje de la hélice. Este movimiento angular y lineal produce un volumen cilíndrico de área A, que es el área que genera un giro de la hélice alrededor de su eje, y de altura L (campo de la hélice), que es la proyección de los dos extremos de la hélice sobre el eje. La hélice puede ser de mano derecha (P, plus) o de mano izquierda (M, minus) dependiendo de si el giro es en el sentido o en contra de las agujas del reloj, respectivamente (siempre desde el punto de vista del observador). El producto AxL nos da el volumen de la hélice, V, definido por una hebra (figura 1.3). La helicidad neta es la diferencia entre los volúmenes generados por las hélices P y M, y la helicidad absoluta viene dada por el volumen total del dominio de la hélice.

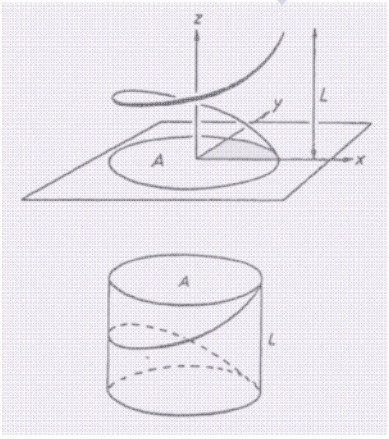


Figura 1.3. Helicidad molecular.

Estas definiciones necesitan ciertas modificaciones para ser aplicadas a las hélices moleculares:

a) Para un helicato ideal, el eje de la hélice está definido por la recta de regresión por mínimos cuadrados que pasa a través de los iones metálicos.

b) La disposición de los átomos en las hebras orgánicas puede considerarse como una combinación de movimientos de rotación y traslación alrededor de ese eje, que generan figuras geométricas no ideales.

c) La presencia de subunidades cíclicas en las hebras, normalmente produce la expansión de la hélice perpendicularmente al eje de la hélice.

d) El giro de la hélice se puede definir como el ángulo formado por las proyecciones de los extremos de la hélice sobre su eje, si miramos a la hélice en la dirección de su eje. En una hélice ideal este ángulo es de 360º. En un helicato supramolecular, el giro de la hélice será el ángulo que le falta (negativo) o le sobra (positivo) a la hebra para llegar a los 360º. El problema radica en que, normalmente, no es fácil escoger los extremos de la hebra, por lo que se suele tomar como tales a sus átomos dadores terminales (que coordinan a los iones metálicos).[27]

La helicidad de un helicato se puede deducir a partir de las configuraciones absolutas (P y M) de los iones metálicos que lo forman. Para un helicato dinuclear de doble hebra existen dos posibles situaciones (figura 1.4): i) que los dos centros metálicos posean la misma configuración absoluta (PP o MM), y ii) que los dos iones tengan configuraciones opuestas (PM). En el primero de los casos tendremos un helicato quiral, mientras que en el segundo la disposición de los ligandos es del tipo “cara con cara”, dando lugar a un complejo aquiral no helicoidal, denominado mesocato o caja supramolecular.[28] Este análisis puede aplicarse a complejos de mayor nuclearidad y de doble o triple hebra: si todos los centros metálicos poseen la misma configuración absoluta el complejo será quiral.

[27] S. C. Shoner, A. M. Nienstedt, J. J. Ellison, I. Y. Kung, D. Barnhart, J. A. Kovacks, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5721.

[28] C. Piguet, G. Hopfgranet, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9092.

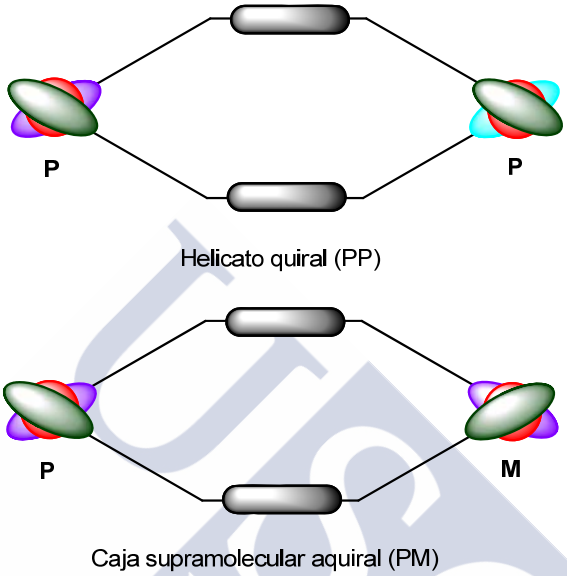


Figura 1.4. Quiralidad de un helicato.

1.2.1.4. Clasificación de los helicatos

Los helicatos se pueden clasificar, en primer lugar, en función del número de hebras enrolladas alrededor de los centros metálicos. Dependiendo de si están compuestos por una, dos o tres hebras se denominarán monohelicatos, dihelicatos o trihelicatos, respectivamente. Normalmente se nombran añadiendo un prefijo numérico que hace referencia a los números de coordinación que presentan cada uno de sus centros metálicos. Así, un helicato [4+4] será un dihelicato dinuclear en donde los dos centros metálicos poseen número de coordinación cuatro.

Además, los helicatos se pueden clasificar como lineales, cuando los centros metálicos se sitúan en el eje de la hélice, mientras que cuando se disponen de modo pseudocircular o poligonal, dan lugar a los helicatos circulares.

a) Monohelicatos

Existe una gran cantidad de monohelicatos mononucleares, obtenidos por reacción entre iones metálicos y ligandos acíclicos.[29] Aunque este tipo de complejos no entren dentro de la definición de helicatos, pueden ser considerados como precursores de los dihelicatos.[30] Un ejemplo es el de la figura 1.5.[31]

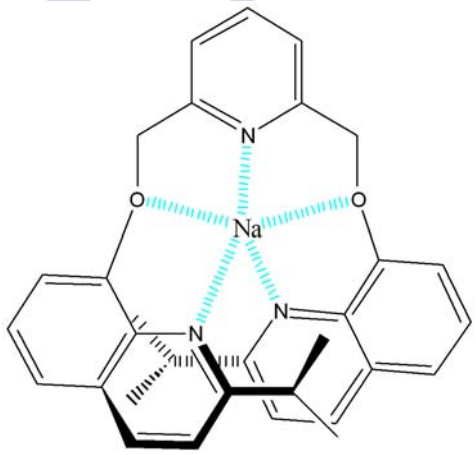


Figura 1.5. Enantiómero P de un monohelicato mononuclear quiral.

Los monohelicatos, al igual que los di y trihelicatos, son quirales y su helicidad viene determinada por la configuración absoluta del ion metálico (P o M).[32,33]

[29] F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *18*, 753.
[30] E. C. Constable, R. Martínez-Máñez, A. M. W. Cargill Thompson, J. V. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1585.
[31] W. Rasshofer, G. Orpen, W. M. Müller, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1108.
[32] T. W. Bell, H. Jousselin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6283.
[33] C. Deuschel-Cornioley, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Chem. Commun.*, **1990**, 121.

b) Dihelicatos

Los primeros dihelicatos encontrados en la bibliografía hacen referencia a complejos polipiridínicos de Cu(I) y Ag(I).[34] Sin embargo, con el paso del tiempo se han ido publicando dihelicatos con otros centros metálicos como Mn(II),[35] Fe(II),[36-38] Co(II),[36,39-43] Ni(II),[37,44,45] Zn(II)[39,40,46-52] y

[34] a) E. C. Constable, S. M. Elser, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2423; b) N. K. Solanki, A. E. H. Wheatley, S. Radojevic, M. McPartlin, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 521; c) H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2641; d) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 945; e) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4510; f) F. Tuna, J. Hamblin, A. Jackson, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2003**, 2141; g) L. J. Childs, M. Pascu, A. J. Clarke, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4291; h) N. C. Habermehl, P. M. Angus, N. L. Kilah, L. Norn, A. D. Rae, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1445; i) A. M. Stadler, N. Kyritsakas, G. Vaughan, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 59; j) A. Sengül, W.-J. Wangb, S. J Coles, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 69; k) V. Amendola, M. Boiocchi, V. Brega, L. Fabbrizzi, L. Mosca, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 997.

[35] a) S. D. Reid, A. J. Blake, W. Köckenberger, C. Wilson, J. B. Love, *Dalton Trans.*, **2003**, 4387; b) J. Tang, J. Sánchez Costa, G. Aromí, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4119.

[36] K. T. Potts, K. M. Keshavarz, F. S. Tham, H. D. Abruña, C. Arana, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4436.

[37] G. Rapenne, B. T. Patterson, J.-P. Sauvage, F. R. Keene, *Chem. Commun.*, **1999**, 1853.

[38] M. A. Albretch, C. Riether, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 829.

[39] a) E. C. Constable, M. Neuburguer, D. Smith, M. Zehnder, *Chem. Commun.*, **1996**, 1917; b) E. C. Constable, A. J. Edwards, R. Martínez-Mañez, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3253.

[40] E. C. Constable, M. Neuburger, L. A. Whall, M. Zehnder, *New J. Chem.*, **1998**, 219.

[41] S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 636.

[42] a) R. L. Paul, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 845; b) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

[43] D.-Y. Wua, G.-H. Wua, W. Huang, C.-Y. Duan, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 947.

[44] a) W. S. Sheldrick, J. Engel, *Chem. Commun.*, **1980**, 5; b) A. Bylik, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2549; c) B. Hasenknoptz, J-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 1643; d) L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353.

[45] a) N. K. Al-Rasbi, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4770; b) M. Isola, F. Balzano, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, G. U. Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1363.

[46] a) D. Wester, G. J. Palenik, *Chem. Commun.*, **1975**, 74; b) G. Paolucci, S. Stelluto, S. Sitran, D. Ajo, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *193*, 57; c) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 616; d) C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9092; e) C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Hopfgartner, J-C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1541; f) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *69*, 1471; i) C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1830; g) P. J. Bonitatebus, Jr., S. K. Mandal, W. H. Armstrong, *Chem. Commun.*, **1998**, 939; h) Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2737.

Cd(II),[53] siendo más complicado encontrar ejemplos con el ión Cu(II).[54,55] La mayoría son derivados de ligandos del tipo polipiridínico en los que los centros metálicos pueden encontrarse tetra, penta o hexacoordinados.

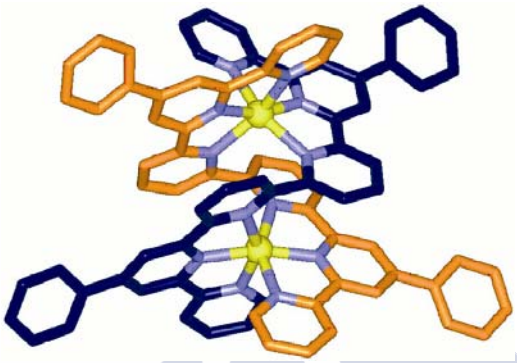


Figura 1.6. Dihelicato de Cu(II) con ligandos polipiridínicos sintetizado por Constable *et al.*[54b]

También se han introducido ciertas variaciones en las hebras, intercalando entre las unidades piridínicas otras unidades enlazantes como,

[47] C. R. Rice, S. Wörl, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 550.

[48] E. Labisbal, A. Castiñeiras, C. A. Brown, D. X. West, *Z. Naturforsch. B*, **2001**, 230.

[49] M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Licchelli, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, C. Sangregorio, L. Sorace, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3479.

[50] R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1036.

[51] R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans*., **2005**, 572.

[52] S. Bullock, L. J. Gillie, L. P. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, M. Whitehead, *Chem. Commun.*, **2009**, 4856.

[53] a) E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1256; b) M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Comm*., **1997**, 307; c) A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, S. Parsons, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, *39*, 2317; d) C. R. Rice, C. J. Baylies, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 755; e) M.-X. Li, Y. Bai, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J. Xu, Q.-J. Meng, *Inorg. Chem*., **2005**, *44*, 5459; f) N. K. Al-Rasbi, I. S. Tidmarsh, S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 11641.

[54] a) B. Hasenknopf, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1996**, *93*, 1397; b) E. C. Constable, M. Neuburguer, D. R. Smith, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4207; c) M-H. Shu, W-Y. Sun, C-Y Duan, Y-J. Fun, W-J. Zhang, W-X. Tang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 729; d) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem. Commun*., **1999**, 1953.

[55] a) L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4244; b) M. R. Bermejo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Vázquez, L. Sorace, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1753; c) D. Schultz, F. Biaso, A. R. M. Shahi, M. Geoffroy, K. Rissanen, L. Gagliardi, C. J. Cramer, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 7180; d) V. E. Campbell, X. de Hatten, N. Delsuc, B. Kauffmann, I. Huc, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J*., **2009**, *15*, 6138.

por ejemplo, grupos tiazolil,[47] grupos pirazol,[56] grupos imínicos[57,58] o derivados de salen.[54d]

Asimismo se han utilizado ligandos tipo base de Schiff,[59-61] con unidades enlazantes pirrol[44a] o con átomos dadores de S.[47]

En casi todos estos complejos el número de coordinación de los iones metálicos es seis debido a que, aunque las unidades enlazantes de las hebras sean bidentadas, los iones metálicos tienden a completar la coordinación con moléculas de disolvente u otros ligandos. No obstante, existen algunas excepciones: i) se han publicado dihelicatos de Ni(II) donde los centros metálicos están tetracoordinados, siempre con ligandos tipo base de Schiff;[46c,g] ii) la mayoría de los dihelicatos de Zn(II) presentan número de coordinación cuatro,[46i,48,62] aunque existen casos en donde la geometría alrededor de los centros metálicos es pseudooctaédrica.[38,39a,47]

c) Trihelicatos

Son conocidos algunos trihelicatos derivados de metales divalentes, como Fe(II),[63-66] Co(II),[67-69] Ni(II)[67,70-72] y Ru(II).[73,74]

[56] R. L. Paul, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 845; b) T. K. Ronson, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1943.

[57] V. Amendola, L. Fabrizzi, L. Linati, C. Mangano, P. Pallavicini, V. Pedrazzini, M. Zema, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3679.

[58] B. J. Mc Nelis, L. C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1831.

[59] L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353.

[60] G. C. van Stein, G. van Koten, H. Passenier, O. Steinebach, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *89*, 79.

[61] G. Paolucci, S. Stelluto, S. Sitran, D. Ajo, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *193*, 57.

[62] A. Bylik, M. Harding, *Chem. Commun.*, **1995**, 1697.

[63] S. Ferrere, M. C. Elliot, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5818.

[64] S. L. Larson, S. M. Hendrikson, S. Ferrere, D. L. Derr, C. M. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5881.

[65] A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Usón, J. Aymani, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1227.

[66] a) S. Goetz, P. E. Kruger, *Dalton Trans.*, **2006**, 1277; b) Y. Parajó, J. Malina, I. Meistermann, G. J. Clarkson, M. Pascu, A. Rodger, M. J. Hannon, P. Lincoln, *Dalton Trans.*, **2009**, 4868; c) Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Iijima, N.

En todos ellos los iones metálicos están hexacoordinados y poseen geometrías de coordinación pseudooctaédricas. La mayoría son derivados de ligandos polipiridínicos (figura 1.7), y unos pocos son derivados de ligandos tipo base de Schiff.[62,63,67]

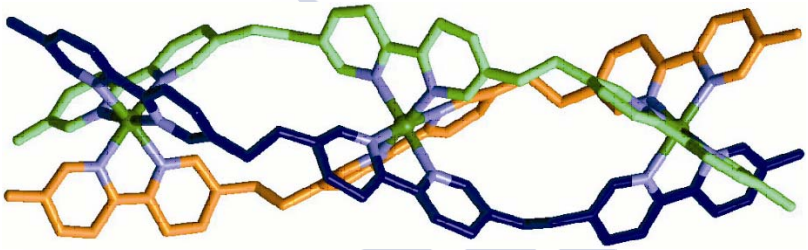


Figura 1.7. Trihelicato trinuclear de Ni(II) con ligandos polipiridínicos.[70]

Este tipo de complejos son de gran relevancia, ya que poseen la propiedad de actuar como huéspedes de pequeñas moléculas orgánicas. Cuando tienen lugar estas interacciones *host-guest* se puede lograr la interconversión controlada entre diversas especies metalosupramoleculares (figura 1.8).[75]

Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8784; d) J. Vicente, J. Gil-Rubio, N. Barquero, V. Cámara, N. Masciocchi, *Chem. Commun*., **2010**, *46*, 1053.

[67] C. Piguet, G. Benardinelli, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4112.

[68] H. Cheng, D. Chun-ying, F. Cheng-Jie, M. Qing-Jin, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2000**, 2419.

[69] a) L. P. Harding, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, C. R. Rice, Z. Zeng, *Dalton Trans*., **2004**, 2396; b) S. G. Sreerama, S. Pal, *Inorg. Chem*., **2005**, *44*, 6299; c) Z. Zhang, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **2009**, 6931.

[70] R. Kramer, J-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 704.

[71] a) M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 1807; b) F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J*., **2004**, *10*, 5737.

[72] A. Dobrov, V. B. Arion, S. Shova, A. Roller, E. Rentschler, B. K. Keppler, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2008**, 4140.

[73] G. I. Pascu, A. C. G. Hotze, C. Sánchez-Cano, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4374.

[74] C. R. K. Glasson, G. V. Meehan, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. A. Smith, F. R. Keene, C. Motti, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 10535.

[75] M. Sherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1999**, *38*, 1588.

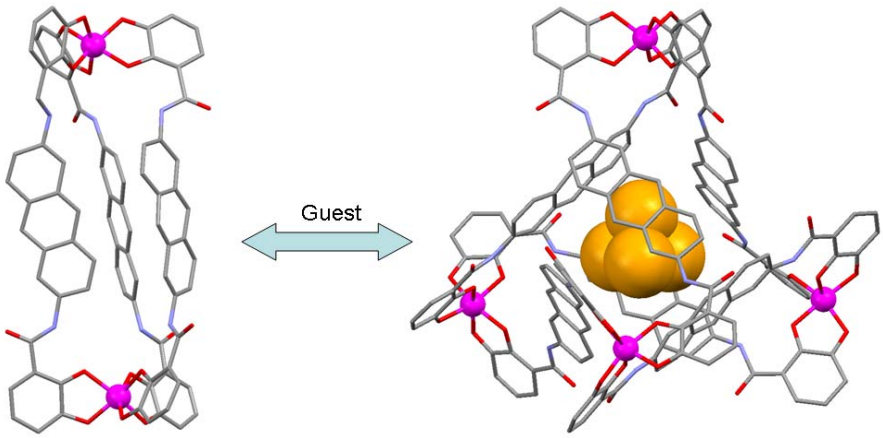


Figura 1.8. Interconversión del trihelicato $[Ti_2\text{-}L_3]^{4-}$ en el clúster tetraédrico $[Ti_4\text{-}L_6]^{8-}$ por interacciones *host-guest*.[75]

d) Helicatos circulares

Los ligandos polidentados combinados con iones metálicos no conducen necesariamente a la formación de helicatos lineales, sino que en algunos casos se han obtenido helicatos circulares (figura 1.9).[34f,g,55a,76-79]

Cabe destacar que en muchos casos, los helicatos circulares están en equilibrio con su forma no cíclica[76b,80] o incluso con otras arquitecturas supramoleculares.[81]

[76] J. Gisper Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[77] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D, Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10956; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3265; c) R. A. Muna, Al-Mandhary, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 954; d) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10317.

[78] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1838.

[79] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 99.

[80] a) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Commun.*, **1999**, 195; b) J. Hamblin, F. Tuna, S. Bunce, L. J. Childs, A. Jackson, W. Errington, N. W. Alcock, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, E. Leize-Wagner, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9286.

[81] a) J. Heo, Y.-M. Jeon, C. A. Markin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7712; b) E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Dalton Trans.*, **2009**, 7639.

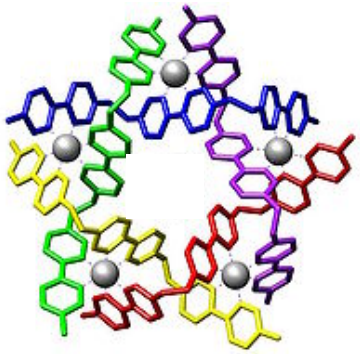


Figura 1.9. Helicato circular pentanuclear de Fe(II) obtenido por Lehn *et al*.[78]

e) Helicatos clúster

Los *helicatos clúster* (Figura 1.10.) son "*helicatos polinucleares en los cuales los centros metálicos se encuentran organizados formando un poliedro alrededor del eje helicoidal*".[82] Uno de los factores que determinan la obtención de helicatos clúster es el propio diseño de los ligandos, que deben ser potencialmente helicantes y, en el caso particular de las *bis*tiosemicarbazonas, dianiónicos. Otro factor importante es la existencia en los ligandos de átomos dadores blandos, que permita controlar el ensamblaje de los helicatos a través del estado de oxidación de los centros metálicos.

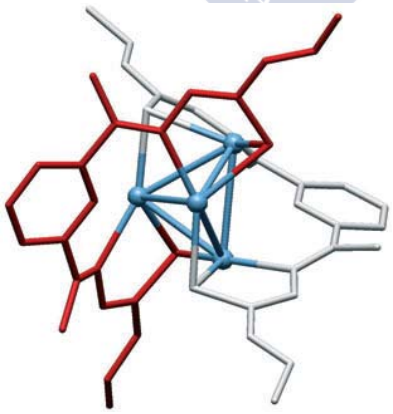


Figura 1.10. Estructura del helicato clúster $[Ag_4(L)_2]\cdot 4DMSO$ preparado en nuestros laboratorios.[82]

[82] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182.

Nuestro grupo de investigación fue pionero en el desarrollo de una metodología sintética para acceder a este nuevo tipo de helicatos (figura 1.11).[82,83]

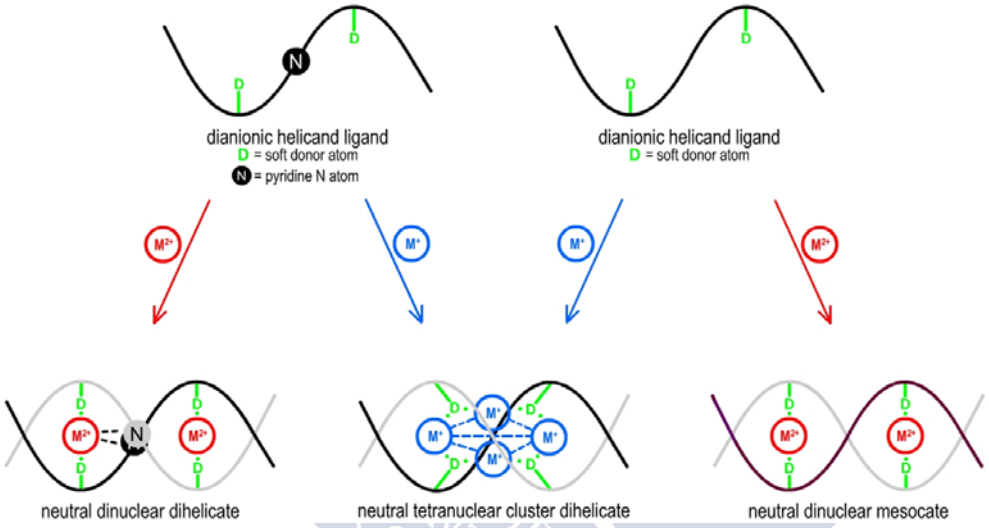


Figura 1.11. Metodología de obtención de helicatos clúster y otras especies supramoleculares.[83]

Desde entonces se han publicado trabajos en los que se presentaron nuevos ejemplos de *helicatos clúster*,[84] destacando compuestos con *cores* constituidos por tres iones Ni(II),[84b] y cuatro[84a] y cinco[84c] iones Cu(I).

[83] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.

[84] a) Z. Grote, S. Bonazzi, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128*, 10382; b) M. Bera, G. Aromí, W. Tak Wong, D. Ray, *Chem. Commun*., **2006**, 671; c) K. Yoneda, K. Adachi, K. Nishio, M. Yamasaki, A. Fuyuhiro, M. Katada, S. Kaizaki, S. Kawata, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2006**, *45*, 5459; d) R.W Saalfrank, A. Scheurer, R. Puchta, F. Hampel, H. Maid, F. W Heinemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 265; e) Y. Pang, S. Cui, B. Li, J. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem*., **2008**, *47*, 10317; f) A. Zhu, J. Zhang, Y. Lin, X. Chen, *Inorg. Chem*., **2008**, *47*, 7389; g) J.-Z. Hou, M. Li, Z. Li, S.-Z. Zhan, X.-C. Huang, D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2008**, *47*, 1711; h) S.-Z. Zhan, M. Li, J.-Z. Hou, J. Ni, D. Li, X.-C. Huang, *Chem. Eur. J*., **2008**, *14*, 8916.

1.2.1.5. Analogías y diferencias estructurales entre los helicatos y el ADN

Se pueden realizar comparaciones y establecer analogías entre la estructura de doble hélice del ADN y la de los helicatos metalosupramoleculares. Sin embargo, las diferencias entre ambas estructuras son grandes.

La primera y más evidente es que lo helicatos se mantienen unidos a través de los enlaces dativos que se establecen entre los átomos dadores de las hebras y los iones metálicos que forman el eje de la hélice. Por el contrario, las dos cadenas de polinucleótidos del ADN lo hacen a través de los enlaces de hidrógeno que se establecen entre bases nucleicas complementarias (figura 1.12).

Otra gran diferencia entre las dos estructuras es que, en la mayoría de los helicatos, las unidades enlazantes se disponen simétricamente y en posiciones opuestas de la hélice, dando lugar a surcos de igual tamaño entre las hebras, mientras que el ADN se caracteriza por la existencia de un surco mayor y otro menor (figura 1.13).

En 1984 van Koten[85] describió un complejo dinuclear catiónico $[Ag_2(N_4)_2]^{2+}$ con estructura helicoidal, en donde los átomos dadores no estaban dispuestos simétricamente. Más tarde, Fabrizzi[57] preparó un compuesto catiónico helicoidal de Cu(II) derivado de un ligando bis-iminoquinolina con cierto grado de asimetría en las hebras moleculares. Sin embargo, no fue hasta 1999 cuando Hannon advirtió por vez primera sobre la importancia de esta asimetría en algunos helicatos metalosupramoleculares, al publicar el estudio estructural realizado sobre un dihelicato de Ag(I).[86] Posteriormente, nuestro grupo de investigación presentó nuevos dihelicatos con surco mayor y surco menor.[87]

[85] G. C. Van Stein, G. Van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4486.

[86] M. J. Hannon, C. L. Painting, N. W. Alcock, *Chem Commun.*, **1999**, 2023

[87] M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1863.

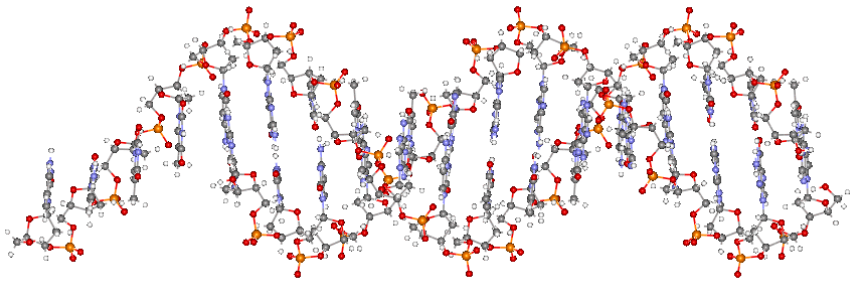


Figura 1.12. Estructura de doble hélice del ADN.

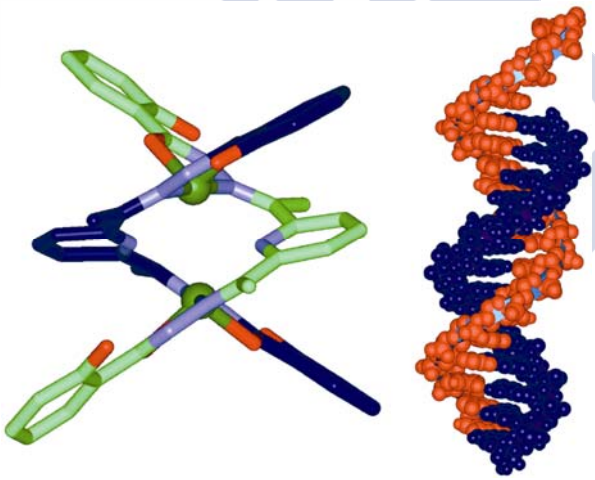


Figura 1.13. Comparación entre la estructura simétrica de un dihelicato de Ni(II) (izquierda) y los dos surcos en la doble hélice del ADN (derecha).

1.2.1.6. Aplicaciones de los helicatos

En los últimos años el área de la Química Supramolecular ha experimentado un enorme impulso, debido a las propiedades que pueden presentar los diferentes compuestos metalosupramoleculares y que pueden ser de gran importancia en campos muy diversos como la Química de Materiales y la Biología Molecular. Pasaremos a comentar brevemente algunas de estas aplicaciones.

a) Propiedades magnéticas

Se han encontrado algunos helicatos que presentan interesantes comportamientos magnéticos,[88,89] lo que demuestra que los principios del autoensamblaje supramolecular pueden ser empleados para la obtención de nuevos materiales.

b) Propiedades luminescentes

Licchelli y colaboradores estudiaron en profundidad algunas de las propiedades fotofísicas de los compuestos supramoleculares, como la fluorescencia,[90] la emisión exciplexa,[91] o la emisión excímera.[92]

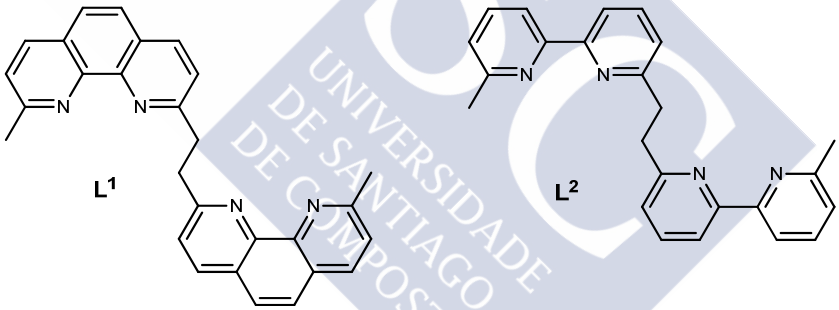


Figura 1.14. Ligandos L^1 y L^2 precursores de los dihelicatos $[Cu_2(L^1)_2]^{2+}$ y $[Cu_2(L^1)_2]^{2+}$.93

Estudios de modelización, de diferentes di- y trihelicatos, mostraron que en todos ellos el enrollamiento de las hebras alrededor del eje de la hélice da lugar a estructuras compactas en las que los iones metálicos no son fácilmente accesibles. Los estudios fotofísicos de los dihelicatos $[Cu_2(L^1)_2]^{2+}$ y $[Cu_2(L^2)_2]^{2+}$ (figura 1.14) establecieron que en ellos los metales están lo

[88] a) D. Cangussu, E. Pardo, M.-C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3394; b) T. Mochizuki, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2254.

[89] M. Vázquez, A. Taglietti, D. Gatteschi, L. Sorace, C. Sangregorio, A. M. González, M. Maneiro, R. M. Pedrido, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2003**, 1840.

[90] M. Licchelli, L. Linati, A. O. Biroli, E. Perani, A. Poggi, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5161.

[91] M. Boiocchi, G. Colucci, M. Licchelli, E. Monzani, D. Sacchi, *Chem. Commun.*, **2003**, 2906.

[92] M. Licchelli, A. O. Biroli, A. Poggi, D. Sacchi, C. Sangermani, M. Zema, *Dalton Trans.*, **2003**, 4537.

suficientemente protegidos de interacciones exteriores (como por ejemplo, procesos de *quenching* debidos al disolvente o a la presencia de aniones) como para dar lugar a procesos luminescentes.[93] La existencia de mínimas distorsiones en la geometría de coordinación de estos dihelicatos puede dar lugar a que los iones metálicos interaccionen con el medio provocando una disminución total de la luminescencia.[94]

Esta propiedad se utilizó para sintetizar helicatos fluorescentes de iones lantánidos para su uso como marcadores fluorescentes del citoplasma de células animales.[95] Bünzli y colaboradores han llevado a cabo una extensa investigación acerca de cómo las propiedades luminiscentes de los bishelicatos derivados de metales lantánidos pueden aplicarse en el tratamiento de enfermedades como el cáncer. Estos compuestos pueden ser utilizados como marcadores tumorales,[96] gracias a la gran permeabilidad de las membranas celulares y a los elevados tiempos de permanencia de los helicatos en el citoplasma.[96a,b]

Hannon y colaboradores[97] también utilizaron las propiedades luminescentes de algunos helicatos para estudiar su posible interacción con el ADN.

c) Propiedades biológicas: interacción con el ADN

La información que guarda el ADN depende de la secuencia de bases que lo componen. Es reconocido por otras biomoléculas en función del tamaño y la forma molecular de los surcos mayor o menor, de la existencia de cavidades hidrofóbicas o átomos dadores-aceptores de hidrógeno.[98] Existe

[93] A. Juris, R. Ziessel, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *225*, 251.

[94] a) C. Piguet, J.-C. Bünzli, G. Benardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8197; b) C. Piguet, G. Benardinelli, J.-C. Bünzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *Chem. Commun.*, **1995**, 2575; c) C. Piguet, *Chimia*, **1996**, *50*, 144.

[95] C. Vandevyver, A. Chauvin, S. Comby, J.-C. Bünzli, *Chem. Commun.*, **2007**, 1716.

[96] a) A.-S. Chauvin, S. Comby, B. Song, C. D. B. Vandevyver, F. Thomas, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9515; b) B. Song, C. D. B. Vandevyverr, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 4125; c) V. Fernández-Moreira, B. Song, V. Sivagnanam, A.-S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver, M. Gijs, I. Hemmilä, H.-A. Lehr, J.-C. G. Bünzli, *Analyst*, **2010**, *135*, 42; d) J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2729; e) A.-S. Chauvin, F. Thomas, B. Song, C. D. B. Vandevyver, J.-C. G. Buenzli, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2013**, 371 (1995), 20120295.

[97] M. Pascu, G. J. Clarkson, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2006**, 2635.

[98] L. Stryer, *Biochemistry*, New York, W. H. Freeman, **1988**.

una gran variedad de biomoléculas naturales que interaccionan con el ADN mediante enlaces no covalentes, modificando la estructura del ADN para realizar su función biológica o bien para facilitar o impedir el enlace de otras moléculas. El diseño y síntesis de agentes que controlen la estructura del ADN presenta un gran número de aplicaciones potenciales: activar/desactivar procesos como la replicación o transcripción, controlar su plegamiento, desenvolver nuevos métodos estructurales para estudiar el propio ADN y su enlace con los nuevos fármacos a ensayar, etc.

De entre los metalofármacos anticancerígenos más conocidos, aquellos que contienen platino, como el *cis*-platino, y que se enlazan covalentemente al ADN, demostraron estar entre los medicamentos más efectivos. Sin embargo, los efectos secundarios de estos compuestos hacen necesaria la puesta a punto de nuevos fármacos que actúen a muy diferentes niveles moleculares.[99]

El estudio de la interacción no covalente entre complejos metálicos y el ADN es un área mucho menos desarrollada que la de los compuestos de platino que interaccionan covalentemente.[100] Los compuestos de coordinación metálicos son particularmente adecuados para la interacción no covalente con el ADN, debido tanto a la polarización producida entre los átomos dadores y aceptores en los enlaces de hidrógeno, como a la carga positiva de los iones metálicos que contribuyen enérgicamente al enlace no covalente con el ADN aniónico. Las interacciones de los helicatos con el ADN[101] abrieron un amplio e interesante campo de estudio para numerosos científicos. El trabajo pionero realizado por Hannon y colaboradores profundiza en esta línea, demostrando que helicatos tetracatiónicos supramoleculares se enlazan fuertemente al ADN e inducen su enrollamiento molecular (figura 1.15).[102] El estudio dentro de este campo se amplió a la

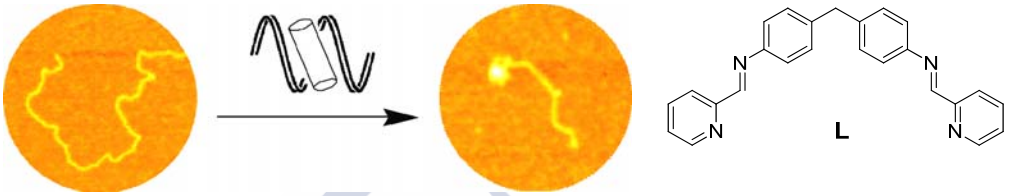
[99] U. McDonnell, J. M. C. A. Kerchoffs, R. P. M. Castineiras, M. R. Hicks, A. C. G. Hotze, M. J. Hannon, A. Rodger, *Dalton Trans*., **2008**, 667.

[100] a) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**; b) J. D. Roberts, J. Peroutka, N. Farell, *J. Inorg. Biochem*., **1999**, *77*, 51.

[101] B. Schoentjes, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1.

[102] a) I. Meistermann, A. Rodger, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P. M. Rodger, J. Peberdy, C. J. Isaac, M. J. Hannon, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **2002**, *99*, 5069; b) U. McDonnell, M. R. Hicks, M. J. Hannon, A. Rodger, *J. Inorg. Biochem*., **2008**, *102*, 2052.

utilización de complejos de rutenio así como complejos con unidades intercalantes (o una combinación de ambos motivos).[103,104]



(a) (b)

Figura 1.15. (a) Imagen AFM del enrollamiento que el helicato $[Fe_2(L\text{-}CH_2)_3]^{4+}$ provoca en el ADN;102 (b) Ligando precursor del dihelicato de Fe(II).

En 2006, de nuevo Hannon y colaboradores, estudiando la interacción de los helicatos metalosupramoleculares de hierro con plásmidos lineales, encontraron una nueva forma de interacción de los helicatos, gracias a la obtención de una estructura en forma de *3-way junction* (figura 1.16).[65,105] En esta estructura se producían interacciones de tipo electrostático entre la carga positiva del helicato y la carga negativa de los grupos fosfato del ADN, y de tipo *π-stacking* entre los anillos fenilo del helicato y las bases timina y la

[103] a) A. C. G. Hotze, S. E. Casper, D. de Vos, H. Kooigman, A. L. Spek, A. Flamingni, M. Bacac, G. Sava, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Biol. Inorg. Chem*., **2004**, *9*, 354; b) A. H. Velders, K. Van der Schilden, A. C. G. Hotze, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, *Dalton Trans*., **2004**, 448; c) E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Curr. Top. Med. Chem*., **2004**, *4*, 1525; d) E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Met. Ions. Biol. Syst*., **2004**, *42*, 323; e) Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun*., **2005**, 4764; f) C. G. Hartinger, S. Zorbas-Selfried, M. A. Jakupee, B. Kynast, H. Zorbas, B. K. Keppler, *J. Inorg. Biochem*., **2006**, *100*, 891.

[104] a) I. Greguric, J. R. Aldrich-Wright, J. G. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3621; b) J. G. Collins, A.-D. Sleeman, J. R. Aldrich-Wright, I. Greguric, T. W. Hambley, *Inorg. Chem*., **1998**, *37*, 3133; c) D. Z. Coggan, I. S. Haworth., P. J. Bates, A. Robinson, A. Rodger, *Inorg. Chem*., **1999**, *38*, 4486; d) B. Onfelt, P. Lincoln, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, *121*, 10846; e) K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev*., **1999**, *99*, 2777; f) B. T. Farrer, H. H. Thorp, *Inorg. Chem*., **2000**, *39*, 44.

[105] a) L. Cardo, V. Sadovnikova, S. Phongtongpasuk, N. J. Hodges, M. J. Hannon, *Chem. Comm*., **2011**, *47*, 6575; b) P. S. Paulus, J. Schnabl, R. K. O. Sigel, B. Spingler, M. J. Hannon, E. Freisinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 11513.

adenina. Posteriormente helicatos triples de hierro fueron estudiados como agentes antimicrobianos.[106]

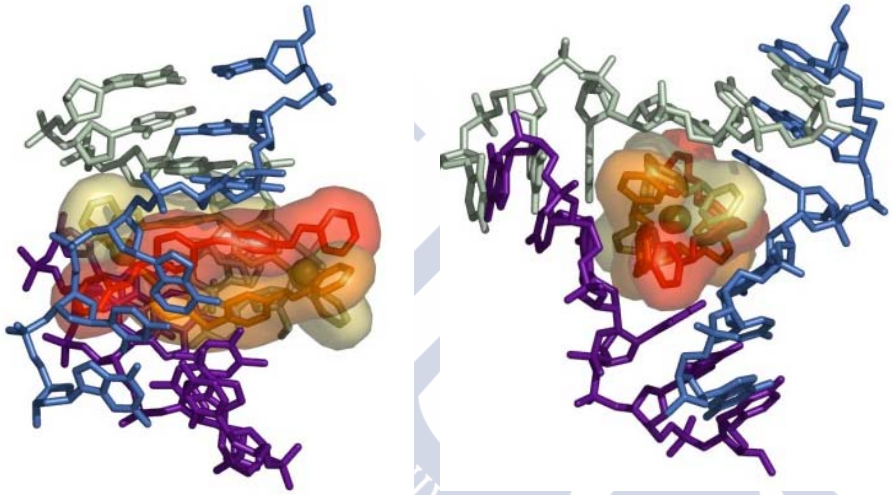


Figura 1.16. Vista de la interacción desde el surco mayor (izqda.) y desde el surco menor (dcha.) del trihelicato $[Fe_2L_3]^{4+}$ con la secuencia 5'-d(CGTACG) formando una estructura de *3-Way Junction*.65'[105]

Considerando las propiedades antitumorales de algunos compuestos de rutenio, Hannon y colaboradores[107] estudiaron la interacción de diferentes helicatos de rutenio insaturados, con posiciones de coordinación lábiles con los que se puede unir directamente al ADN. Sin embargo, también se comprobó, que helicatos saturados derivados de este metal presentan una notable interacción con el ADN.[73]

d) Propiedades físico-químicas

d.1) Máquinas moleculares

Las máquinas moleculares[108] son sistemas en los cuales uno de los componentes puede interconvertirse entre dos topologías diferentes,

[106] A. D. Richards, A. Rodger, M. J. Hannon, A. Bolhuis, *Int. J. Antimicrob. Ag.*, **2009**, *32*, 469.

[107] A. C. G. Hotze, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4839.

[108] a) R. A. Bissel, E. Córdoba, A. E. Knifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, *369*, 133; b) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Bucheker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9399; c) G. De Santis, L. Fabrizzi,

haciendo que uno de los fragmentos se mueva con respecto al conjunto de la molécula o bien que toda la molécula se reorganice entre dos conformaciones diferentes.

Lehn y Sauvage describieron en 1984[109] un sistema compuesto por iones Cu(II)/Cu(I) y ligandos tipo quarterpiridina, mediante el cual se podía controlar electroquímicamente el proceso de autoensamblaje-desensamblaje de una doble hélice. Partiendo de un complejo monomérico de Cu(II) se podía obtener la doble hélice dimérica de Cu(I) por reducción electroquímica. El proceso podía invertirse por oxidación electroquímica de los iones Cu(I) de la doble hélice, aunque el proceso fuese mucho más lento. Fabbrizzi[57] (figura 1.17) y Sauvage[110] han seguido trabajando en este campo durante estos años.

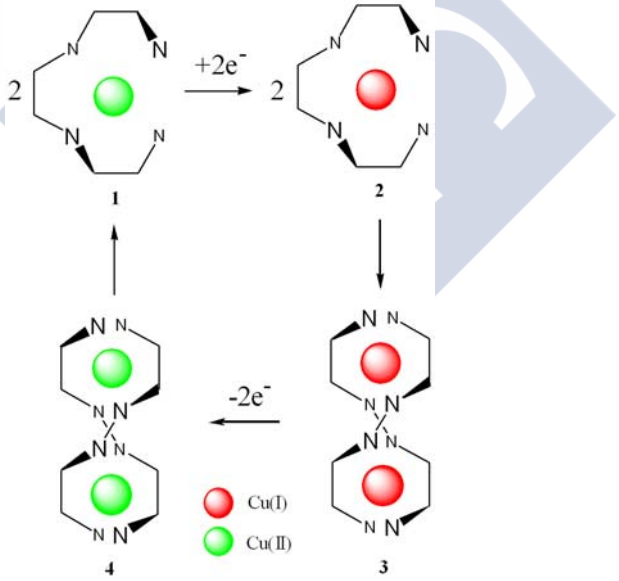


Figura 1.17. Máquina molecular, basada en un sistema Cu(II)/Cu(I), diseñada por Fabrizzi *et al*.[57]

D. Iacopino, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 827; d) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 405; e) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 611; f) L. Fabrizzi, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambarbieri, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 682.

[109] J.-P. Gisselbretcht, M. Gross, J-M. Lehn, J-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. V. Meersche, *Nouv. J. Chim.*, **1984**, *8*, 661.

[110] M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1456.

Muy recientemente, Yamamoto *et al.* han presentado interesantes trabajos[111] en los que helicatos ópticamente activos experimentan movimientos de extensión-contracción reversibles acoplados a un giro después de la liberación y el enlace del Na^+ (figura 1.18).

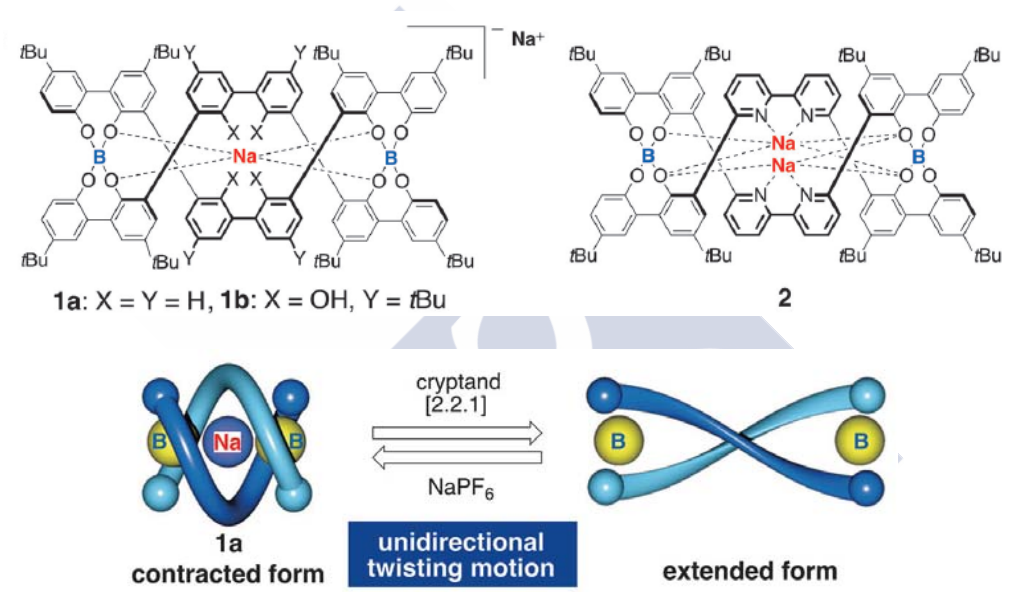


Figura 1.18. Arriba: Estructuras de helicatos con Na^+ incluido; Abajo: Ilustración esquemática del giro unidireccional del helicato 1a tras la liberación y el enlace del ion Na^+.

d.2) Receptores de aniones

Los helicatos supramoleculares no fueron inicialmente diseñados para actuar como sensores de aniones. Sin embargo, en los últimos años, algunos grupos de investigación han publicado trabajos en los que helicatos son capaces de actuar como receptores exo-helicoidales. Así, Rice y colaboradores publicaron estudios de reconocimiento con un helicato triple dinuclear de

[111] a) K. Miwa, Y. Furusho, E. Yashima, Nat. Chem., **2010**, *2*, 444; b) S. Yamamoto, H. Iida, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6849.

cobalto con ligandos amido, que interacciona con los aniones nitrato y perclorato mediante enlaces de hidrógeno.[112] El grupo de Hannon publicó la estructura cristalina del dihelicato $[Cu_2(L^1)_2][PF_6]_2$ en la que se observa la formación de enlaces de hidrógeno de las moléculas de complejo con los iones PF_6^-, mientras que con el anión Cl^- se forman cadenas en las que el anión se intercala entre moléculas de complejo.[113]

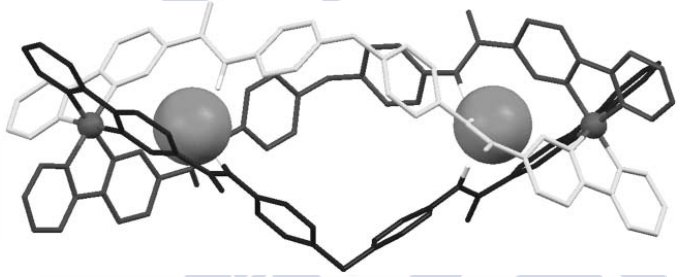


Figura 1.19. Modelización molecular del helicato triple $[Fe_2(L1)_3(Cl)_2]^{2+}$ conteniendo a dos aniones cloruro en su cavidad intrahelicoidal.[116]

Los helicatos también pueden encapsular en su cavidad intrahelicoidal a diferentes aniones, mediante interacciones no covalentes, principalmente por enlace de hidrógeno. Así, el primer ejemplo encontrado del encapsulamiento de aniones dentro de un dihelicato fue publicado por Tasker en 2002. En este trabajo se presentó un dihelicato de Cu(II) en cuya cavidad se acomodaban aniones ClO_4^-, SO_4^- y BF_4^-.[114] Posteriormente, se han publicado más ejemplos tanto por el grupo de Tasker[115] como por otros investigadores (figura 1.19).[116]

[112] a) L. P. Harding, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, C. R. Rice, Z. T. Zeng, *Dalton Trans.*, **2004**, 2396; b) L. P. Harding, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, C. R. Rice, Z. T. Zeng, *Chem. Commun.*, **2004**,654.

[113] A. Lavalette, F. Tuna, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Commun.*, **2003**, 2666.

[114] P. G. Plieger, S. Parsons, A. Parkin, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3928.

[115] a) M. Wenzel, G. B. Jameson, L. A. Ferguson, Q. W. Knapp, R. S. Forgan, F. J. White, S. Parsons, P. A. Tasker, P. G Plieger, *Chem. Commun.*, **2009**, 3606; b) M. Wenzel, S. R. Bruere, Q. W. Knapp, P. A. Tasker, P. G. Plieger, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2936.

[116] S. Goetz, P. E. Kruger, *Dalton Trans.*, **2006**, 1277.

1.3. Factores que participan en los procesos de autoensamblaje

La formación de una determinada arquitectura supramolecular a través del autoensamblaje de sus componentes depende principalmente de:

a) Los efectos derivados de la interacción de los componentes con el medio (moléculas de disolvente, especies iónicas en disolución).

b) Las propiedades enlazantes de los componentes, como son las preferencias coordinativas de los iones metálicos o la información intrínseca existente en las unidades enlazantes de los ligandos.

c) Las propiedades estructurales específicas de los ligandos, como son el tamaño, la flexibilidad o la forma.

d) Las interacciones no covalentes intra e intermoleculares que se produzcan.

En el caso de los helicatos, se han llevado a cabo diversos estudios que analizan como varían las estructuras si se realizan modificaciones en alguno de esos parámetros.[44a,46f,47,56,67,86,117]

Se ha estudiado como la variación en la longitud del espaciador alquílico, entre las dos unidades enlazantes de un ligando orgánico, podría favorecer la formación de un helicato frente a un mesocato. En un principio se pensó que un aumento en el tamaño del separador alifático favorecía la formación del helicato frente al mesocato.[118] Sin embargo, con la obtención de helicatos y un mesocato derivados del mismo ligando, aunque con diferentes iones metálicos, la anterior teoría perdió consistencia.[34k,119]

Otro de los factores a tener en cuenta es el disolvente. Así, Constable y otros autores propusieron que la presencia de un disolvente dador era capaz de romper dihelicatos dinucleares para dar lugar a sus correspondientes monóneros.[5,26,120] Posteriormente, nuestro grupo de investigación rebatió esta teoría con los estudios realizados sobre un

[117] M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, *119*, 1656.

[118] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., **1995**, *34*, 2134; b) M. Albrecht, C. Riether, *Chem. Ber*., **1996**, *129*, 829; c) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 996.

[119] a) J. Xu, T. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2878; b) Z. Zhang, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **2009**, 6931.

[120] S. W. Gaines, G. J. Palenik, R. C. Palenik, *Crys. Struct. Commun*., **1981**, *10*, 673.

dihelicato de Ni(II), que seguía manteniendo la estructura helicoidal al ser recristalizado en diferentes disolventes dadores (piridina, metanol, etc.).[121,122]

La naturaleza del metal también juega un papel determinante en la obtención de diferentes tipos de arquitecturas supramoleculares. En la figura 1.20 se presentan dos complejos metálicos con el mismo ligando: uno mononuclear y el otro dinuclear, ambos recristalizados en un disolvente fuertemente dador como piridina.[121] Estos son dos ejemplos significativos entre muchos otros.

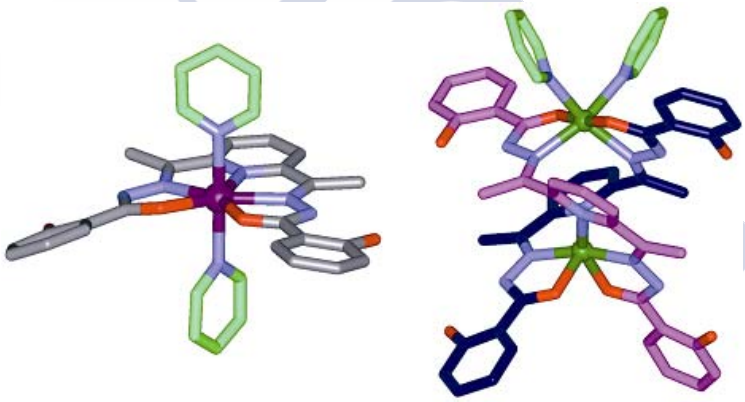


Figura 1.20. Monómero de Co(II) (izqda.) y dihelicato de Ni(II) (dcha.) derivados del mismo ligando tipo base de Schiff hidrazona. El átomo de cobalto y uno de los átomos de níquel están coordinados por dos moléculas piridina.[121]

Lo único que se sabe con certeza es que existen diferentes factores que influyen en la formación de los helicatos, que lo hacen conjuntamente y nunca en la misma medida. Es necesario, por lo tanto, seguir investigando sobre estas estructuras para conocer mejor cuales son las leyes que obedecen los procesos de autoensamblaje supramolecular.

[121] M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2211.

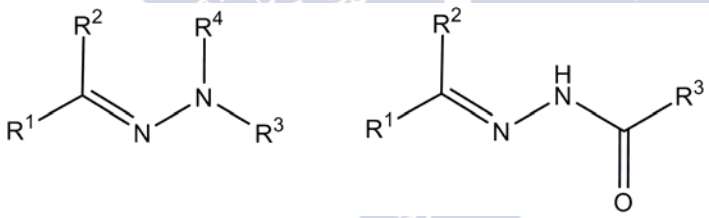
[122] M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 506.

1.4. Ligandos base de Schiff hidrazona y tiosemicarbazona en Química Supramolecular

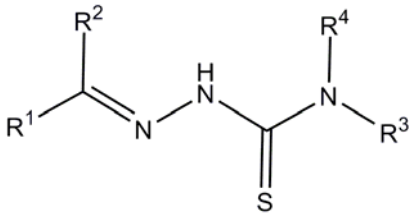
1.4.1. Características generales

Las hidrazonas y las tiosemicarbazonas son ligandos de enorme interés debido a su gran versatilidad como sistemas dadores y a la variedad de especies químicas que forman.[123,124] Estas características dependen, en gran medida, de su diversidad estructural que viene determinada por los grupos sustituyentes R en los compuestos de partida (esquemas 1.1 y 1.2).

Estos ligandos se sintetizan mediante una reacción de condensación entre una hidrazida o una tiosemicarbazida y un compuesto carbonílico (aldehído o cetona) dando lugar a lo que se denominan bases de Schiff hidrazona o tiosemicarbazona, respectivamente (esquemas 1.1 y 1.2).



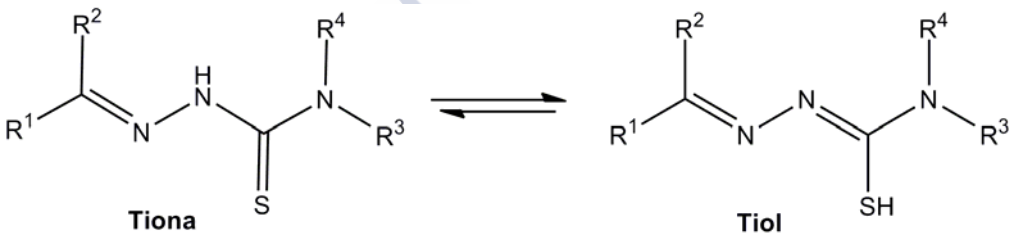
Esquema 1.1. Representación general de una base de Schiff hidrazona (izqda.). La introducción de un grupo R tipo carbonilo genera hidrazonas más versátiles en Química Supramolecular (dcha.).



Esquema 1.2. Representación general de una base de Schiff tiosemicarbazona.

[123] L. N. Dawe, L. K. Thompson, *Dalton Trans.*, **2008**, 3610.
[124] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 197 y referencias citadas.

En disolución, las tiosemicarbazonas establecen un equilibrio tautomérico tiol-tiona que depende del pH del medio, aunque en estado sólido, la forma más estable es la forma tiona[125-127] (esquema 1.3), existiendo en ambos casos una deslocalización de carga a través de la estructura.



Esquema 1.3. Equilibrio tautomérico de las tiosemicarbazonas en disolución.

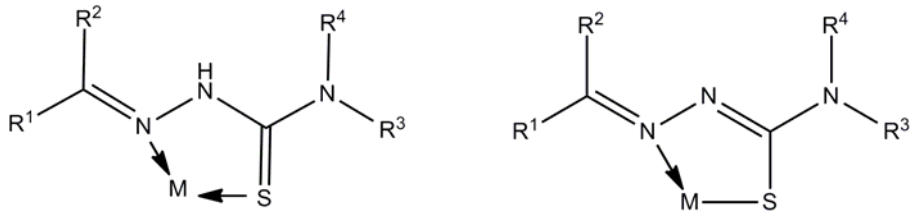
1.4.2. Posibilidades de coordinación

Las hidrazonas que contienen un grupo carbonilo (esquema 1.1 dcha.) pueden actuar como ligandos neutros o aniónicos, generando complejos catiónicos o neutros. Las tiosemicarbazonas pueden actuar también como ligandos neutros coordinándose al metal a través de su forma tiona o como ligandos aniónicos coordinándose a través de la forma tiolato (esquema 1.3), obteniéndose así complejos catiónicos o neutros. En algunos complejos de cobalto(III) y cobre(II) se llegó a aislar una mezcla de ambas formas tautoméricas,[128] relacionándose este hecho con un proceso de oxidación de los iones metálicos a partir del estado di- y monovalente, respectivamente.

En la mayoría de los complejos metálicos la coordinación de los ligandos hidrazona y tiosemicarbazona se produce a través del átomo de oxígeno (para las hidrazonas) o azufre (para las tiosemicarbazonas) y del nitrógeno imínico o azometínico, dando lugar a la formación de un anillo

[125] H. Beraldo, A. M. Barreto, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, N. L. Speziali, C. B. Pinheiro, G. Chapuis, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *645*, 213 y referencias citadas.
[126] S. Shanmuga, S. Raj, H-K Fun, X. Zhang, Y.-P. Tian, F.-X. Xie, J. Ma, *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, *C56*, 1238.
[127] D. B. Lovejoy, D. R. Richardson, P. V. Bernhardt, *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, *C56*, 341.
[128] a) A. V. Ablov, R. A. Stukan, K. I. Turta, N. V. Gerbeleu, C. V. Dyatlova, N. A. Barba, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1977**, *19*, 109; b) S. B. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *63*, 127; c) D. X. West, J. K. Swearingen, T. J. Romack, I. S. Billeh, J. P. Jasinski, Y. Li, R. J. Staples, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *570*, 129.

quelato de cinco miembros muy estable termodinámicamente (esquema 1.4). En el caso de introducir sustituyentes en el átomo de azufre de las tiosemicarbazonas, la coordinación podría producirse a través de los átomos de nitrógeno hidrazídico[129] o tioamídico,[130] aunque este comportamiento es menos habitual.



Esquema 1.4. Coordinación más habitual de los ligandos tiosemicarbazona al ión metálico.

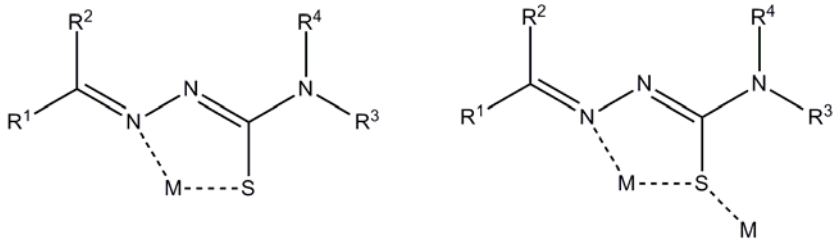
La presencia de varios átomos dadores en la cadena hidrazona y tiosemicarbazona aumenta sus posibilidades coordinativas, encontrándose ejemplos en los que existe interacción con más de un centro metálico.123 Además, la denticidad de los ligandos tiosemicarbazona puede aumentar con la existencia de átomos dadores adicionales en los grupos sustituyentes R. De este modo, en función del precursor carbonílico, podremos obtener ligandos *mono* o *bis*hidrazona y *mono* o *bis*tiosemicarbazona que se pueden comportar como tridentados,[131] tetradentados,[132] pentadentados,[133] etc.

[129] J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda-Varela, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1109.

[130] a) N. V. Gerbeleu, M. D. Revenko, V. M. Leovats, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 1009; b) V. M. Leovac, V. I. Cesljevic, *Trans. Met. Chem.*, **1987**, *12*, 504; c) G. A. Bogadnovic, A. Spasojeric-de Biré, B. V. Prelesnik, V. M. Leovac, *Acta Cryst.*, **1998**, *C54*, 766.

[131] a) D. X. West, C. E. Ooms, J. S. Saleda, H. Gebremedhin, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1994**, *19*, 554; b) K. A. Ketcham, I. Garcia, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 859; c) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 1911.

[132] a) G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 841; b) S. B. Jiménez-Pulido, F. M. Linares-Ordóñez, M. N. Moreno-Carretero, M. Quirós-Olozábal, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 1096 y referencias citadas.



Esquema 1.5. Modos de coordinación más habituales de los ligandos tiosemicarbazona aniónicos en Química Supramolecular.

Considerando lo expuesto anteriormente, dentro del comportamiento coordinativo de las tiosemicarbazonas podrían darse diversas situaciones que dependerán de las características del ión metálico, de sus preferencias por determinadas geometrías de coordinación, de los átomos dadores empleados en la coordinación, de la habilidad de los átomos de azufre para establecer puentes entre metales, entre otros. En el esquema 1.5 se representan las dos posibilidades coordinativas más habituales para complejos tiosemicarbazona en los que el ligando se comporta como aniónico, coordinándose al centro metálico en su forma tiolato.

1.4.3. Helicatos derivados de hidrazonas y tiosemicarbazonas

Tradicionalmente, los helicatos se han venido obteniendo utilizando ligandos neutros con grupos dadores de nitrógeno u oxígeno, de modo que los complejos metálicos formados resultaron ser especies cargadas positivamente.[23,26,134,135] Considerando la presencia de grupos NH desprotonables en los ligandos base de Schiff tiosemicarbazona y en algunas

[133] a) C. A. Brown, W. Kaminsky, K. A. Claborn, K. I. Goldberg, D. X. West, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, *13*, 10; b) M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3337 y referencias citadas.

[134] A. Von Zelewsky, O. Mamula, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 219.

[135] a) J. Fielden, D.-L. Long, C. Evans, L. Cronin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3930; b) T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, S. J. A. Pope, D. Sykes, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2007**, 1006; c) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2006**, 4996.

hidrazonas, éstos podrían ser empleados para generar complejos neutros con estructuras helicoidales que incorporen en el sistema dador átomos de azufre (en el caso de las tiosemicarbazonas)[49,132a,136-139] o átomos de oxígeno (en las hidrazonas).[121,122]

En los últimos años se ha comenzado a estudiar el carácter supramolecular que presentan algunos complejos derivados de hidrazona y tiosemicarbazona y cuáles son los factores que influyen en la obtención de estos compuestos.

Como resultado de estos estudios Albrecht y colaboradores han presentado helicatos heterodinucleares con hidrazonas tridentadas unidas a una unidad catecol bidentada (figura 1.21).[140]

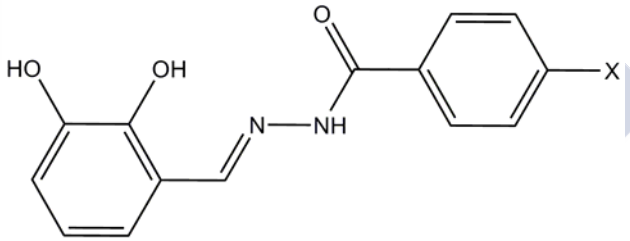


Figura 1.21. Ligandos hidrazona (X=H, Br) utilizados en la síntesis de helicatos heterodinucleares de lantano y aluminio.

Wu y colaboradores han utilizado *bis*hidrazonas (figura 1.22) como precursores adecuados para la preparación de dihelicatos de doble hebra con iones Co(II).[141]

[136] a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. L. Llamas-Saiz, *Chem. Commun.*, **2000**, 795; b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, I. M. Rivas, A. R. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., **2000**, 4174.

[137] A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *210*, 11.

[138] T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, R. W. Harrington, W. Clegg, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2777.

[139] a) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, R. Pedrido, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 465; b) A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. Fondo, M. Vázquez, M. R. Bermejo, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2561.

[140] M. Albrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 2198.

[141] D. Y. Wu, G.-H. Wu, W. Huang, C.-Y. Duan, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 947.

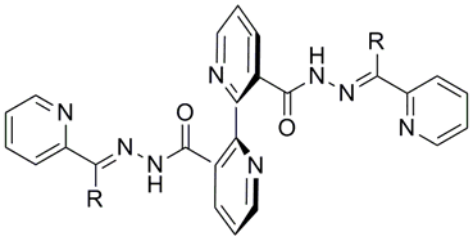
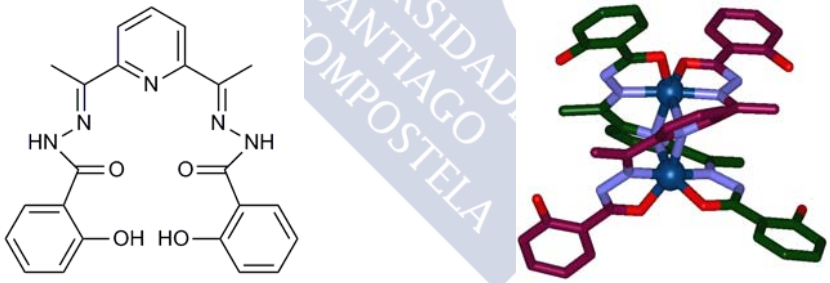


Figura 1.22. Ligandos *bis*hidrazona (R= H, -CH_3, piridil) utilizados en la síntesis de dihelicatos de cobalto(II).

Nuestro grupo de investigación ha alcanzado un notable éxito en la utilización de un ligando *bis*hidrazona pentadentado derivado de 2,6-diacetilpiridina (figura 1.23) en la preparación de dihelicatos supramoleculares.[121,122,142]



(a) (b)

Figura 1.23. (a) Estructura del ligando bishidrazona H_4daps, precursor de dihelicatos con los iones metálicos Ni(II), Cu(II) y Zn(II); (b) Helicato dinuclear $[Ni_2(H_2daps)_2]\cdot 2CH_2Cl_2$.

Los estudios estructurales llevados a cabo permitieron racionalizar la influencia de algunos factores en el proceso de autoensamblaje de las especies formadas, como por ejemplo: el metal utilizado, el método de

[142] a) M. Fondo, A. Sousa, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. L. Hoyos, M. Helliwell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 703; b) M. R. Bermejo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Vázquez, L. Sorace, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1753; c) R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2006**, 5304.

síntesis o el disolvente empleado. Así, se ha comprobado como los metales manganeso, cobalto y cadmio dan lugar a compuestos mononucleares con este tipo de ligando, mientras que níquel, cobre y cinc generan helicatos dinucleares (ver figura 1.20).

Sin embargo, los resultados más destacados obtenidos hasta el momento por nuestro grupo de investigación en el campo del autoensamblaje supramolecular fueron obtenidos a partir de ligandos tiosemicarbazona. Previamente, aparecen en la bibliografía cuatro complejos dímeros de Zn(II) con estructura *bis*helicoidal a partir de ligandos *bis*tiosemicarbazona pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina. Estos complejos se diferencian en las distintas geometrías de coordinación en torno a los dos centros metálicos, obteniéndose los isómeros estructurales [6+6] con geometría de coordinación octaédrica,[137] dos isómeros [6+4] con geometrías octaédrica y tetraédrica,[48,137] y un isómero [4+4] con geometría tetraédrica.[132a]

A partir de ligandos *bis*tiosemicarbazona, Dilworth *et al* lograron obtener complejos dinucleares *bis*helicoidales catiónicos de Cu(I) en los cuales los ligandos neutros se coordinaban a los iones metálicos, alcanzándose entornos de coordinación tetraédricos (figura 1.24).[143]

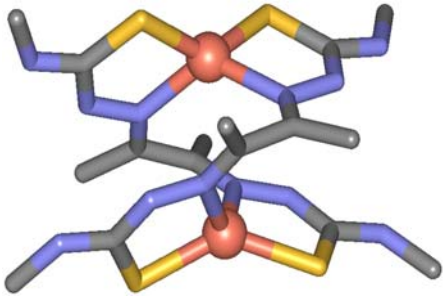


Figura 1.24. Complejo dinuclear bishelicoidal de Cu(II) obtenido por Dilworth *et al*.143

[143] a) A. R. Cowley. J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labisbal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5270; b) L. Alsop, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. Peach, J. T. Rider, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 2770.

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha estudiado la química de coordinación de ligandos *bis*tiosemicarbazona pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina (figura 1.25) con diferentes sustituyentes en la rama tiosemicarbazona,[50,51,82,83,144-146] empleando como método de obtención la síntesis electroquímica. Uno de los objetivos principales ha sido analizar aquellos factores que determinan la obtención de estructuras helicoidales en los complejos metálicos obtenidos, así como su nuclearidad. Otro de los objetivos era realizar una comparación de su comportamiento coordinativo con el estudiado con anterioridad para complejos derivados de hidrazonas.[55b,121,122]

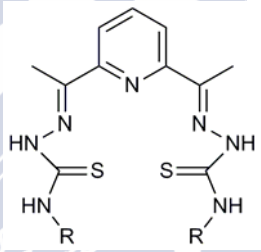


Figura 1.25. Estructura de los ligandos *bis*tiosemicarbazonas pentadentados derivados del espaciador 2,6-diacetilpiridina.

Los estudios estructurales realizados sobre complejos neutros de metales de transición y postransicionales parecen indicar que la naturaleza del ión metálico juega un papel fundamental a la hora de obtener especies monómeras o *bis*helicoidales con estos ligandos pentadentados.

De estos estudios hemos podido concluir que los iones metálicos Mn(II), Sn(II) y Pb(II) dan lugar a complejos monómeros neutros (figura 1.26) con los ligandos tiosemicarbazona metil o etil substituídos50,[51,145,146] en su forma dianiónica. Además, la obtención del complejo iónico $[Mn(H_2L)^{Et}(H_2O)_2](CH_3CO_2)_2$ pone de manifiesto que el grado de desprotonación del ligando no afecta a la estructura de los complejos formados.[146]

[144] R. M. Pedrido. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.

[145] M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 4.

[146] R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

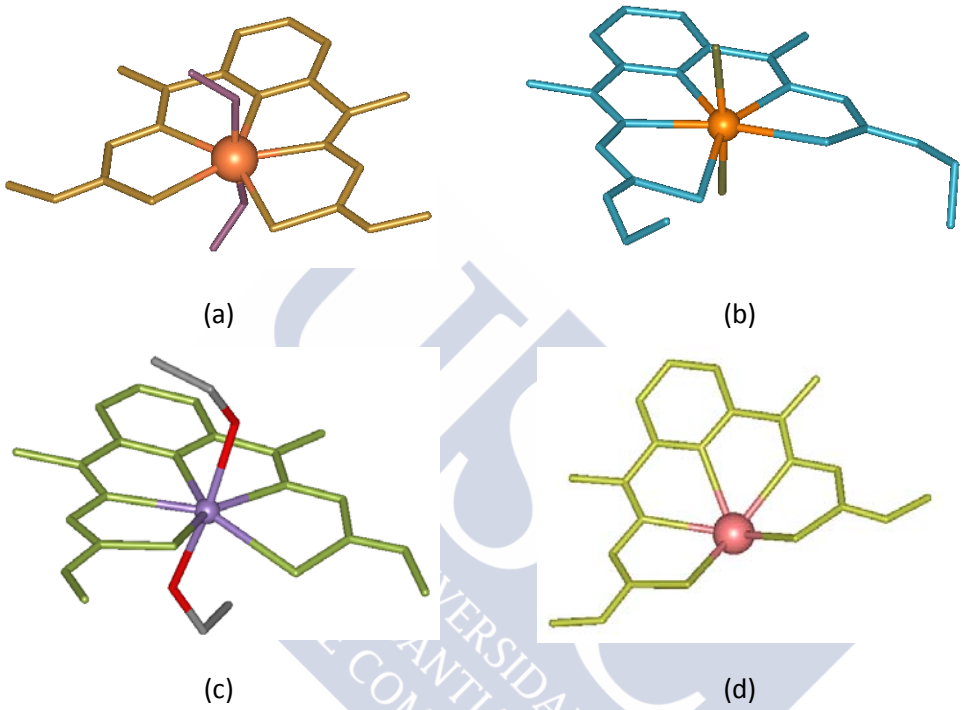
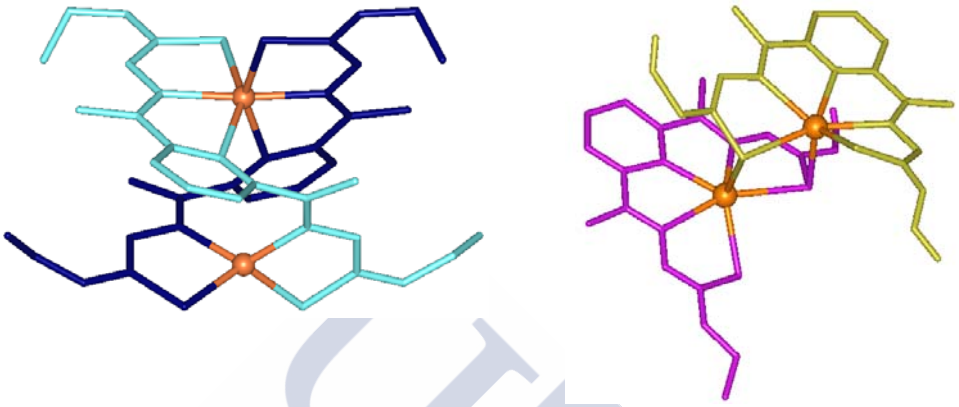


Figura 1.26. Estructuras de los complejos monómeros (a) $[Mn(L)(EtOH)_2]$,50 (b) $[Mn(L)(H_2O)_2](CH_3CO_2)_2$,[146,14] (c) $[Sn(L)(CH_3OH)_2]\cdot CH_3OH$145 y (d) [Pb(L)]50 con ligandos tiosemicarbazona pentadentados.

Sin embargo, se encontró que otros metales divalentes como Zn(II) y Cd(II) forman especies diméricas con diferente estructura. Los complejos dímeros *bis*helicoidales de Zn(II) poseen diferentes índices y geometrías de coordinación para cada centro metálico, obteniéndose dihelicatos [6+4] a partir de los ligandos con sustituyentes metilo[51] y etilo[82] (figura 1.27a) y un dihelicato [5+5] derivado del ligando dimetil substituído.[50] En cambio, el complejo de cadmio derivado del ligando etil substituido posee una estructura dimérica [6+6] tipo *caja*,[146] debido a que los átomos de azufre se comportan como puente entre los dos iones metálicos (figura 1.27b). La gran diferencia entre ambas estructuras podría deberse al diferente tamaño que presentan ambos iones metálicos. Cabe destacar que el átomo de nitrógeno del espaciador piridínico se coordina a los centros metálicos en todos los complejos derivados de metales divalentes.



(a) (b)

Figura 1.27. Estructuras del complejo bishelicoidal (a) [6+4] $[Zn_2(L)_2]$[82] y del complejo tipo caja (b) [6+6] $[Cd_2(L)_2](DMSO)$ con el mismo ligando tiosemicarbazona pentadentado.[145]

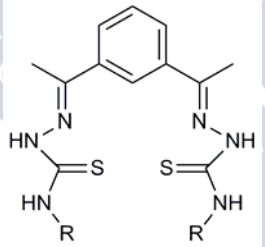


Figura 1.28. Estructura de los ligandos *bis*tiosemicarbazonas tetratadentados derivados del espaciador 1,3-diacetilbenceno.

Con estos resultados, nuestro grupo de investigación decidió analizar el comportamiento de estos ligandos *bis*tiosemicarbazona al eliminarles el átomo dador del espaciador. La ausencia de ese átomo de nitrógeno piridínico en el espaciador y, por lo tanto, la disminución de la denticidad de los ligandos, podría tener alguna influencia en la naturaleza de los complejos formados. Así, se encontró que estos ligandos *bis*tiosemicarbazona tetradentados (figura 1.28) conducen a la formación de complejos dinucleares con todos los metales divalentes estudiados, a diferencia de lo que ocurría con los pentadentados. Los complejos obtenidos presentan de forma mayoritaria una estructura tipo mesocato o caja y sólo en el caso de

iones metálicos voluminosos, como Cd^{2+} tienen una estructura de dihelicato (figura 1. 29).[147]

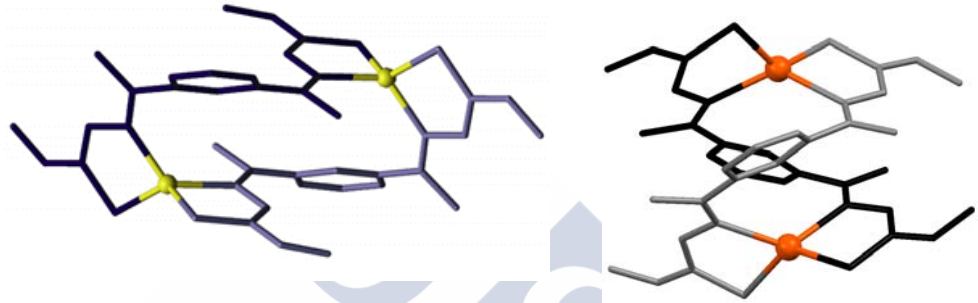


Figura 1.29. Estructuras del complejo mesocato $[Zn_2(L)_2]$ (a) y del complejo dihelicato $[Cd_2(L)_2]$ (b) con el mismo ligando tiosemicarbazona tetradentado.

También hemos analizado en estos sistemas las interacciones débiles tipo enlace de hidrógeno y π-stacking para lograr agregados de mayor orden mediante autoensamblaje jerárquico. Esta metodología usa unidades supramoleculares discretas, como helicatos o mesocatos, que son luego usadas como eslabones en una segunda interacción para lograr entidades de orden mayor. Se ha encontrado que un adecuado diseño de la hebra orgánica, que tenga en cuenta las propiedades del sustituyente de la tiosemicarbazona, puede dar lugar a metaloestructuras extendidas del tipo "rejilla". A partir de un mesocato de Co(II) y un ligando metoxi-sustituido se ha obtenido una "grid-of-mesocates" (figura 1.30)[148], mientras que a partir de un helicato de Cd(II) con un ligando alquil-sustituido se ha conseguido una "grid-of-helicates", con la ayuda de moléculas dadoras de disolvente que actúan como pegamento supramolecular (figura 1.31). [149]

[147] M. Martínez-Calvo, M. J. Romero, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13395.

[148] M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 9633.

[149] M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *CrystEngComm*, **2012**, 14.

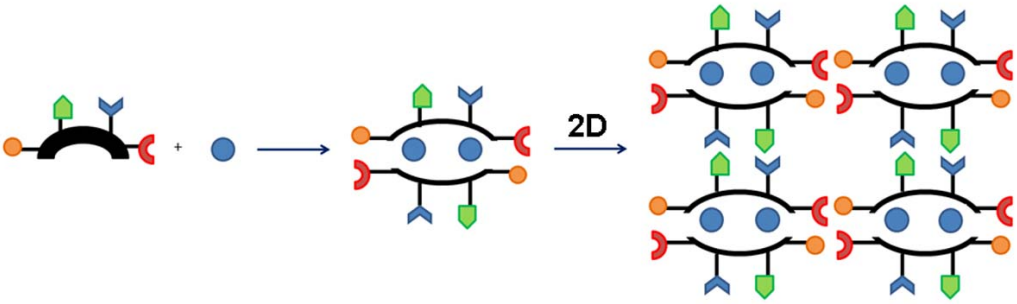


Figura 1.30. Autoensambaje jerárquico de una **"**grid-of-mesocates" a partir de un mesocato de Co(II).

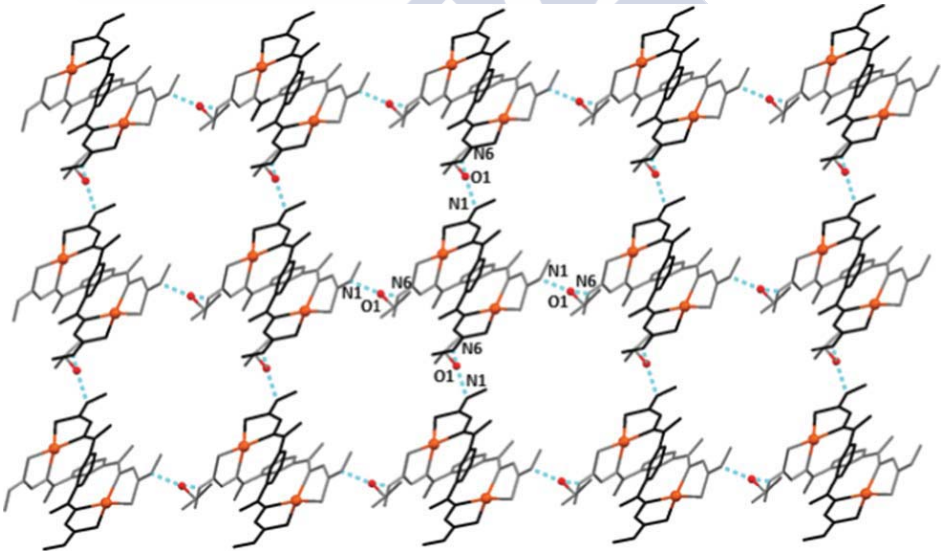
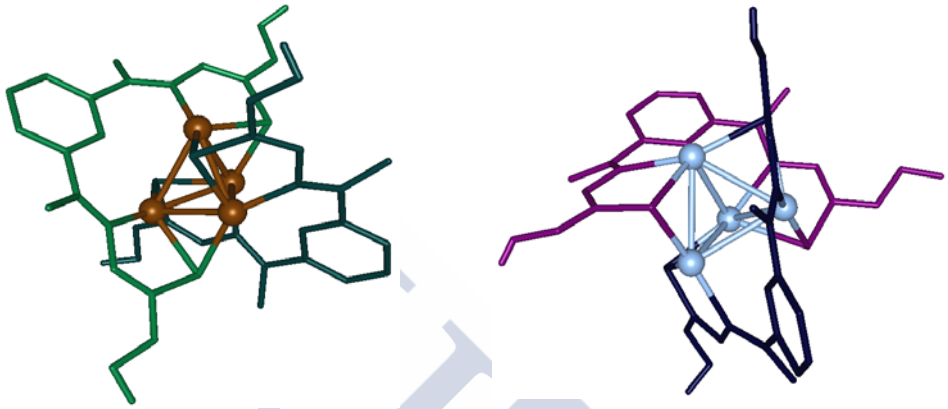


Figura 1.31. "Grid-of-helicates" a partir de dihelicatos de Cd(II) y moléculas de disolvente (en color rojo).

Estos ligandos *bis*tiosemicarbazona pentadentados y tetradentados resultaron ser precursores adecuados de helicatos clúster tetranucleares[82] (figura 1.32) con los iones metálicos monovalentes Cu(I) y Ag(I). La presencia o ausencia del átomo de nitrógeno piridínico del espaciador no afecta a la naturaleza de estos compuestos, sólo a la microarquitectura de los mismos.



(a) (b)

Figura 1.32. Estructuras de los complejos helicatos clúster (a) $[Cu_4(L)_2]\cdot 4CH_3CN$ y (b) $[Ag_4(L)_2]\cdot 4DMSO$.82

Con el ligando tetradentado metilsustituido se ha podido preparar un helicato clúster de Cu(I) de mayor nuclearidad, concretamente hexanuclear (figura 1.33).[150]

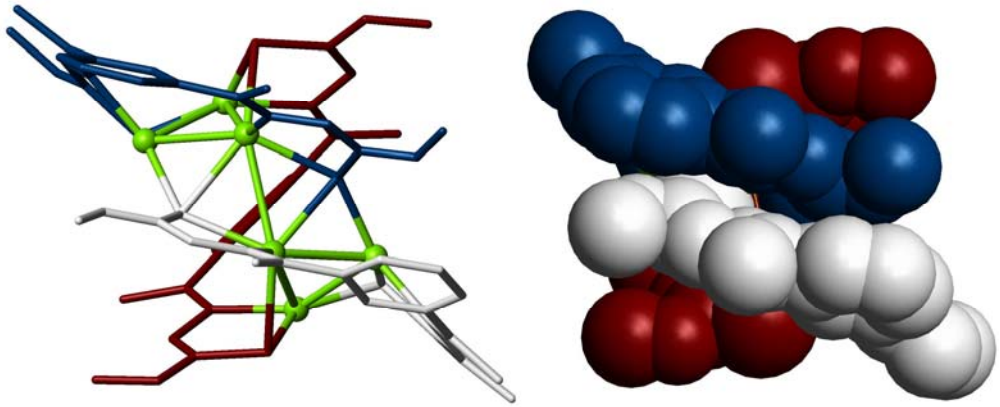


Figura 1.33. Representaciones del complejo helicato clúster hexanuclear $[Cu_6(L)_3]\cdot 2CH_3CN$. En blanco, rojo y azul se representan las tres hebras de ligando.

[150] M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, L. Casella, L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14175.

De todos estos estudios se puede concluir que el tamaño del ión metálico, el estado de oxidación y sus preferencias en el índice y geometría de coordinación influyen en la disposición que adopta el ligando al coordinarse y en el comportamiento puente de los átomos de azufre, formándose complejos metálicos de diferente estructura y nuclearidad. Además, la presencia de un átomo de nitrógeno en el espaciador, el número de ramas tiosemicarbazona en el ligando o la denticidad del mismo son factores que no sólo determinan la formación de los compuestos, sino que condicionan su estructura interna.

1.4.4. Aplicaciones de las hidrazonas y las tiosemicarbazonas

La química de las tiosemicarbazonas y de las hidrazonas despertó gran interés no sólo por su versatilidad como ligandos,123[,124,151,152] sino también por sus propiedades estructurales y biológicas,[153,154] destacando la actividad antitumoral, antibiótica, antifungicida y antivírica.[155-159]

Con los ligandos tiosemicarbazona se han realizado más estudios farmacológicos. Algunos de estos demostraron que la introducción de sustituyentes en la posición 4-N de ligandos tiosemicarbazona o *bis*(tiosemicarbazona)[160] tiene una gran influencia en su actividad biológica,[161]

[151] D. X. West, S. B. Padhye, P. B. Sonawane, *Struct. Bonding* (Berlin) **1991**, *76*, 1.

[152] a) M. W. Drover, S. S. Tandon, M. U. Anwar, K. V. Shuvaev, L. N. Dawe, J. L. Collins, L. K. Thompson, *Polyhedron*, 2014, 68, 94; b) M. U. Anwar, K. V. Shuvaev, L. N. Dawe, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 12141.

[153] B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. R. Pickens, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *46*, L59.

[154] V. P. Singh, A. Katiyar, S. Singh, *Biometals*, **2008**, 21, 501.

[155] D. X. West, A. E. Liberta, S. B. Padhye, R. C. Chitake, P. B. Sonawane, A. S. Kumbhar, R. G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 49.

[156] A. Bachi, A. Bonardi, M. Carcelli, P. Mazza, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, C. Solinas, F. Zanni, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, *69*, 101.

[157] M. Carcelli, P. Mazza, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zanni, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *57*, 43 y referencias citadas.

[158] R. Todeschini, A. L. P. De Miranda, K. C. M. Da Silva, S. C. Parrini, E. J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.*, **1998**, *33*, 189.

[159] C. Chen, N. K. Dolla, G. Casadei, J. B. Bremner, K. Lewis, M. J. Kelso, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2014**, *24*, 595.

[160] a) M. C. Rodríguez-Argüelles, M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *58*, 157; b) A. I. Matesanz, J. M. Pérez, P. Navarro, J. M. Moreno, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, *76*, 29.

aunque aún no se ha podido establecer completamente la relación entre actividad biológica y estructura.[162] Algunos de los complejos de metales de transición derivados de tiosemicarbazona son considerados potentes agentes farmacológicos, presentando una mayor actividad que los ligandos de partida.[163,164] Durante los últimos años se están realizando estudios para determinar el papel que juegan estos complejos cuando interaccionan con el ADN. Estos estudios sugieren que los complejos tiosemicarbazona bloquean la biosíntesis del ADN,[164-167] mientras que otros indican que estos compuestos se comportan como agentes intercalantes.[168] Además, se encontró que algunos complejos tiosemicarbazona poseen propiedades fluorescentes, lo que permitió estudiar su distribución celular.[169]

La actividad antineoplástica de las tiosemicarbazonas e hidrazonas se ha venido estudiando desde la década de 1950,[170] cuando se encontró que

[161] a) P. J. Sadler, *Ann. NY Acad. Sci*., **1965**, *130*, 71; b) G. M. Abu El-Reasch, M. A. Khattab, U. I. El-Ayaan, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1992**, *22*, 1417.

[162] a) I. H. Hall, K. G. Rajendran, D. X. West, A. E. Liberta, *Anticancer Drugs*, **1993**, *4*, 231; b) D. X. West, A. E. Liberta, K. G. Rajendran, I. H. Hall, *Anticancer Drugs*, **1993**, *4*, 241; c) I. H. Hall, M. C. Miller, D. X. West, *Metal-Based Drugs*, **1997**, *4*, 89.

[163] S. N. Pandeya, D. Siram, G. Nath, E. DeClercq, *Eur. J. Pharm. Sci*., **1999**, *9*, 25 y referencias citadas.

[164] a) A. G. Quiroga, C. Navarro Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 119 y referencias citadas; b) H. Beraldo, D. Gambino, *Mini Rev. Med. Chem.*, **2004**, *4*, 31.

[165] J. Easmon, G. Purstinger, G. Heinisch, T. Roth, H.H. Fiebig, W. Holzer, W. Jager, M. Jenny, J. Hoffmann, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 2164.

[166] a) M. B. Ferrari, G. G. Fava, E. Leporati, G. Pelosi, R. Rossi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, *70*, 145; b) M. C. Miller, C. N. Stineman, J. R. Vance, D. X. West, I. H. Hall, *Anticancer Res.*, **1998**, *18*, 4131; c) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, W. A. Denny, G. J. Finlay, J. D. Ranford, *J. Inorg. Biochem*., **1998**, *70*, 175; d) D. K. Saha, S. Padhye, S. Padhye, *Met. Based Drugs*, **2001**, *8*, 73; e) H. Zhang, R. Thomas, D. Oupicky, F. Peng, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, *13*, 47.

[167] a) A. Papageorgiou, Z. Iakovidou, D. Mourelatos, E. Mioglou, L. Boutis, A. Kotsis, D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, D. X. West, M. A. Demetzis, *Anticancer Res.*, **1997**, *17*, 247; b) D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, V. Varagi, A. Papageorgiou, D. Mourelatos, E. Mioglou, Z. Iakovidou, A. Kotsis, *Chemotherapy*, **1998**, *44*, 421; c) A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 1399; d) D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *78*, 347; e) D. Kovala-Demertzi, A. Boccarelli, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *Chemotherapy*, **2007**, *53*, 148; f) J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, M. L. Pérez-Parallé, A. Sánchez, A. Sánchez-González, J. Sordo, A. Touceda, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 33.

[168] G. Nocentini, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **1996**, *22*, 89.

[169] A. R. Cowley, J. Davis, J. D. Dilworth, P. S. Donnelly, R. Dobson, A. Nightingale, J. M. Peach, B. Shore, D. Kerr, L. Seymour, *Chem. Commun.*, **2005**, 845.

[170] R. W. Brockman, J. R. Thomson, M. J. Bell, H. E. Skipper, *Cancer Res*., **1956**, *16*, 167.

algunos compuestos de esta clase presentaban actividad antileucémica. En la actualidad se siguen estudiando estos ligandos y sus complejos metálicos como posibles agentes antitumorales frente a diferentes líneas celulares.[171-173]

Algunas tiosemicarbazonas fueron empleadas contra diversas bacterias, tales como la bacteria responsable de la lepra[151,174] y otras bacterias daniñas para el ser humano,[175] obteniéndose una mayor efectividad contra las Gram positivas.[176,177] Otros ligandos y complejos se mostraron eficaces frente a los protozoos parásitos causantes de enfermedades como la malaria,[178] la enfermedad del sueño[179] o la disentería amoébica.[180] Los derivados de isatintiosemicarbazona son efectivos frente a algunos retrovirus,[181] adenovirus de la viruela[182] y otros virus,151'[183] mientras que las

[171] a) Y. Yu, D. S. Kalinowski, Z. Kovacevic, A. R. Siafakas, P. J. Jansson, C. Stefani, D.B. Lovejoy, P. C. Sharpe, P. V. Bernhardt, D. R. Richardson, J. Med. Chem. 2009, 52, 5271; b) Y. Yu, Y. Suryo Rahmanto, D. R Richardson, British Journal of Pharmacology, 2012, **165,** 148.

[172] C. M. Nutting, C. M. L. van Herpen, A. B. Miah, S. A. Bhide, J. P. Machiels, J. Buter, C. Kelly, D. de Raucourt, K. J. Harrington, *Ann.Oncol.*, **2009**, 20, 1275.

[173] S. Song, T. Christova, S. Perusini, et al. *Cancer Res*, **2011**, 71, 7628.

[174] a) N. E. Morrison, F. M. Collins, *Int. J. Lepr. Other Mycobact. Dis.*, **1981**, *49*, 180; b) F. M. Collins, D. L. Klayman, N. E. Morrison, *J. Gen. Microbiol.*, **1982**, *128*, 1349; c) C. C. Shepard, D. L. Klayman, J. P. Scovill, N. E. Morrison, *Int. J. Lepr. Other Mycobact. Dis.*, **1984**, *52*, 7.

[175] a) G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2601; b) N. C. Kasuga, K. Sekino, C. Koumo, N. Shimada, M. Ishikawa, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *84*, 55; c) N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokohama, S. Nakano, N. Shimada, C. Kouma, K. J. Nomiya, *Inorg. Biochem.*, **2003**, *96*, 298.

[176] a) K. S. Kumar, S. K. Singh, S. N. Pandeya, *Bol. Chi. Farm.*, **2001**, *140*, 238; b) S. A. Khan, P. Kumar, R. Joshi, P. F. Iqbal, K. Saleem, *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, *43*, 2029 y referencias citadas.

[177] a) D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.*, **1983**, *26*, 35; b) D. L. Klayman, A. J. Lin, J. M. Hoch, J. P. Scovill, C. Lambros, A. S. Dobek, *J. Pharm. Sciences*, **1984**, *73*, 1763.

[178] a) J. P. Scovill, D. L. Klayman, C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, *J. Med. Chem.*, **1984**, *27*, 87; b) C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, J. P. Scovill, D. L. Klayman, D. E. Davidson, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1982**, *22*, 981; c) A. Walcourt, M. Loyevsky, D. B. Lovejoy, V. R. Gordeuk, D. R. Richardson, *Internacional J. Biochem. & Cell Biol.*, **2004**, *36*, 401; d) D. C. Greenbaum, Z. Mackey, E. Hansell, P. Doyle, J. Gut, C. R. Caffrey, J. Lehrman, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, K. Chibale, *J. Med. Chem.*, **2004**, *47*, 3212.

[179] a) G. Aguirre, L. Boiani, H. Cerecetto, M. Fernández, M. González, A. Denicola, L. Otero, D. Gambino, C. Rigol, C. Olea-Azar, M. Faundez, *Bioorganic & Med. Chem.*, **2004**, *12*, 4885; b) N. Fujii, J. P. Mallari, E. J. Hansell, Z. Mackey, P. Doyle, Y. M. Zhou, J. Gut, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, R. K. Guy, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2005**, *15*, 121.

[180] a) N. B. Shailendra, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2003**, *13*, 689; b) N. Bharti, F. Athar, M. R. Maurya, A. Azam, *Bioorganic & Med. Chem.*, **2004**, *12*, 4679; c) S. Sharma, F. Athar, M. R. Maurya, F. Naqvi, A. Azam, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, *40*, 557 y referencias citadas.

[181] a) Y. Teizt, D. Ronen, A. Vansover, T. Stematsky, J. L. Riggs, *Antiviral Res.*, **1994**, *24*, 305; b) T. R. Bal, B. Anand, P. Yogeeswari, D. Sriram, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2005**, *15*, 4451.

derivadas de 2-acetilpiridina demostraron ser activas contra el virus del herpes.[184]

1.5. Los ligandos tiourea y derivados como receptores de aniones

El diseño de *receptores* moleculares capaces de interaccionar selectivamente con aniones y al mismo tiempo de actuar como *sensores* indicando al operador cuando tiene lugar el proceso de reconocimiento, mediante modificaciones en sus espectros electrónicos de absorción o de emisión, ha despertado un gran interés en los últimos años.[185-190] Los receptores neutros, generalmente interaccionan con los aniones mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno, por lo que deben estar convenientemente funcionalizados con grupos dadores de enlaces de hidrógeno en posiciones adecuadas para que se produzca el reconocimiento. Los estudios de estas interacciones con aniones deben ser llevados a cabo en disolventes apróticos como $CHCl_3$, CH_3CN o DMSO, para evitar interferencias. Los sistemas más utilizados para la formación de complejos con aniones, mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno a través de los grupos NH, son aquellos derivados de urea/tiourea.[186-188,189b]

[182] a) M. C. Pirrung, S. V. Pansare, K. D. Sarma, K. A. Keith, E. R. Kern, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, 3045; b) D. C. Quenelle, K. A. Keith, E. R. Kern, *Antiviral Res.*, **2006**, *71*, 24 y referencias citadas.

[183] a) C. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1981**, *19*, 682; b) A. Tang, E. J. Lien, M. M. Lai, *J. Med. Chem.*, **1985**, *28*, 1103.

[184] a) C. Jr. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antiviral Res.*, **1986**, *6*, 197; b) P. Genova, T. Varadinova, A. I. Matesanz, D. Marinova, P. Souza, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2004**, *197*, 107; c) D. Kovala-Demertzi, T. Varadinova, P. Genova, P. Souza, M. A. Demertzis, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2007**, 56165.

[185] K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.*, **2005,** *38*, 671.

[186] V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Lichelli, F. Sancenón, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1451.

[187] a) C. Caltagione, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 520; b) P. A. Gale, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 465.

[188] T. Gunnlaugsson, M. Glyun, G. M. Tocci, P. E. Kruger, F. M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3094.

[189] a) M. Vázquez-López, M. R. Bermejo, M. E. Vázquez, A. Taglietti, G. Zaragoza, R. Pedrido, M. Martínez-Calvo, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 357; b) M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

[190] a) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 486; b) P. A. Gale, R. Quesada, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3219.

La importancia de capturar aniones reside, en parte, en su implicación en numerosos e importantes procesos celulares. Los aniones son fundamentales para el mantenimiento de la vida. De hecho, el reconocimiento, el transporte o la transformación de aniones están involucrados en muchas de las operaciones bioquímicas conocidas. Son esenciales en la formación de la mayoría de las interacciones enzima-sustrato y en complejos enzima-cofactor, así como en la interacción entre las proteínas y el ARN o el ADN. El ATP, la fosfocreatina y otros derivados fosfato-aniónicos de alto contenido energético son la moneda de energía para una serie de transformaciones enzimáticas como, por ejemplo, el transporte molecular, la biosíntesis o la contracción de los músculos. Los canales de aniones y los transportadores están involucrados en el transporte de aniones pequeños como cloruro, fosfato y sulfato y, por lo tanto, sirven para regular el flujo de metabolitos clave dentro y fuera de las células, manteniendo así el equilibrio osmótico.[191,192]

Los aniones también juegan un papel importante en las áreas de la medicina y la catálisis y son, algunos de ellos, motivo de preocupación ambiental. Por ejemplo, ciertos contaminantes aniónicos, como fosfatos y nitratos que están presentes en la tierra a partir de la utilización extensiva de los fertilizantes en la agricultura, son la causa de la eutrofización de lagos y cursos fluviales. Otros aniones, como pertecnecato son generados a partir del tratamiento de combustibles nucleares, estando su utilización estrictamente controlada o prohibida por ser altamente perjudicial para el medio ambiente.

Por todo lo expuesto anteriormente, existe una gran demanda de receptores selectivos de aniones que permitan la detección de determinadas especies.[190]

La interacción de aniones con receptores sintéticos pertenece al ámbito de la "Química Supramolecular", es decir, el establecimiento de interacciones no covalentes entre especies moleculares o iónicas. En comparación con la química de coordinación catiónica, la idea de construir receptores de sustratos cargados negativamente es relativamente reciente.[191] Las afinidades de enlace

[191] A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, *Supramolecular Chemistry of Anions*, ed. Wiley-VCH, New York, **1997**.

[192] a) P. A. Gale, M. E. Light, B. McNally, K. Navakhun, K. E. Sliwinski, B. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2005**, 3773; b) P. A. Gale, J. Garric, M. E. Light, B. A. McNally, B. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2007**, 1736.

entre los aniones y sus receptores se atribuyen principalmente a la formación de enlaces de hidrógeno y/o interacciones electrostáticas, siendo el primero el más influyente en la organización de una unión selectiva a través de la complementariedad topológica. Moyer y Bonnesen destacaron la importancia de entender qué factores influyen en el reconocimiento de aniones en el sentido tradicional del análisis, en el que ciertas propiedades físicas como el tamaño y la hidrofilicidad tienden a regular el intercambio selectivo de un anión sobre otro. Es por ello, que un receptor de aniones verdaderamente selectivo debe poseer elementos estratégicos de diseño.[191]

La introducción de múltiples sitios dadores de enlace de hidrógeno, con las consideraciones topológicas oportunas, traslada el concepto de doble valencia a los receptores de aniones, del mismo modo que para la coordinación de metales de transición. Sin embargo, para los aniones, la valencia principal es la carga negativa del anión, mientras que la valencia secundaria es el número de enlaces de hidrógeno formados con el anión. Werner postuló que los átomos coordinados a los centros metálicos en complejos de metales de transición se deben disponer de forma simétrica alrededor del centro metálico. A lo largo de los años, este conocimiento de la estructura de los complejos de metales de transición ha sido verificado con una multitud de estructuras cristalinas. Después de examinar éstas, observamos que esta disposición simétrica también se produce en los complejos de aniones.[185]

Muchos investigadores que trabajan en el área del reconocimiento de aniones ya hacen referencia al campo como "química de la coordinación de aniones", como propuso por primera vez Jean-Marie Lehn en 1978.[6,7] Aun adoptando, para la química de coordinación de aniones, los mismos conceptos que para la química de coordinación de metales de transición, es necesario realizar algunas modificaciones. Por ejemplo, la expresión de ligando en la química de metales de transición se define como una base de Lewis que dona un par (o pares) de electrones al metal. En cambio, en la coordinación de aniones, el par de electrones es donado de modo inverso, desde el anión a un átomo de hidrógeno en el ligando, lo que resulta en la formación de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, en este caso la definición del término "ligando" debe entenderse como un ácido de Lewis, mientras

que el término "coordinación" se refiere a enlaces de hidrógeno en lugar de coordinación mediante enlaces covalentes coordinados (figura 1.34).



Figura 1.34. Comparación entre: a) enlace covalente coordinado y b) enlace de hidrógeno.

Resulta muy interesante comprobar como algunos conceptos y paradigmas de la química de coordinación de metales, como por ejemplo, el efecto quelato o el efecto macrociclo, se aplican también a la química de coordinación de aniones. Los receptores pueden estar cargados positivamente, no sólo por la presencia de fragmentos específicos como amonio/tetraalquilamonio, sino también debido a la incorporación de iones metálicos.

La química de coordinación de aniones comenzó su desarrollo con el diseño de receptores cargados positivamente y que interaccionaban con los aniones mediante el establecimiento de interacciones electrostáticas. Uno de los ejemplos más típicos es el macrotriciclo de Schmidtchen, que contiene cuatro átomos de nitrógeno cargados positivamente (figura 1.35).[193]

[193] F. P. Schmidtchen, G. Müller, *Chem. Commun*., **1984**, 1115.

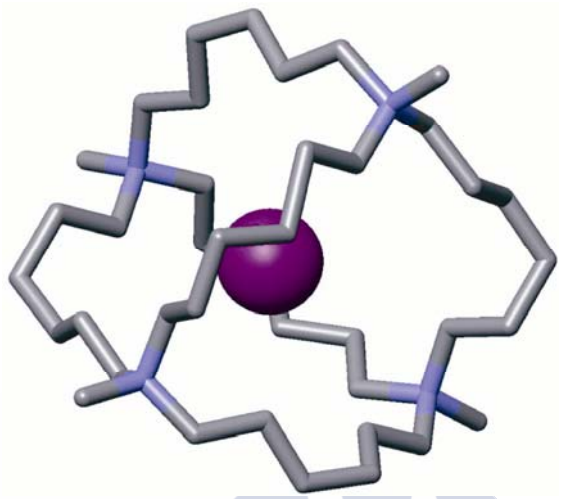


Figura 1.35. Macrotriciclo de Schmidtchen.

Los receptores neutros pueden establecer enlaces de hidrógeno con los aniones, actuando el receptor como dador de enlace de hidrógeno y el anión como aceptor. Los grupos más adecuados para donar enlaces de hidrógeno son los –OH y los –NH. Debido a la mayor electronegatividad del oxígeno, el enlace O-H está más polarizado y, por tanto, el –OH es un dador de enlace de hidrógeno más poderoso que el –NH. Como consecuencia de esto, el agua no puede ser utilizada como medio para llevar a cabo estudios de reconocimiento basados en enlaces de hidrógeno. De este modo, los receptores artificiales más utilizados habitualmente contienen uno o más fragmentos –NH y sus interacciones deben ser estudiadas en disolventes apróticos como DMSO, CH_3CN y $CHCl_3$.[185]

Uno de los sistemas más clásicos y el primero en ser investigado fue la urea, que tiene la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno con aniones con forma de Y^-, como el acetato, para dar lugar a un complejo por enlace de hidrógeno (figura 1.36), en el que el anión establece dos enlaces de hidrógeno direccionales con los grupos NH de la urea.[194]

[194] M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 16507.

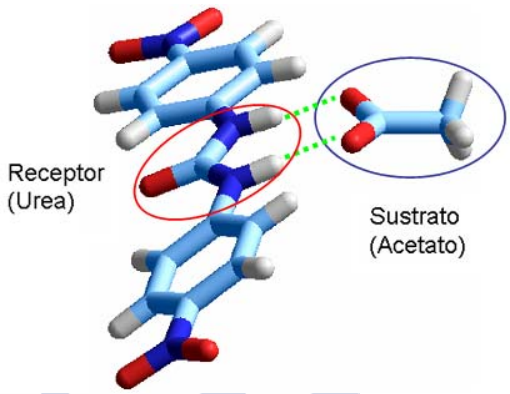


Figura 1.36. Estructura del complejo formado por el acetato y el receptor basado en urea.[194]

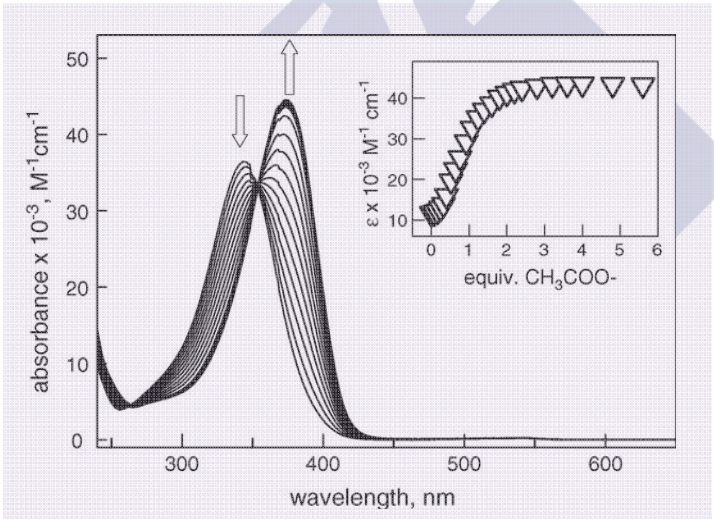


Figura 1.37. Espectros de la valoración del receptor basado en urea con el anión acetato.

Los estudios de reconocimiento *receptor-sustrato* se llevan a cabo mediante experimentos de valoraciones espectrofotométricas. En la figura 1.37 se muestra un ejemplo de una valoración realizada para un receptor derivado de urea con el anión acetato. En los espectros se observa un cambio en la respuesta del espectro electrónico de absorción con la adición de sustrato, lo que pone de manifiesto que se ha producido el reconocimiento del sustrato y que, por lo tanto, el receptor actúa como sensor para el anión acetato.[194]

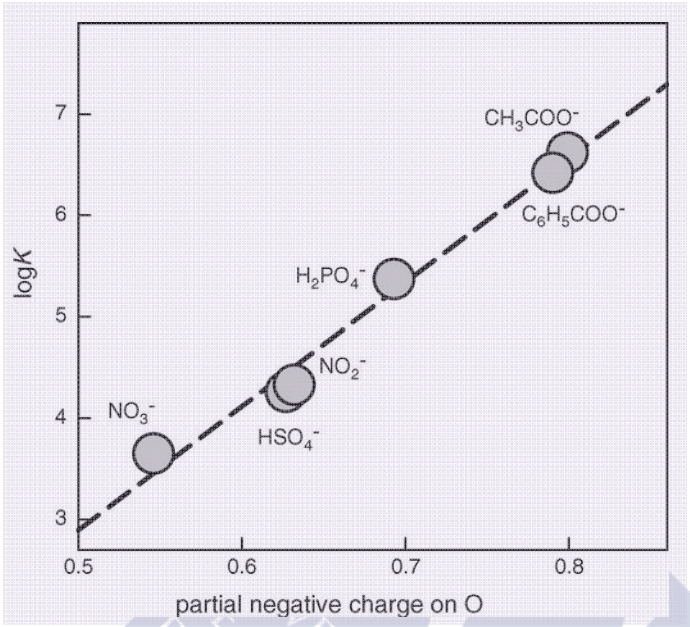


Figura 1.38. Relación lineal de los valores de logK frente a la carga parcial negativa de los átomos de oxígeno en los diferentes oxoaniones.

Este mismo comportamiento se observó para una gran variedad de receptores derivados de urea con diversos aniones, como CH_3COO^-, $C_6H_5COO^-$, $H_2PO_4^-$, NO_2^-, HSO_4^-, NO_3^-, entre otros. La fortaleza de los enlaces de hidrógeno formados puede ser calculada a partir de las constantes de equilibrio, cuyos valores muestran una correlación entre el decrecimiento de la basicidad del anión y la disminución de la constante obtenida. En la figura 1.38 se observa la relación lineal de los valores de las constantes obtenidas en las valoraciones de un receptor derivado de urea con una serie de aniones, corroborando que a una mayor basicidad del anión más pronunciada es la transferencia desde los grupos –NH a los oxígenos. Sin embargo, debemos tener en cuenta que se pueden producir variaciones significativas en función de los grupos funcionales presentes en el receptor. Así, se han sintetizado receptores basados en grupos amida, indol y pirrol, guanadinio o imidazol, que muestran distintas preferencias coordinativas hacia diferentes aniones para la formación de los complejos.[187a]

Por otro lado, la presencia de un anión lo suficientemente básico podría producir una transferencia total de hidrógeno, lo que implicaría la desprotonación de los fragmentos –NH. Esta situación es la que tiene lugar en el caso particular del anión fluoruro. En distintos sistemas derivados de urea, la valoración del receptor con el anión fluoruro implica la formación, en un primer paso, del complejo $[AH\cdots F]^-$ para en un segundo paso, inducir la desprotonación del fragmento –NH, debido a la formación del autocomplejo $[HF_2]^-$ que posee una gran estabilidad. La desprotonación de la tiourea puede monitorizarse mediante valoraciones espectrofotométricas UV-vis, por la aparición en la región 450-500 nm de una nueva banda debido a procesos de conjugación de la carga tras la desprotonación de fragmentos NH (figura 1.39), y que va acompañada de un cambio de coloración en la disolución del receptor.[185,194,195]

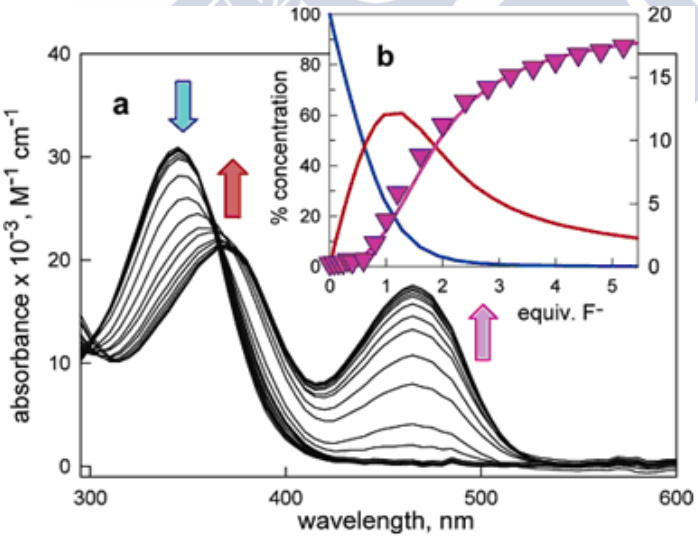


Figura 1.39. Valoración UV-vis de un receptor derivado de urea con una disolución de $[Bu_4N]F$.

[195] a) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *Chem., Eur J.*, **2005**, *11*, 3097; b) M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, F. Tiengo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3567.

En los últimos años, también se han iniciado estudios sobre el efecto producido por la introducción de iones metálicos en los receptores orgánicos. La introducción de aquellos confiere propiedades físico-químicas ventajosas en los nuevos receptores formados frente a las de los receptores orgánicos clásicos.[196]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[196] S. R. Bayly, P. D. Beer, *Structure and bonding*, Springer Berlin, Heidelberg, **2008**.

Capítulo 2

Objetivos y plan de trabajo

La búsqueda de rutas para la preparación de helicatos metalosupramoleculares utilizando procesos de autoensamblaje, y el estudio de las aplicaciones de los sistemas obtenidos, es un campo de gran interés y de intensa actividad científica, tal como se ha puesto de manifiesto en la introducción de esta memoria.

Los estudios realizados hasta el momento sobre la influencia que ejercen el diseño de los ligandos, la naturaleza del metal, el método de síntesis o el disolvente utilizados en la obtención de diversas metaloestructuras, han permitido entender mejor las leyes que gobiernan los procesos de autoensamblaje en la Química Metalosupramolecular. Sin

embargo, y dado que los factores que determinan la obtención de compuestos tipo helicato son diversos y complejos, se necesita un mejor conocimiento de los mismos estudiando nuevos sistemas.

2.1. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo se centra en el diseño y síntesis de ligandos potencialmente precursores de sistemas tipo helicato y, posteriormente, el estudio de la química de coordinación resultante de la interacción de los diferentes ligandos con diversos metales mono- y divalentes. De este modo, a partir de los complejos metálicos sintetizados trataremos de obtener información intrínseca sobre las leyes y factores que gobiernan los procesos de autoensamblaje de especies metalosupramoleculares.

Además, con la intención de establecer la potencial utilidad de los sistemas preparados, se estudiarán algunos de estos compuestos en disolución mediante técnicas de absorción UV-vis y emisión de fluorescencia.

Para abordar estos objetivos tomaremos en consideración hebras de tipo base de Schiff *bis*hidrazona y *bis*tiosemicarbazona que resultaron ser precursores adecuados para la obtención de complejos metálicos de naturaleza helicoidal. Con el fin de conocer detalladamente los factores que afectan a la formación de estos, se procedió a introducir en esos ligandos diversas modificaciones estructurales.

El ligando hidrazona pentadentado [ONNNO] derivado de 2,6-diacetilpiridina y 2-saliciloilhidrazida, H_4daps (figura 2.1),[1-6] resultó ser un

[1] O. L. Hoyos. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2000**.

[2] M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., **1999**, 2211.

[3] M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **2000**, 626, 506.

[4] M. Fondo, A. Sousa, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. L. Hoyos, M. Helliwell, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2002**, 703.

[5] M. R. Bermejo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Váquez, L. Sorace, *New J. Chem*., **2003**, 27, 1753.

[6] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans*., **2006**, 5304.

precursor de dihelicatos frente a los metales divalentes níquel, cobre y cinc, mientras que con metales divalentes de mayor tamaño (manganeso, cobalto y cadmio) condujo a la formación de compuestos mononucleares.

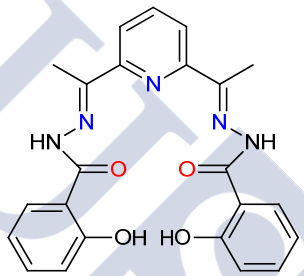


Figura 2.1. Ligando H_4daps estudiado previamente en el grupo de investigación.

A partir de estos resultados, en el presente trabajo se ha decidido introducir cambios estructurales en este ligando que aumenten su tamaño y flexibilidad, pero conservando las características coordinativas del compartimento interno. Para ello, se ha mantenido el espaciador rígido 2,6-diacetilpiridina y se han introducido dos ramas flexibles 4-metoxibenzilcarbazato.

Por otro lado, los ligandos pentadentados y tetradentados derivados de tiosemicarbazona, con los espaciadores rígidos 2,6-diacetilpiridina y 1,3-diacetilbenceno (figura 2.2), han demostrado tener una gran versatilidad, atendiendo a la gran variedad de sistemas generados. Nuestro grupo de investigación fue el primero en dejar constancia de la relevancia supramolecular de algunos de estos sistemas. Así, utilizando los ligandos pentadentados [SNNNS] derivados de 2,6-diacetilpiridina[7] se obtuvieron complejos monómeros,[8] pero también cajas[9] y *bis*helicatos, tanto

[7] a) R. M. Pedrido. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**; b) M. J. Romero. Tesis de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.

[8] a) M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 4; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572.

[9] R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

dinucleares[8b,10,11] como tetranucleares clúster.[11] Con los ligandos tetradentados [SNNNS] derivados de 1,3-diacetilbenceno[12] se han obtenido fundamentalmente especies tipo mesocato, aunque en algún caso también helicatos. La obtención de las diferentes especies depende fundamentalmente del ión metálico empleado.[13]

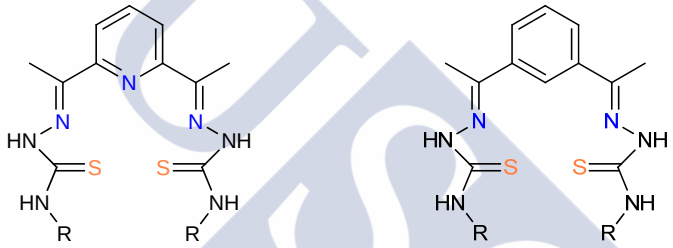


Figura 2.2. Ligandos bistiosemicarbazona pentadentados (izqda.) y tetradentados (dcha.) estudiados previamente en el grupo de investigación.

Dada la versatilidad de las *bis*tiosemicarbazonas y por otra parte las interesantes estructuras supramoleculares derivadas de los ligandos que contienen el espaciador *bis*fenilmetano empleado por Hannon y colaboradores,[14] en este trabajo se tratará de combinar ambos factores estructurales. Con este objetivo se sintetizarán y caracterizarán nuevos ligandos derivados de 4,4'-diacetildifenilmetano y tiosemicarbazida.

[10] R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1036 y referencias citadas.

[11] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182.

[12] a) M. Martínez-Calvo. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2010**.

[13] M. Martínez-Calvo, M. J. Romero, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13395.

[14] a) M.J. Hannon, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Molderheim, E. Sletten, I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders, A. Rodger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 879; b) I. Meistermann, A. Rodger, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P.M. Rodger, J. Peberdy, C. J. Isaac, M. J. Hannon, *Proc. Natl. Acad. Sci*., USA, **2002**, 99, 5069.

2.2. Plan de trabajo

Para alcanzar los objetivos propuestos en esta Tesis se llevará a cabo el siguiente plan de trabajo:

i) Diseño y síntesis de los ligandos. Se utilizarán siete ligandos bases de Schiff de diferente naturaleza que se agruparán como sigue:

- un ligando *bis*carbamato con un espaciador rígido y dos dominios enlazantes flexibles;
- seis ligandos *bis*tiosemicarbazona: con un espaciador largo flexible y dos dominios enlazantes tiosemicarbazona.

La nomenclatura empleada para estos ligandos derivará de los reactivos de partida e incluirá como prefijo el número de hidrógenos más acídicos (Hn, n= 2). A continuación, contendrá una abreviatura del precursor carbonílico (DAP: 2,6-diacetilpiridina; DADF: 4,4'-diacetildifenilmetano). Por último, se indicará la unidad enlazante (MBC: metoxibenzilcarbazato; R: sustituyente terminal de la rama tiosemicarbazona –H, Me, Et, Ph, PhM y PhN).

i.1) Ligando *bis*carbamato

El ligando H_2DAPMBC, 2,6-diacetilpiridina *bis*(4-metoxibenzilcarbato), se sintetizará por condensación entre 2,6-diacetilpiridina y 4-metoxibenzilcarbazato. Este ligando (figura 2.3) posee once átomos potencialmente dadores (cinco átomos de nitrógeno y seis átomos de oxígeno) en su estructura aunque, previsiblemente, se comportará como pentadentado [ONNNO] en la coordinación frente a los iones metálicos, empleando los átomos de nitrógeno piridínico e imínicos y los átomos de oxígeno carbonílicos.

Con este ligando se pretende estabilizar metales divalentes, por la naturaleza de los átomos dadores. Además, el gran tamaño de sus ramas deberá facilitar su actuación como helicando tanto en complejos mono como *bis*helicoidales.

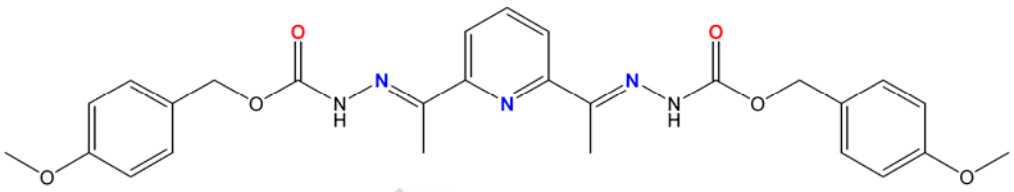


Figura 2.3. Ligando H_2DAPMBC.

i.2) Ligandos *bis*tiosemicarbazona

La serie de ligandos H_2DADFR (R = H, Me, Et, Ph, PhM y PhN), 4,4'-diacetildifenilmetano *bis*(4-*N*-R-3-tiosemicarbazona), se obtendrá por condensación entre 4-*N*-R-3-tiosemicarbazida y 4,4'-diacetildifenilmetano. Estos ligandos (figura 2.4) poseen ocho átomos potencialmente dadores (seis átomos de nitrógeno y dos de azufre). Teniendo en cuenta el comportamiento coordinativo habitual de las tiosemicarbazonas, cabe esperar que este ligando actúe como tetradentado [SNNS], a través del sistema constituido por los átomos de nitrógeno imínicos y azufre tioamídicos.

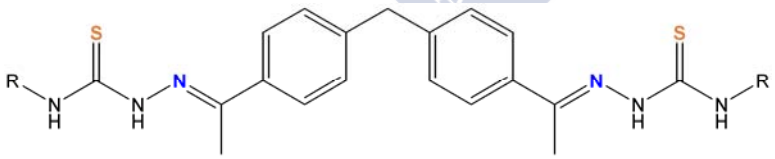


Figura 2.4. Familia de ligandos H_2DADFR (R = H, Me, Et, Ph, PhM y PhN).

Lo que se pretende comprobar es si la presencia de un espaciador largo y flexible, como el *bis*fenilmetano, y dos ramas tiosemicarbazona tiene alguna influencia en la estructura de los complejos formados y si estos presentan carácter helicoidal, independientemente del metal, comparando los resultados obtenidos con los publicados previamente para los ligandos tetradentados y pentadentados tiosemicarbazona análogos. Además, la presencia de los átomos dadores de azufre nos permitirán tratar de preparar helicatos de Au(I).

ii) Caracterización de los ligandos. Utilizando las técnicas habituales en compuestos orgánicos: análisis elemental, determinación de los puntos de fusión, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C/DEPT, así como difracción de rayos X de monocristal en los casos en que sea posible.

iii) Síntesis de los complejos metálicos. Con el fin de estudiar la influencia en las estructuras de los complejos sintetizados de factores como tamaño, carga, configuración electrónica del centro metálico, entre otros, se escogió una amplia variedad de iones metálicos en cuanto a tamaño y estado de oxidación. La selección de estos metales también está condicionada por la naturaleza del ligando empleado.

De este modo, se seleccionaron los metales divalentes Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) para el estudio de su coordinación con el ligando carbamato. Para los ligandos tiosemicarbazona se utilizaron los metales divalentes Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II), y los monovalentes Cu(I), Ag(I) y Au(I).

Los métodos sintéticos elegidos para la síntesis de los compuestos fueron dos: (a) el procedimiento electroquímico, utilizado para todos los metales excepto oro, para la preparación de complejos metálicos neutros mediante la coordinación de los ligandos a los diferentes iones metálicos en su forma bidesprotonada; (b) el método químico, a partir de sales metálicas, con el objetivo de comparar la influencia del método de síntesis en el tipo de compuesto obtenido con el ligando carbamato, y para estabilizar compuestos con los ligandos tiosemicarbazona cuando el método electroquímico no funciona.

iv) Caracterización de los complejos metálicos. Utilizando técnicas tanto en estado sólido como en disolución:

- *en estado sólido:* análisis elemental, determinación de los puntos de fusión, espectroscopia infrarroja, medidas magnéticas y difracción de rayos X de monocristal cuando sea posible.

– *en disolución:* espectrometría de masas (FAB, ESI, MALDI), medida de la conductividad molar y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{1}H para los complejos diamagnéticos.

v) Racionalización de los factores involucrados en estos procesos de auto-ensamblaje. A partir de los datos de caracterización de los complejos obtenidos se podrá estudiar el papel que juegan en la obtención de los helicatos y en el tipo de estructura obtenida los siguientes factores: método y condiciones de las síntesis; disolvente; naturaleza del metal; estado de oxidación del metal y las variaciones en los esqueletos de las hebras orgánicas y en sus propiedades donadoras.

Este estudio permitirá un mejor conocimiento de los procesos de auto-ensamblaje metal-ligando y, consecuentemente, un avance en el campo de la química metalosupramolecular y de sus aplicaciones.

vi) Estudios en disolución y potenciales aplicaciones. Se estudiará la emisión de fluorescencia de ligandos *bis*tiosemicarbazona y de sus complejos de Zn(II) y Au(I). También se tratará de determinar la capacidad de algunos de los ligandos *bis*tiosemicarbazona como sensores aniónicos, utilizando la espectroscopia UV-vis.

Capítulo 3

Complejos metálicos derivados de un ligando *bis*carbamato por síntesis electroquímica

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En este capítulo de la Tesis se estudiará el resultado de la interacción de metales de transición y post-transicionales con una base de Schiff de la familia de los carbamatos. Los resultados más relevantes de este trabajo se recogen en la publicación "The coordination preferences of metal centres modulate superexchange coupling interactions in a metallo-supramolecular helical assembly", *Chem. Commun*., **2010**, 46, 4797-4799.

El ligando, al que denominaremos H_2DAPMBC (figura 3.1) es potencialmente dianiónico y pentadentado a través de un sistema dador [N_3O_2].

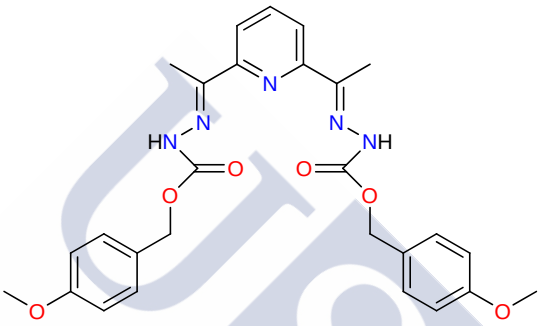


Figura 3.1. Ligando H_2DAPMBC.

H_2DAPMBC es una base de Schiff con ramas tipo carbamato -C=N-NHCOOR. Se trata de un ligando simétrico y potencialmente pentadentado ONNNO. El tipo y el número de átomos potencialmente coordinantes, en este ligando, le confieren una gran capacidad quelatante, gran versatilidad en sus modos de coordinación y flexibilidad para asumir diferentes conformaciones dependiendo del entorno químico y de las condiciones de síntesis que se utilicen.

Con la amplia experiencia que nuestro grupo de investigación posee en el estudio de la química de este tipo de ligandos,[1-6] podemos aventurar que este ligando sólo utilizará los átomos donadores del compartimento interno: ONNNO en este caso.

La presencia del grupo CH_2 en cada rama del ligando H_2DAPMBC, que conserva el mismo compartimento interno que el previamente estudiado por

[1] O. L. Hoyos. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2000**.

[2] M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M.Novotorsev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., **1999**, 2211.

[3] M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **2000**, 626, 506.

[4] M. Fondo, A. Sousa, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. L. Hoyos, M. Helliwell, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2002**, 703.

[5] M. R. Bermejo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Váquez, L. Sorace, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1753.

[6] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans*., **2006**, 5304.

el grupo de investigación H_4daps (figura 3.2), permite ampliar el tamaño y la flexibilidad del compartimento externo, lo que podría facilitar la entrada de un segundo metal. Además el gran tamaño de sus ramas deberá facilitar la actuación como helicando tanto en complejos mono como *bis*helicoidales (figura 3.3).

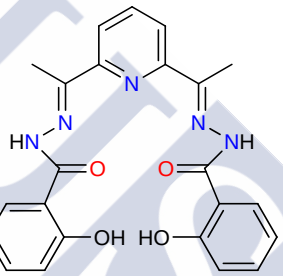


Figura 3.2. Ligando H_4daps.

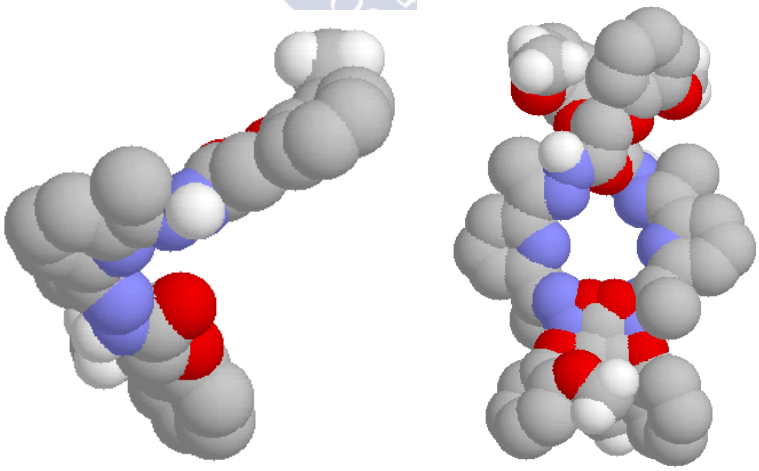


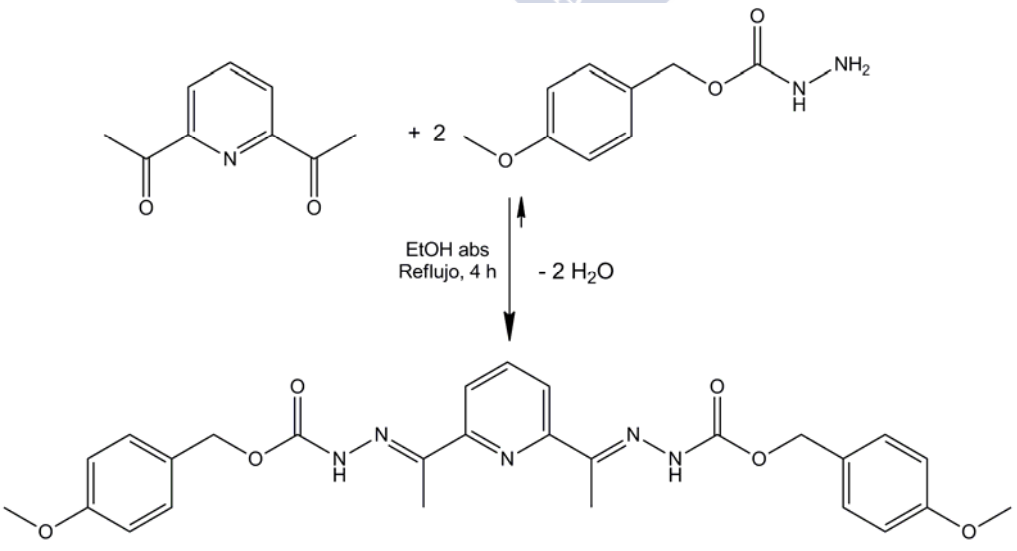
Figura 3.3. Posible comportamiento del ligando H_2DAPMBC como helicando en sistemas mono (izquierda) o *bis*helicoidales (derecha).

3.1. Síntesis y caracterización del ligando H_2DAPMBC

3.1.1. Síntesis del ligando H_2DAPMBC

La obtención del ligando carbamato H_2DAPMBC se ha realizado mediante condensación de la dicetona 2,6-diacetilpiridina y 4-metoxibencilcarbazato en relación estequiométrica 1:2. Se forman así dos enlaces imino (-C=N-). La síntesis del ligando H_2DAPMBC, que se detalla a continuación, aparece recogida en el esquema 3.1.

H_2DAPMBC. 1 g (6,1 mmol) de 2,6-diacetilpiridina y 1,2 g (12,2 mmol) de 4-metoxibenzilcarbazato se disolvieron en aproximadamente 150 mL de etanol absoluto, calentando a continuación dicha mezcla a reflujo y con agitación durante 4 horas, empleando un Dean-Stark para purgar el agua formada en forma de azeótropo con el disolvente (esquema 3.2). La concentración de la disolución resultante, hasta un volumen aproximado de 25 mL, y su posterior enfriamiento a 4ºC llevó a la precipitación de un sólido blanco. El sólido resultante se filtró, se lavó con etanol y éter etílico (3 veces con aprox. 10 mL cada vez), y se secó al aire. Peso obtenido: 2,7 g (R = 85%).



Esquema 3.1. Síntesis del ligando H_2DAPMBC.



Esquema 3.2. Montaje empleado en la síntesis del ligando H_2DAPMBC.

3.1.2. Caracterización del ligando H_2DAPMBC

Una vez obtenido el ligando, se procedió a su caracterización mediante las técnicas habituales tanto en estado sólido como en disolución: determinación de los puntos de fusión, análisis elemental, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas (ESI) y resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C/DEPT.

3.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

El ligando es un sólido blanco pulverulento, estable frente a la luz y al aire a temperatura ambiente. Su punto de fusión, 201ºC, presenta un valor habitual en compuestos orgánicos. En la tabla 3.1 se recogen algunas de las propiedades físicas de este ligando en estado sólido.

Ligando	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	Color	Pf (ºC)
H_2DAPMBC	$C_{27}H_{29}N_5O_6$	519.6	Blanco	201

Tabla 3.1. Algunas propiedades físicas del ligando H_2DAPMBC.

Con respecto a sus propiedades en disolución, en general, este ligando presenta una elevada solubilidad a temperatura ambiente en dimetilsulfóxido. Sin embargo en disolventes de menor polaridad como acetonitrilo, acetona, cloroformo, diclorometano o alcoholes es sólo parcialmente soluble, siendo necesario un ligero calentamiento para lograr su completa disolución.

Los datos analíticos obtenidos para el ligando se recogen en la tabla 3.2. La concordancia entre los valores teóricos y experimentales de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno obtenidos confirman su obtención con un alto grado de pureza, resultado que se confirmará con las restantes técnicas de caracterización.

Ligando	%C	%H	%N
H_2DAPMBC	**62.2** (62.0)	**5.7** (5.6)	**13.4** (13.5)

Tabla 3.2. Datos analíticos del ligando H_2DAPMBC [experimental (% teórico)].

3.1.2.2. Espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo del ligando H_2DAPMBC se registró empleando pastilla de KBr. En la tabla 3.3 se recogen algunas de las bandas de vibración más significativas observadas en el espectro, que se muestra en la figura 3.4.

La asignación de las bandas se realizó de acuerdo con nuestra experiencia[6-7,8] y con la bibliografía consultada.[9]

La aparición de la banda de absorción correspondiente al enlace imino, ν(C=N), confirma que tuvo lugar la formación de dicho enlace y, por lo tanto, la formación de la base de Schiff. En todas ellas además destaca la aparición de una banda intensa alrededor de 3250 cm^{-1}, ν(NH). Esta banda nos permitirá establecer el grado de desprotonación que el ligando presenta en los complejos.

Otra banda común que se verá influenciada por la coordinación al metal será ν(N-N), que aparece sobre 1032 cm^{-1}.

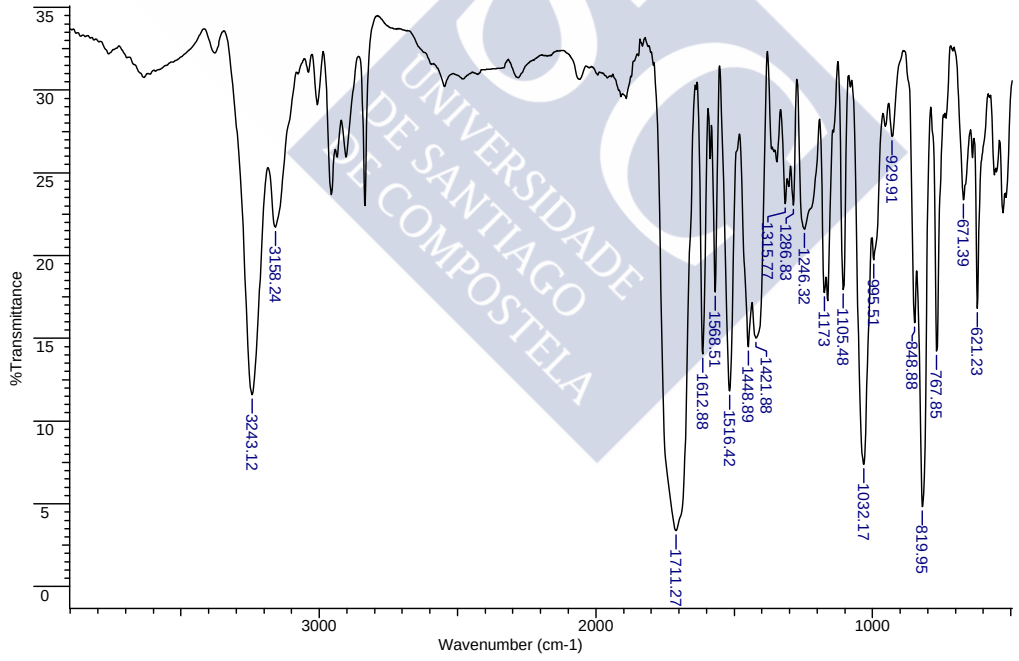


Figura 3.4. *Arriba:* Espectro IR (cm^{-1}) del ligando H_2DAPMBC; *Abajo:* Ampliación de la región comprendida entre 600-1800 cm^{-1}.

[7] A. M. González. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, **1999**.

[8] a) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Fondo, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, O. L. Hoyos, M. Watkinson, *New. J. Chem*., **2000**, 24, 235; b) M. R. Bermejo, A. M. A. González-Noya, V. Abad, M. I. Fernández, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3696.

[9] a) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen & Co., **1969**; b) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, **1997**.

El ligando H_2DAPMBC, presenta además un grupo amido, caracterizado por las bandas que denominamos amida I, ν(C=O), y amida II, δ(NH)+υ(N-CO), y que se verán notablemente influenciadas por la coordinación a los metales.[7-9]

Ligando	ν(NH)	ν(amida I)	ν(C=N + C-N)	ν(amida II)	ν(N-N)
H_2DAPMBC	3243 f 3158 m	1711 m	1613 m	1569 f	1032 f

Tabla 3.3. Principales bandas IR (cm^{-1}) del ligando H_2DAPMBC.

Las modificaciones de estas bandas en los complejos metálicos serán de utilidad para confirmar si se ha producido la coordinación del ligando a los diferentes iones metálicos. Dichas variaciones podrán ser también atribuidas a la formación de enlaces de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares, tal como se ha encontrado previamente para el ligando H_4daps.[5,6]

3.1.2.3. Espectrometría de masas

Para realizar el espectro de masas del ligando H_2DAPMBC se utilizó la técnica FAB y MNBA como matriz. Los datos obtenidos se recogen en la tabla 3.4. El espectro FAB aparece representado en la figura 3.5.

El espectro FAB muestran un pico correspondiente al ión molecular a 520 uma que se corresponde con el fragmento $[DAPMBC]^+$, lo que confirma la formación de la base de Schiff.

Compuesto	Técnica	m/z (%)	Pm (g/mol)
H_2DAPMBC	FAB	520.2 (100)	519.6

Tabla 3.4. Datos FAB para el ligando H_2DAPMBC.

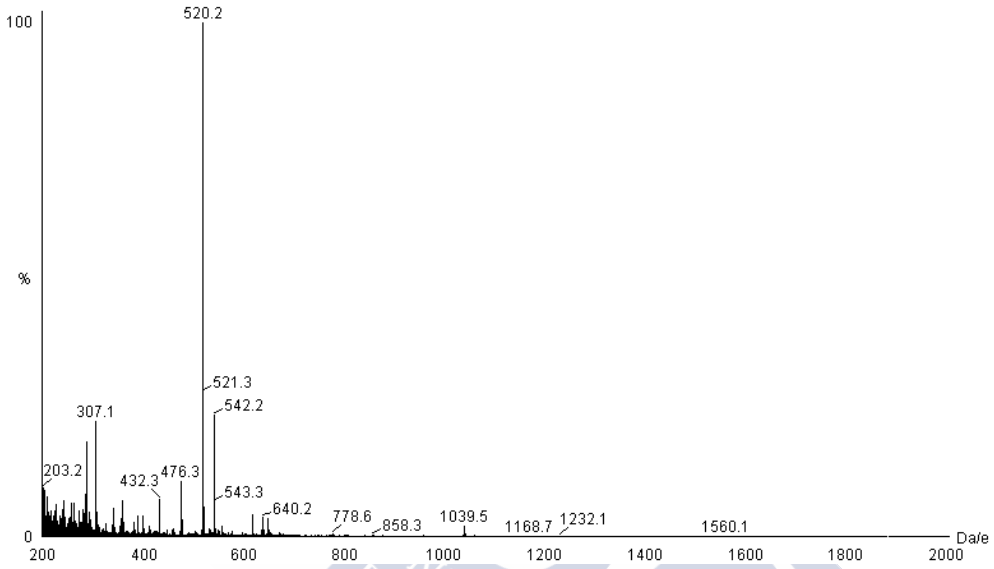


Figura 3.5. Espectro de masas FAB+ del ligando H_2DAPMBC.

3.1.2.4. Espectroscopia RMN ^{1}H y ^{13}C/DEPT

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C/DEPT del ligando H_2DAPMBC se registraron utilizando como disolvente DMSO-d_6. Estos experimentos nos confirmaron la obtención del ligando con un elevado grado de pureza.

En la figura 3.6 se muestra el espectro de RMN de ^{1}H del ligando carbamato H_2DAPMBC.

La aparición de un singlete a 10.41 ppm que asignamos a los dos átomos de hidrógeno hidracídicos, H1, así como la desaparición del singlete ancho correspondiente al grupo NH_2 del carbamato de partida, confirman la formación de la base de Schiff.

En la zona aromática aparecen un doblete y un triplete a 7.95 y 7.84 ppm que se corresponden, respectivamente, a los protones de la piridina, H_2 y H_3. Seguidamente aparecen los dos dobletes del sistema aromático de los anillos fenilo, H_4 y H_5, a 7.38 e 6.95 ppm respectivamente.

En la zona de protones alifáticos se observa un singlete, a 5.14 ppm, que asignamos a los protones metilénicos, H_6, un singlete a 3.75 ppm

correspondiente a los metilos de los grupos metoxi, H_7, y un singlete a 2.32 ppm asignable a los metilos de los grupos acetilo, H_8.

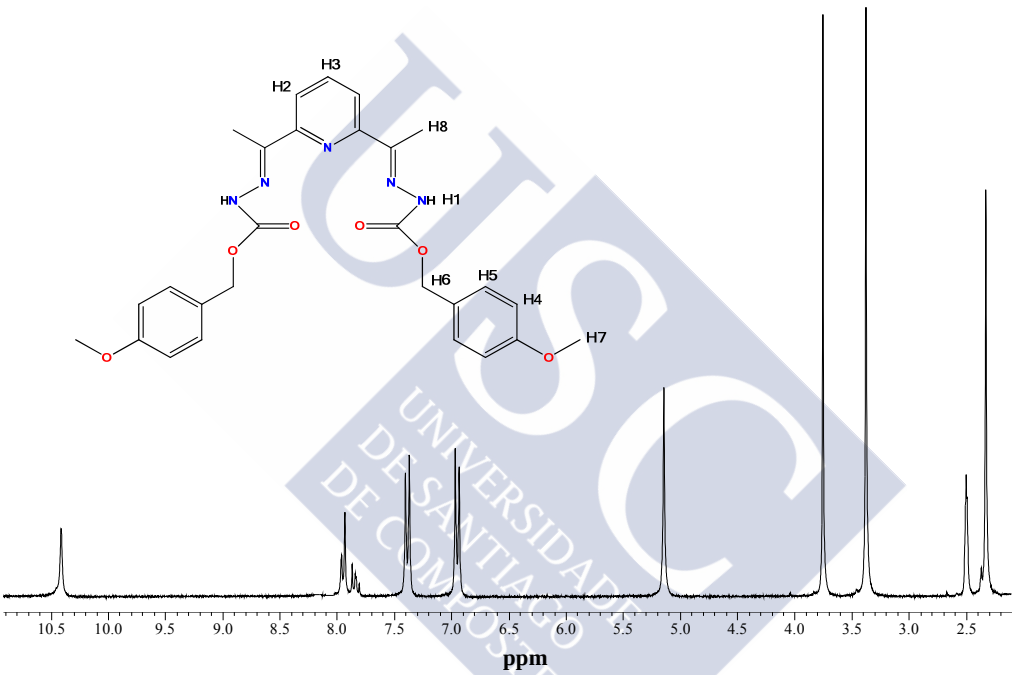


Figura 3.6. Espectro RMN de ^{1}H en dmso-d_6 para H_2DAPMBC.

RMN ^{1}H [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx, J)]: 10.41 (s, 2H, H1); 7.95 (d, 2H, H2, J=7.2 Hz); 7.84 (t, 1H, H3, J=7.2 Hz); 7.38 (d, 4H, H4, J=8.5 Hz); 6.95 (d, 4H, H5, J=8.5 Hz); 5.14 (s, 4H, H6); 3.75 (s, 6H, H7); 2.32 (s, 6H, H8).

En la figura 3.7 se muestra el espectro de ^{13}C/DEPT del ligando H_2DAPMBC. Esta técnica nos permite confirmar la formación de los enlaces imino y, por lo tanto, del ligando, por la aparición de una señal a campo bajo que se observa alrededor de 153 ppm. Destacaremos también la aparición de señales a campo mucho más alto asignables a los carbonos de los grupos metileno en torno a 55 ppm.

Ya a campo alto, 31 y 13 ppm, aparecen las señales correspondientes a los grupos metilo.

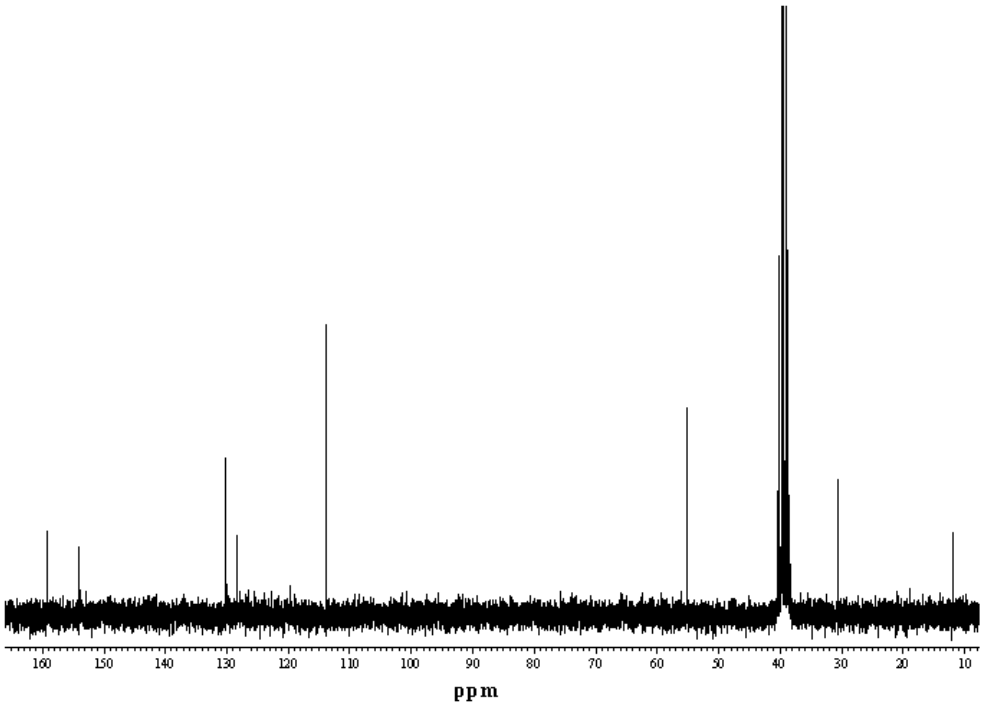


Figura 3.7. Espectro RMN de ^{13}C realizado en dmso-d_6 para H_2DAPMBC.

RMN ^{13}C/DEPT [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 159.1 (C=O); 153.9 (C=N); 153.0 (CN_{py});130.2; 129.7; 128.1; 113.8; 113.4 (C_{ar}); 54.9 (CH_2); 30.7 (CH_3O); 12.92 (CH_{3Ac}).

3.2. Síntesis electroquímica y caracterización de los complejos metálicos derivados del ligando H_2DAPMBC

3.2.1. Síntesis electroquímica de los complejos con el ligando H_2DAPMBC

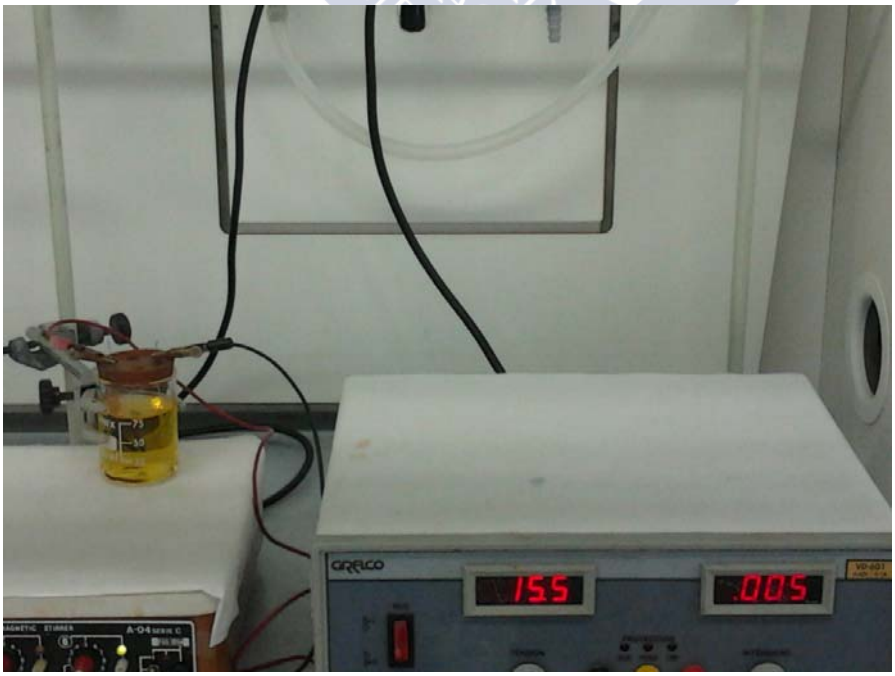
Se llevó a cabo la síntesis de los complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) utilizando un procedimiento electroquímico. Mediante este método fuimos capaces de aislar los complejos metálicos del tipo $M_nL_n{\cdot}xH_2O$. Todos los complejos metálicos se obtuvieron con alta pureza y rendimiento.

Debemos resaltar que este ligando es poco soluble en acetonitrilo frío, pero sí lo es en caliente, por lo que, como paso previo para cada una de las

síntesis, se disolverá el ligando calentando casi hasta ebullición. En todos los casos la intensidad de la corriente empleada fue de 5 mA.

Como la metodología empleada en la síntesis de los complejos fue igual para todos se describirá, a modo de ejemplo, el procedimiento experimental seguido para obtener el complejo de níquel. Los fundamentos de este procedimiento sintético se recogen en el apéndice (apartado A.2.1).

[Ni(DAPMBC)]$_2$. En un vaso de precipitados de 100 mL se disuelven 100 mg (0,19 mmol) de ligando H_2DAPMBC en 80 mL de acetonitrilo y se añaden 10 mg de perclorato de tetraetilamonio. Aplicando agitación magnética, sobre el vaso de precipitados se acopla el tapón de goma con los dos electrodos, uno de platino (cátodo) y una placa de níquel enganchada a un hilo de Pt (ánodo), conectando a la red, a continuación, la fuente de alimentación en la que se seleccionó una intensidad de 5 mA (esquema 3.3). El tiempo de reacción fue de 1 hora y 6 minutos.



Esquema 3.3. Montaje empleado en la síntesis electroquímica de los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC.

La celda electroquímica puede ser esquematizada de la siguiente forma:

$$Pt_{(-)} \mid H_2DAPMBC + CH_3CN \mid Ni_{(+)}$$

Durante el proceso se observó la formación de un abundante precipitado que, finalizada la reacción, se filtró, se lavó con éter y se secó primero al aire y luego a vacío.

Los datos de la preparativa para esta serie de se recogen en la tabla 3.5.

Metal	Voltaje (V)	Ef
Fe	10.3	0.5
Co	11.4	0.5
Ni	15.5	0.6
Cu	11.7	0.5
Zn	9.7	0.5
Cd	9.9	0.5

Tabla 3.5. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica de los diferentes complejos aislados con el ligando H_2DAPMBC. Los datos se corresponden a la utilización de 0.1 g de H_2DAPMBC, I= 5 mA, manteniendo la síntesis durante 1 hora y 6 minutos.

Los valores de eficiencia electrónica de las celdas están próximos a 0,5 $mol \cdot F^{-1}$ en todos los casos, lo que está en concordancia con la proposición de un mecanismo en el que se ponen en juego dos electrones por cada centro metálico, como se muestra a continuación:

Cátodo: $n\ H_2DAPMBC + 2n\ e^- \rightarrow n\ (DAPMBC)^{2-} + n\ H_2(g)$

Ánodo: $n\ M \rightarrow n\ M^{2+} + 2n\ e^-$

Global: $n\ (DAPMBC)^{2-} + n\ M^{2+} \rightarrow M_n(DAPMBC)_n$

El comportamiento que presentan estos metales divalentes fue observado con anterioridad en muchos de los trabajos realizados por nuestro grupo de investigación y confirma que, por síntesis electroquímica es posible la bidesprotonación de los ligandos y la preparación de complejos de fórmula empírica $M_n(DAPMBC)_n \cdot xH_2O$ (n=1,2).

3.2.2. Caracterización de los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis electroquímica

3.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los complejos son sólidos pulverulentos, de colores variados (marrón, amarillo o negros), estables a la luz y al aire. Se estudió su solubilidad empleando disolventes de un amplio intervalo de polaridad, observando su total insolubilidad en agua y en los disolventes orgánicos más habituales, salvo acetonitrilo, cloroformo, dmso y acetona. En la tabla 3.6 se algunas propiedades de estos complejos.

En la tabla 3.7 se muestran los datos analíticos correspondientes a los complejos metálicos derivados de H_2DAPMBC obtenidos mediante síntesis electroquímica. Los datos evidencian la formación de compuestos del tipo $ML \cdot xH_2O$ (x=3,4) para los complejos de hierro, cobalto y cadmio. Para los complejos de níquel, cobre y zinc se propone una estequiometría del tipo $[ML]_2 \cdot xH_2O$ (x=0-2), teniendo en cuenta los resultados obtenidos por espectrometría de masas y difracción de rayos X, que se comentarán más adelante.

Con los datos expuestos, podemos concluir que el ligando H_2DAPMBC parece presentar una buena capacidad quelatante ya que se produjo la formación de todos los complejos.

Complejo	Fórmula	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
Fe(DAPMBC)·4H_2O	$C_{27}FeH_{35}N_5O_{10}$	645.4	0.08 (64)	negro
Co(DAPMBC)·4H_2O	$C_{27}CoH_{35}N_5O_{10}$	648.5	0.11 (90)	negro
[Ni(DAPMBC)]$_2$	$C_{54}H_{54}N_{10}Ni_2O_{12}$	1152.5	0.16 (71)	marrón
[Cu(DAPMBC)]$_2$	$Cu_2C_{54}H_{54}N_{10}O_{12}$	1162.2	0.20 (89)	marrón
[Zn(DAPMBC)]$_2$·2H_2O	$C_{54}H_{58}N_{10}O_{14}Zn_2$	1201.9	0.22 (98)	amarillo
Cd(DAPMBC)·3H_2O	$CdC_{27}H_{33}N_5O_9$	684.0	0.12 (96)	amarillo

Tabla 3.6. Propiedades de los complejos de H_2DAPMBC obtenidos por síntesis electroquímica.

Complejo	%C	%H	%N
Fe(DAPMBC)·4H_2O	**50.0** (50.2)	**5.6** (5.5)	**10.8** (10.8)
Co(DAPMBC)·4H_2O	**50.2** (50.2)	**5.8** (5.5)	**11.0** (10.8)
[Ni(DAPMBC)]$_2$	**56.3** (56.3)	**4.8** (4.7)	**12.0** (12.1)
[Cu(DAPMBC)]$_2$	**55.7** (55.8)	**4.7** (4.7)	**11.9** (12.0)
[Zn(DAPMBC)]$_2$·2H_2O	**53.9** (54.0)	**5.1** (4.9)	**11.4** (11.6)
Cd(DAPMBC)·3H_2O	**44.2** (47.4)	**4.6** (4.8)	**10.2** (10.2)

Tabla 3.7. Datos analíticos de los complejos metálicos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis electroquímica [Experimental (teórico)].

3.2.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros IR de todos los complejos se realizaron en KBr. Los datos más destacados de estos espectros aparecen recogidos en la tabla 3.8, mientras que en la figura 3.8 se muestra el espectro IR del complejo de cinc. La asignación de las bandas se llevó a cabo de acuerdo con nuestra experiencia[7,8] y la bibliografía consultada.[9]

En todos los casos se produjo la desaparición de la banda característica que aparece en la región correspondiente a los grupos ν(NH), lo que indica este ligando actúan como bidesprotonado en los complejos.

Las bandas que afectan al grupo amida, amida I y amida II, experimentan un considerable desplazamiento compatible con la desprotonación de los grupos NH a través de la tautomería amida-imidol. Para los complejos con estos dos ligandos las bandas ν(C=N) y ν(C-N) se ven oscurecidas, en la mayoría de los casos, por la banda amida I. A pesar de esto, el desplazamiento del conjunto amida I + ν(C=N) sugiere la coordinación de los ligandos a los diferentes metales por los átomos de nitrógeno imínico y el nitrógeno piridínico.

Compuesto	ν(NH)	Amida I+ν(C=N)	Amida II	ν(N-N)
H_2DAPMBC	3243 f, 3158 m	1711 f, 1613 m	1569 f	1032 f
Fe(DAPMBC)·4H_2O	-	1698 f	1515 f	1035 f
Co(DAPMBC)·4H_2O		1703 f	1515 f	1045 f
[Ni(DAPMBC)]$_2$	-	1706 f	1513 f	1023 m
[Cu(DAPMBC)]$_2$	-	1715 f	1514 f	1031 f
[Zn(DAPMBC)]$_2$·2H_2O	-	1706 f, 1613 m	1513 f	1023 f
Cd(DAPMBC)·3H_2O	-	-	1514 f	1039 f

Tabla 3.8. Bandas IR (cm^{-1}) para el ligando H_2DAPMBC y los complejos obtenidos mediante síntesis electroquímica.

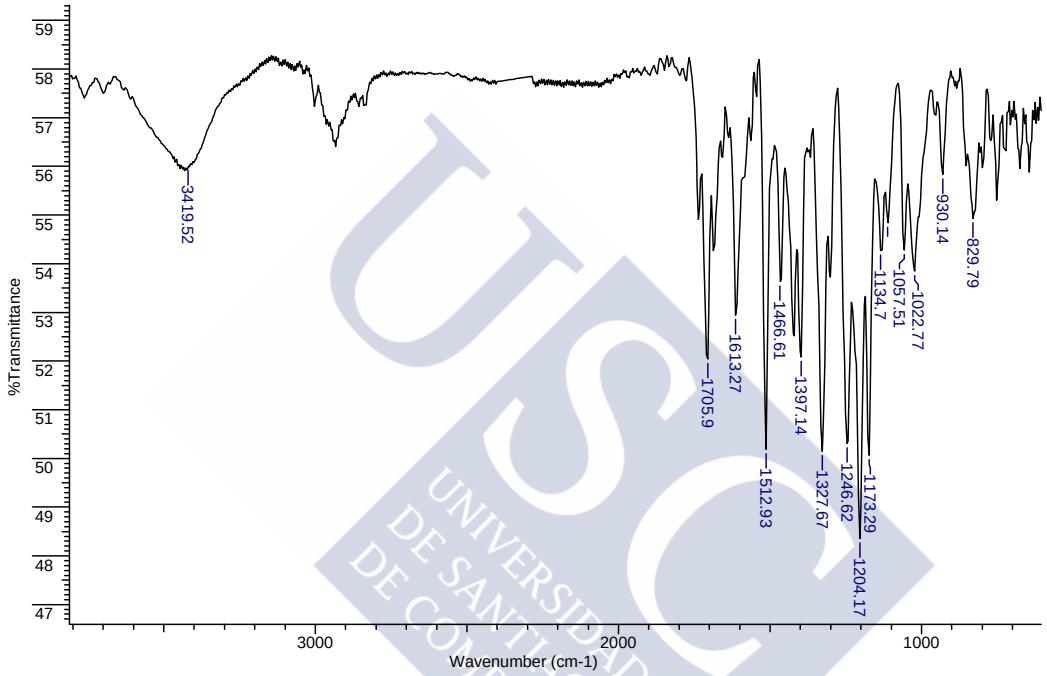


Figura 3.8. Espectro IR en KBr (cm^{-1}) del complejo $[Zn(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$.

Una banda ancha correspondiente al agua, alrededor de 3400 cm^{-1}, está presente en la mayoría de los complejos, lo que confirma su naturaleza hidratada.

Todos los datos obtenidos de los espectros de IR sugieren que el ligando H_2DAPMBC da lugar a complejos neutros en los que el ligando podría actuar en su forma pentadentada y bidesprotonada, total o parcialmente, utilizando los tres átomos donadores de nitrógeno y dos de oxígeno.

3.2.2.3. Difracción de rayos X

Se intentó la recristalización de todos los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC a partir de sus aguas madres, aunque sólo se obtuvieron cristales válidos en el caso de los complejos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2$.

Las estructuras cristalinas de $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ aparecen representadas en las figuras 3.9 y 3.10. En la tabla 3.9 se resumen los datos cristalográficos más relevantes obtenidos en su resolución. Las principales distancias y ángulos de enlace se resumen en las tablas 3.10, 3.11, y 3.12.

	$[Ni(DAPMBC)]_2$	**$[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$**
Fórmula	$C_{54}H_{54}Ni_2N_{10}O_{12}$	$C_{54}H_{58}Cu_2N_{10}O_{14}$
Peso molecular	1152.49	1198.21
Grupo espacial	*P-1*	*P-1*
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Tamaño cristal [mm]	0.27 × 0.21 × 0.14	0.75 × 0.38 × 0.32
a [Å]	*a* = 14.798(3)	13.648(3)
b [Å]	*b* = 14.821(3)	14.042(3)
c [Å]	*c* = 15.663(3)	16.315(4)
α [º]	106.501(4)	106.876(4)
β [º]	115.704(3)	111.615(4)
γ [º]	101.319(4)	97.038(4)
Volumen [$Å^3$]	2757.4(10)	2687.5(11)
Densidad [g cm^{-3}]	1.388	1.481
Z	2	2
μ [mm^{-1}]	0.75	0.868
Temperatura [K]	100(2)	293(2)
Reflexiones medidas	31621	19142
Reflexiones independientes [R_{int}]	11272 (R_{int} = 0.0558)	9217 (R_{int} = 0.0875)
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0.0428, wR2=0.0970	R1=0.0823, wR2=0.1668
Índices R (todos los datos)	R1=0.0667, wR2=0.1041	R1=0.177, wR2=0.2282

Tabla 3.9. Principales datos cristalográficos de los complejos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$.

La unidad asimétrica del complejo de níquel contiene una molécula de complejo $[Ni(DAPMBC)]_2$ mientras que el de cobre contiene una molécula $[Cu(DAPMBC)]_2$ solvatada con dos moléculas de auga. Ambos compuestos son complejos dinucleares, con dos ligandos extendiéndose interlazados, dando lugar en los dos casos a una doble hélice. En la celda unidad están presentes los dos enantiómeros.#

Cada una de las dos unidades de ligando, $DAPMBC^{2-}$ se comporta, como sucede en los complejos metálicos obtenidos por síntesis electroquímica con ligandos de tipo hidrazona dianiónicos, utilizando cinco [ONNNO] de sus siete [OONNNOO] átomos donadores: el nitrógeno piridínico, los dos átomos de oxígeno carbonílicos y los dos nitrógenos imínicos; no utiliza los oxígenos metoxibencílicos. Cada átomo de cobre ocupa el compartimento interno de cada uno de los ligandos.

#

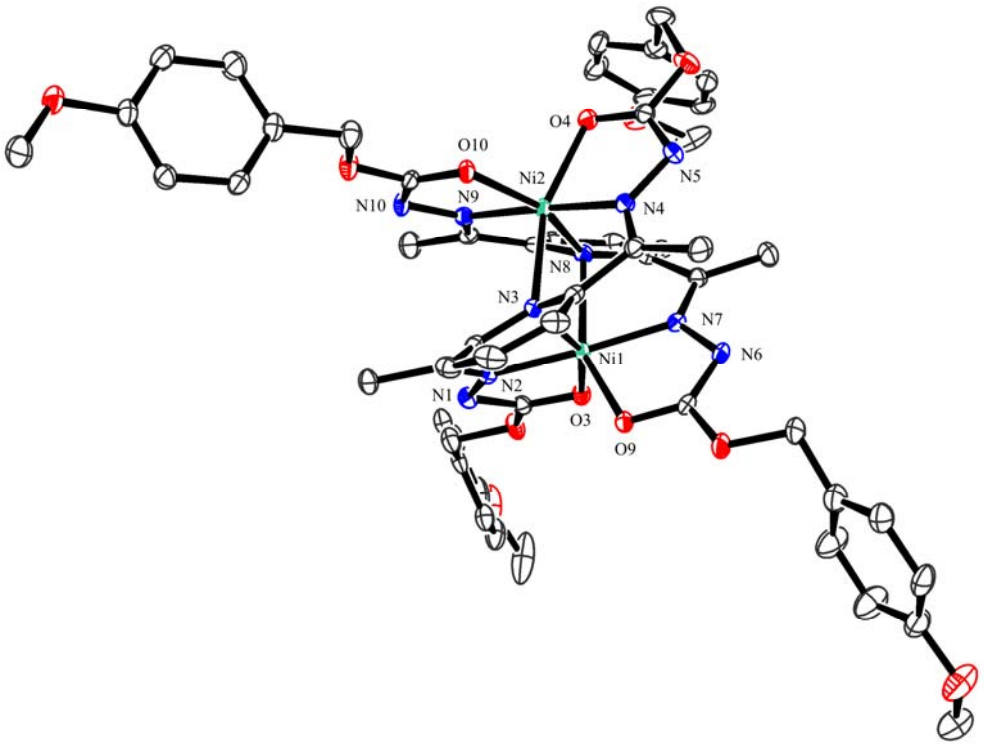


Figura 3.9. Representación ORTEP del complejo $[Ni^{II}_2(DAPMBC)_2]$.

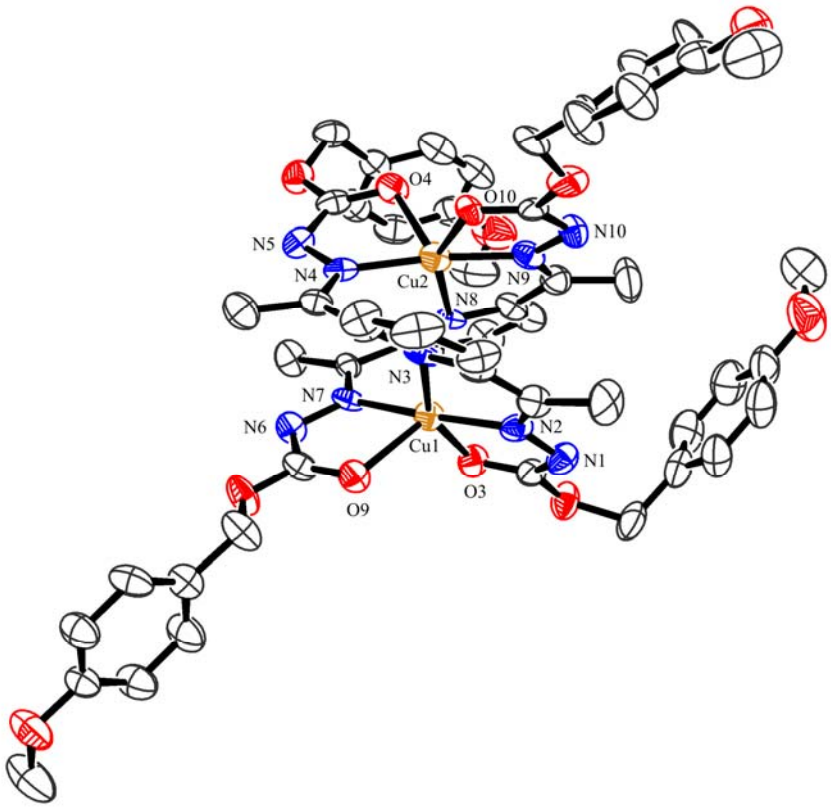


Figura 3.10. Representación ORTEP del complejo $[Cu^{II}_2(DAPMBC)_2]\cdot 2H_2O$.

Sin embargo, el reparto de los átomos donadores difiere en los dos complejos. En el complejo de níquel cada ligando utiliza un átomo de nitrógeno imínico y un oxígeno carbonílico para enlazarse a uno de los iones metálicos. Una rotación alrededor del enlace C-C adyacente a la piridina permite al nitrógeno piridínico actuar como puente entre dos átomos metálicos. Una rotación adicional sobre el enlace C-C permite el establecimiento del enlace de los restantes nitrógeno imínico y oxígeno carbonílico al segundo átomo de níquel. Dicho modo de coordinación da lugar a un helicato dinuclear de doble hebra [6+6] con un entorno octaédrico distorsionado $[N_4O_2]$ alrededor de los dos átomos de níquel. La distancia intramolecular Ni-Ni es de 3.00(2) Å.

Por el contrario, en el complejo de cobre cada hebra de ligando emplea el oxígeno carbonílico y los nitrógenos imínico y piridínico para

enlazarse a uno de los átomos de cobre. La rotación en torno al enlace C-C del segundo dominio enlazante permite la coordinación del oxígeno carbonílico y el nitrógeno imínico restante a un segundo átomo de cobre, generándose una estructura *bis*helicoidal [5+5]. Con estos cinco átomo dadores, la geometría alrededor del átomo metálico podría ser bipiramidal trigonal o pirámide de base cuadrada. El grado de trigonalidad se evalúa mediante el parámetro estructural angular $\tau = (\beta-\alpha)/60$ introducido por Addison,[10] donde α y β representan los dos ángulos mayores en torno al centro metálico con $\beta > \alpha$. Una geometría bipiramidal perfecta se asocia con $\tau = 1$, mientras que $\tau = 0$ es indicativo de una geometría de pirámide de base cuadrada perfecta. En este caso cada uno de los átomos de cobre está localizado en un entorno plano-piramidal distorsionado ($\tau 1 = \tau 2 = 0.26$). Un cuarto nitrógeno en posición axial se localiza a una distancia más larga (2.65 Å).

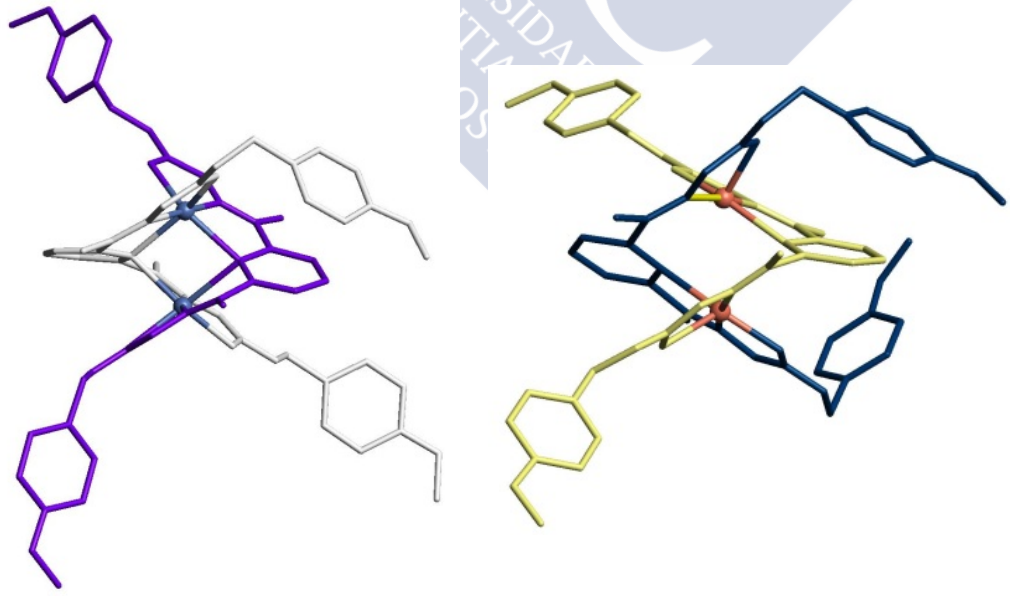


Figura 3.11. Representación en *sticks* de los dihelicatos $[Ni(DAPMBC)]_2$ (izquierda) y $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ (derecha), que muestra el diferente grado de apertura de las hebras.

[10] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Werchoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

La distancia intramolecular entre los iones Cu(II) es de 3.24 Å, mayor que en el complejo de níquel. El aumento de la distancia intermetálica puede atribuirse a la ausencia en la estructura de los enlaces puente establecidos a través de los nitrógenos piridínicos M1-N_{Py}-M2-N_{Py} (figura 3.11).

$[Ni(DAPMBC)]_2$					
C(1)-O(1)	1.439(5)	C(36)-O(9)	1.275(3)	N(3)-Ni(1)	2.264(2)
C(2)-O(1)	1.368(3)	C(36)-N(6)	1.323(3)	N(3)-Ni(2)	2.320(2)
C(8)-O(2)	1.456(3)	C(36)-O(8)	1.349(3)	N(4)-N(5)	1.378(3)
C(11)-N(2)	1.290(3)	C(38)-N(7)	1.292(3)	N(4)-Ni(2)	1.971(2)
C(12)-N(3)	1.356(3)	C(39)-N(8)	1.363(3)	N(6)-N(7)	1.381(3)
C(16)-N(3)	1.362(3)	C(43)-N(8)	1.361(3)	N(7)-Ni(1)	1.954(2)
C(18)-N(4)	1.291(3)	C(45)-N(9)	1.287(3)	N(8)-Ni(2)	2.299(2)
C(19)-O(4)	1.260(3)	C(46)-O(10)	1.261(3)	N(8)-Ni(1)	2.360(2)
C(19)-N(5)	1.339(3)	C(46)-N(10)	1.338(3)	N(9)-N(10)	1.370(3)
C(19)-O(5)	1.350(3)	C(46)-O(11)	1.344(3)	N(9)-Ni(2)	1.966(2)
C(20)-O(5)	1.460(3)	C(47)-O(11)	1.451(3)	O(3)-Ni(1)	2.0381(17)
C(24)-O(6)	1.376(3)	C(51)-O(12)	1.381(3)	O(4)-Ni(2)	2.0360(17)
C(27)-O(6)	1.416(4)	C(51)-C(52)	1.382(4)	O(9)-Ni(1)	2.0468(18)
C(28)-O(7)	1.419(4)	C(54)-O(12)	1.424(3)	O(10)-Ni(2)	2.0573(17)
C(29)-O(7)	1.358(3)	N(1)-N(2)	1.385(3)	Ni(1)-Ni(2)	3.0002(8)
C(35)-O(8)	1.458(3)	N(2)-Ni(1)	1.962(2)		

Tabla 3.10. Principales distancias de enlace [Å] para el dihelicato $[Ni(DAPMBC)]_2$.

La situación coordinativa encontrada en el complejo $[Ni(DAPMBC)]_2$ es semejante a la existente en el complejo $[Ni_2(H_2daps)_2(py)_2]$ CH_2Cl_2, derivado del ligando hidrazona H_4daps.[2,3] Asimismo el comportamiento coordinativo encontrado en el complejo $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ ha sido descrito para el complejo $[Cu(H_2daps)(H_2O)]_2$, pero a diferencia de éste, en el que cada uno de los átomos de cobre necesitaba una molécula de agua para alcanzar la

geometría octaédrica,[5] en este complejo los dos átomos metálicos ven satisfechos sus requerimientos coordinativos con el entorno que le proporcionan las dos unidades de ligando, alcanzando una coordinación cinco en un entorno piramidal de base cuadrada muy distorsionado). Se trata pues de un nuevo modo de coordinación para los complejos con ligandos pentadentados derivados de diacetilpiridina, poniendo de manifesto la enorme versatilidad que este tipo de sistemas presenta a la hora de enlazarse a átomos metálicos.

$[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$					
C(1)-O(1)	1.44(2)	C(36)-O(9)	1.267(10)	N(9)-N(10)	1.35(2)
C(2)-O(1)	1.369(14)	C(36)-N(6)	1.333(11)	N(9)-Cu(2)	1.906(8)
C(8)-O(2)	1.470(11)	C(36)-O(8)	1.337(10)	O(4)-Cu(2)	2.128(6)
C(11)-N(2)	1.296(11)	C(38)-N(7)	1.279(10)	O(9)-Cu(1)	2.204(6)
C(12)-N(3)	1.356(10)	C(39)-N(8)	1.340(10)	O(12)-C(51)	1.367(11)
C(16)-N(3)	1.332(11)	C(43)-N(8)	1.375(11)	Cu(2)-O(10)	2.04(2)
C(18)-N(4)	1.291(10)	C(45)-N(9)	1.274(11)	Cu(1)-O(3)	2.003(6)
C(19)-O(4)	1.250(10)	C(54)-O(12)	1.427(14)	N(1)-C(9)	1.323(9)
C(19)-N(5)	1.340(11)	N(2)-N(1)	1.389(10)	C(9)-O(3)	1.262(9)
C(19)-O(5)	1.353(10)	N(2)-Cu(1)	1.930(7)	C(9)-O(2)	1.349(9)
C(20)-O(5)	1.466(11)	N(3)-Cu(1)	2.184(6)	N(10)-C(46)	1.338(15)
C(24)-O(6)	1.377(13)	N(4)-N(5)	1.386(9)	C(46)-O(10)	1.257(14)
C(27)-O(6)	1.404(15)	N(4)-Cu(2)	1.946(7)	C(46)-O(11)	1.350(14)
C(28)-O(7)	1.424(13)	N(6)-N(7)	1.372(10)	O(11)-C(47)	1.42(3)
C(29)-O(7)	1.362(11)	N(7)-Cu(1)	1.971(7)	Cu(2)-Cu(1)	3.2418(17)
C(35)-O(8)	1.447(10)	N(8)-Cu(2)	2.228(6)		

Tabla 3.11. Principales distancias [Å] de enlace para el dihelicato $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$.

$[Ni(DAPMBC)]_2$		**$[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H2O$**	
O(3)-C(9)-O(2)	114.4(2)	O(3)-C(9)-O(2)	114.7(7)
N(1)-C(9)-O(2)	117.6(2)	N(1)-C(9)-O(2)	117.6(7)
C(11)-N(2)-N(1)	121.2(2)	C(11)-N(2)-N(1)	120.9(8)
N(3)-C(12)-C(11)	116.4(2)	N(3)-C(12)-C(11)	115.1(7)
N(3)-C(16)-C(15)	121.2(2)	N(3)-C(16)-C(15)	121.5(8)
C(18)-N(4)-N(5)	120.5(2)	C(18)-N(4)-N(5)	118.4(7)
N(5)-C(19)-O(5)	111.3(2)	N(5)-C(19)-O(5)	111.9(8)
O(4)-C(19)-N(5)	128.5(2)	O(4)-C(19)-N(5)	129.0(8)
N(9)-Ni(2)-O(10)	78.61(8)	N(9)-Cu(2)-O(10)	74.6(5)
N(9)-Ni(2)-N(8)	75.81(8)	N(9)-Cu(2)-N(8)	78.2(3)
N(8)-Ni(2)-N(3)	98.95(8)	N(4)-Cu(2)-O(4)	77.7(3)
N(4)-Ni(2)-N(3)	76.35(8)	O(4)-Cu(2)-O(10)	110.3(7)
N(4)-Ni(2)-O(4)	78.41(8)	N(9)-Cu(2)-N(4)	172.5(3)
O(4)-Ni(2)-O(10)	101.27(7)	O(9)-C(36)-O(8)	121.4(8)
N(9)-Ni(2)-N(4)	176.99(9)	O(9)-C(36)-N(6)	126.6(9)
O(9)-C(36)-O(8)	113.8(2)	C(38)-N(7)-N(6)	118.2(7)
O(9)-C(36)-N(6)	128.1(2)	N(8)-C(39)-C(38)	116.4(7)
C(38)-N(7)-N(6)	120.5(2)	N(8)-C(43)-C(45)	115.2(8)
N(8)-C(39)-C(38)	116.8(2)	C(45)-N(9)-N(10)	111.2(10)
N(8)-C(43)-C(45)	116.3(2)	O(10)-C(46)-N(10)	128.5(17)
C(45)-N(9)-N(10)	119.7(2)	O(10)-C(46)-O(11)	118.5(17)
O(10)-C(46)-N(10)	128.2(2)	N(7)-Cu(1)-O(3)	94.7(3)
O(10)-C(46)-O(11)	120.5(2)	N(2)-Cu(1)-N(3)	78.2(3)
N(7)-Ni(1)-O(3)	99.02(8)	N(2)-Cu(1)-O(3)	79.3(3)
N(7)-Ni(1)-N(8)	75.96(8)	O(3)-Cu(1)-O(9)	114.2(2)
N(2)-Ni(1)-N(3)	76.58(8)	N(7)-Cu(1)-N(2)	171.6(3)
N(2)-Ni(1)-O(3)	78.95(8)		
O(3)-Ni(1)-O(9)	105.76(7)		
N(7)-Ni(1)-N(2)	175.37(9)		
N(3)-Ni(1)-N(8)	98.81(8)		

Tabla 3.12. Principales ángulos [º] de enlace para los dihelicatos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$.

Los valores de las distancias y ángulos de enlace ponen de manifiesto la no equivalencia entre los entornos de los dos átomos metálicos en ambos helicatos, lo que da lugar a un cierto grado de asimetría en ambos complejos. En ellos se puede observar la presencia de dos surcos de diferente tamaño dentro de la estructura de doble hélice[11] (figura 3.12). Esta asimetría raramente ocurre en metalohelicatos y generalmente se atribuye al establecimiento de interacciones de π-stacking.[12] Sin embargo en estos helicatos la simetría debe ser atribuida a las diferentes conformaciones adoptadas por los grupos metoxibencil terminales, que están dispuestos de forma diferente alrededor de los iones metálicos para evitar interacciones repulsivas desfavorables, tal como se mencionó anteriormente. Esta disposición asimétrica tiene además cierta semejanza con la asimetría que presenta la estructura de doble hélice del ADN.

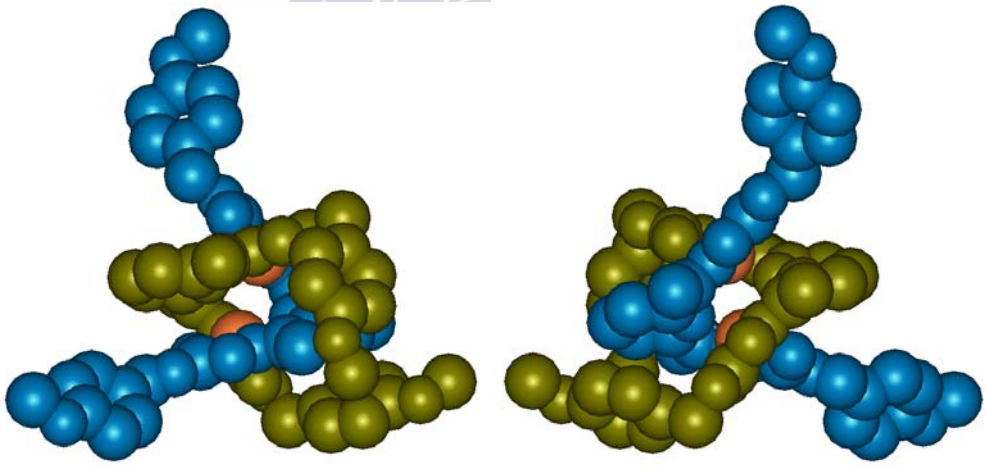


Figura 3.12. Surcos mayor y menor en el helicato asimétrico $[Cu^{II}(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$.

[11] a) M. J. Hannon, C. L. Painting, N. W. Alcock, *Chem. Commun*., **1999**, 2023; b) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2001**, 1863; c) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc*., **1984**, 106, 4486.

[12] d) J. C. Peberdy, J. Malina, S. Khalid, M. J. Hannon, A. Rodger, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 1937; e) S. D. Reid, A. J. Blake, W. Koeckenberger, C. Wilson, J. B. Love, *Dalton Trans*., **2003**, 23, 4387.

Las distancias Ni-N_{im} (*ca.* 1.97 Å) son bastante más cortas que las de los enlaces Ni-N_{py} (desde 2.360(2) hasta 2.264(2)). Para cada átomo de níquel una de las distancias Ni-N_{py} es más corta que la otra lo que pone de manifiesto la asimetría del helicato [Ni1-N3 2.264(2) y Ni1-N8 2.360(2) Å; Ni2-N3 2.320(2) y Ni2-N8 2.299(2) Å]. La distancia más corta corresponde a la interacción entre el átomo de níquel y el anillo piridínico localizado en posición axial. Las distancias Ni-O y Ni-N son del mismo orden para los dos átomos metálicos (2.03-2.05 Ni1-N3 2.262(2) y Ni-N8 2.360(2) Å) y no merecen mayor comentario. El comportamiento coordinativo en este helicato respecto al establecimiento de los puentes piridínicos es semejante al que presenta el helicato $[Ni_2(H_2daps)_2]\cdot CH_2Cl_2$ derivado del ligando hidrazona H_4daps, siendo las distancias de enlace del mismo orden.

Las distancias Cu-N_{py} y Cu-$O_{carbonílico}$, que son del orden de las que presentan otros complejos de Cu(II), tanto mono,[13] di[14] como trinucleares[15] con ligandos bases de Schiff, son mayores que las que presenta $[Cu(H_2daps)(H_2O)]_2$, mientras que las distancias Cu-N_{im} son menores. Esto podría ser explicado en base al mayor grado de apertura y entrecruzamiento que presentan las dos hebras en el complejo $[Cu(DAPMBC)]_2\cdot 2H_2O$. Para cada metal las longitudes de los enlaces Cu-N_{im} son diferentes entre sí (para Cu1 1,930(7) Å y 1,971(7) Å) y las dos notablemente menores que la distancia Cu1-N_{py} (2,184(6) Å), lo que también da cuenta de la asimetría del complejo.

En el caso del helicato de cobre la coordinación de cada metal a cada uno de los N_{py} puede explicarse analizando las distancias de enlace y la orientación de los anillos piridínicos. Así cada anillo piridínico está orientado hacia uno sólo de los átomos de cobre (figura 3.13), al que se enlaza, Cu1-N3 (2,184 Å) y Cu2-N8 (2,228 Å). Las distancias de cada metal al otro átomo de nitrógeno piridínico son demasiado largas, Cu1-N8 y Cu2-N3 (*ca.* 2,6 Å). Las demás distancias de enlace son las esperadas para complejos dinucleares de Cu(II) con bases de Schiff y no requieren de un estudio adicional.

[13] K. Andjelkovic, I. Ivanovic, S. R. Niketic, B. Preslenik, V. M. Leovac, *Polyhedron*, **1997**, 16, 4221.
[14] M. Shu, W. Sun, C. Duan, Y. Fu, W. Zhang, W. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 729
[15] J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem Commun*., **1999**, 1953.

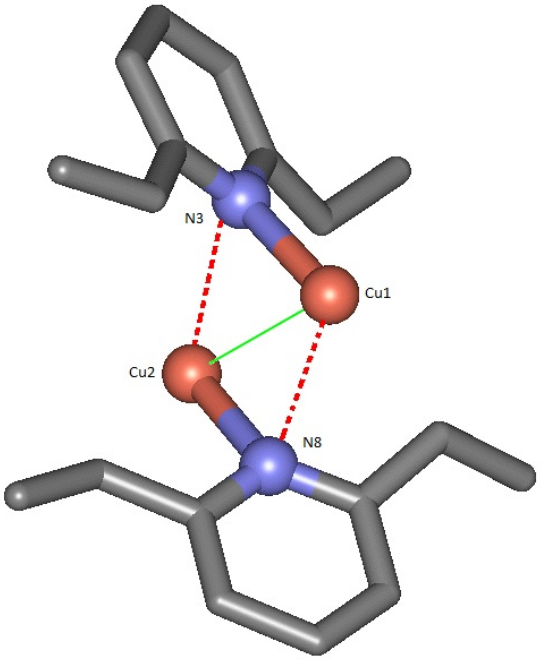


Fig. 3.13. Vista parcial del complejo $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ en el que se puede observar la orientación de los anillos piridínicos.

La distancia de enlace entre los átomos de níquel es de 3.000(2), menor que la del helicato de cobre 3,2418(17) Å, hecho que debe ser atribuido al establecimiento de los puentes a través de los anillos piridínicos. En ambos casos las distancias son indicativas del establecimiento de un cierto grado de interacción metal-metal, lo que se confirmará más tarde a partir de los estudios magnéticos.

Mientras que el helicato de níquel no presenta interacciones por enlace de hidrógeno clásicas, la existencia de dos moléculas de agua solvatando la estructura del helicato de cobre da lugar a un entramado de enlaces de hidrógeno, en los que intervienen también los carbonos metilénicos y piridínicos (tabla 3.13).

$[Ni(DAPMBC)]_2$			
D-H···A	**D···A (Å)**	**D-H···A (º)**	**Operación de simetría**
C10-H10A ··N1	2.851(3)	106	
C13-H13···O9	3.395(3)	159	−*x*+2, −*y*, −*z*+1
C17-H17A···N6	2.841(4)	101	
C26-H26···O4	3.421(4)	159	−*x*+2, −*y*+1, −*z*+2
C27-H27C···O3	3.299(4)	159	−*x*+2, −*y*, −*z*+2
C35-H35B···N7	2.668(4)	106	
C37-H37A···N7	2.838(4)	100	
C42-H42···O7	3.264(4)	162	*x*+1, *y*+1, *z*+1
$[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$			
D-H···A	**D···A (Å)**	**D-H···A (º)**	**Operación de simetría**
O13-H13B···N6	2.971 (11)	166 (13)	
O13-H13A···O12	3.027 (11)	163 (13)	*x*+1, *y*+1
O14-H14B···O13	2.979 (14)	177 (14)	*x*−1, *y*, *z*
O14-H14A···N5	3.047 (12)	159 (14)	*x*−1, *y*, *z*
C10-H10C···N1	2.828 (12)	107	
C44-H44A···N10	2.60(2)	106	
C20-H20B···O1	3.384(12)	147	*x*+1, *y*, *z*;
C26-H26···O4	3.323(12)	137	−*x*+1, −*y*, −*z*+1
C27-H27A···O3	3.450(14)	162	−*x*+1, −*y*+1, −*z*+1
C42-H42···O7	3.349(12)	151	*x*−1, *y*−1, *z*−1

Tabla 3.13. Principales parámetros de los enlaces de hidrógeno [Å, °] para los complejos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$.

Así, la celda unidad de los complejos muestra una estructura ordenada con canales generados por los huecos implícitos en la estructura de doble hélice. Las dimensiones de estos canales pueden definirse en función del paralelepípedo generado por las distancias de enlace metal-metal. La

celda del helicato de cobre presenta mayores canales de mayor amplitud, que surgen de la disposición casi ortogonal que presentan entre si las dos hebras de cada hélice (figura 3.14) lo que da lugar a una estructura de rejilla tridimensional.[16]

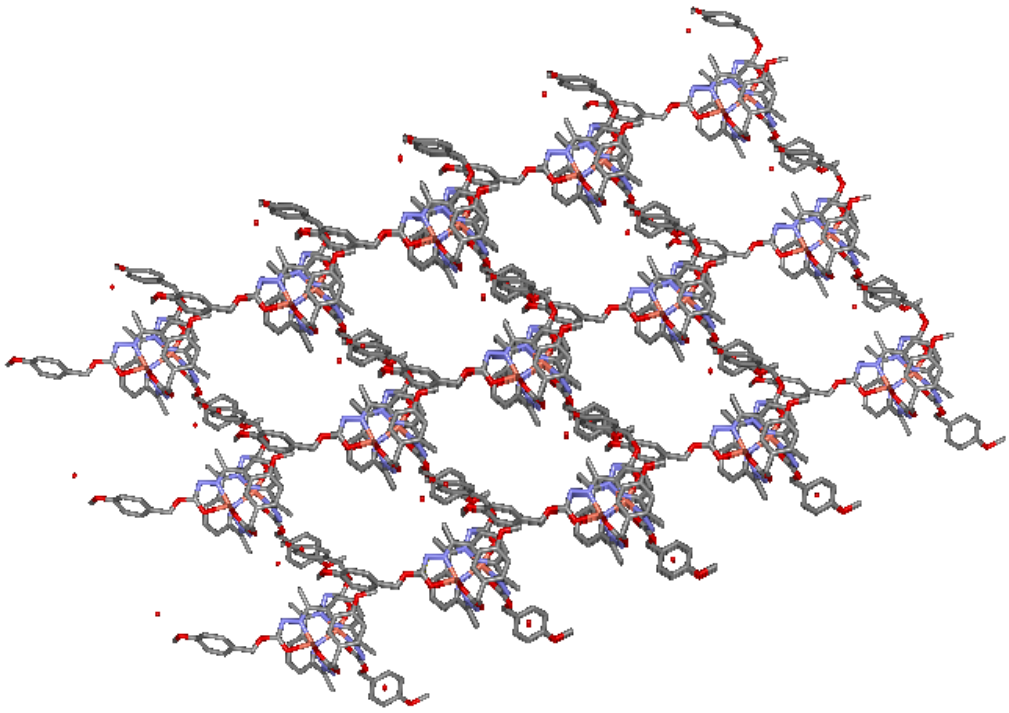


Figura 3.14. Celda unidad del complejo $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ en el que se puede observar la formación de una rejilla tridimensional.

La utilización de ligandos hidrazona para la obtención de helicatos ha sido limitada, centrándose en aquellos derivados de Fe(II),[17] Ag(I)[18], Pb(II),[19] Hg(II)[20] y iones lantánidos.[21] Es por ello que los dos compuestos aquí

[16] L. Zhang, P. Cheng, L. Tang, L. Weng, Z. Jiang, D. Liao, S. Yan, G. Wang, *Chem Commun*., **2000**, 717.

[17] P. V. Bernhardt, P. Chin D. R Richardson, *Dalton Trans.*, **2004**, *20*, 3342.

[18] a) D. J. Hutchinson, S. A. Cameron, L. R. Hanton, S. C Moratti, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(9), 5070; b) Q. Sun; M. Wei; Y. Bai, C. He, Q. Meng, C. Duan, *Dalton Trans*., **2007**, 36, 4089; c) A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, G. Vaughan, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J*., **2007**, *13* (1), 59.

[19] E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Dalton Trans*., **2009**, 7639.

[20] G. Schaeffer, J. M. Harrowfield, J.-M. Lehn, A. K. H. Hirsch, *Polyhedron*, **2012**, *41* (1), 40.

[21] a) M. Albrecht, I. Latorre, G. Mehmeti, K. Hengst, I. M. Oppel, *Dalton Trans*., **2011**, *40* (45), 12067; b) X. Zhu, C. He, D. Dong, Y. Liu, C. Duan, *Dalton Trans*., **2010**, *39* (42), 10051.

descritos demuestran que el diseño de ligandos sencillos tipo base de Schiff representan un modo de aproximación adecuado al campo de los helicatos metalosupramoleculares. Más concretamente, el empleo de un ligando largo y flexible como H_2DAPMBC parece jugar un papel determinante en la estructura asimétrica que presentan ambas hélices, lo que da lugar a surcos de diferente tamaño de forma reminiscente con el ADN.

3.2.2.4. Medidas magnéticas a temperatura ambiente y variable

Los valores de los momentos magnéticos de los compuestos de Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) son del orden de los valores esperados para iones metálicos en estado de oxidación +2 de alto espín en un entorno piramidal o bipiramidal pentagonal y comportándose como magnéticamente diluidos a temperatura ambiente. Esto confirma que el estado de oxidación de estos centros metálicos es +2, lo que indica que tuvo lugar la bidesprotonación del ligando H_2DAPMBC. Los valores se recogen en la tabla 3.14.

Complejo	μ(M.B.)
Fe(DAPMBC)·4H_2O	4.1
Co(DAPMBC)·4H_2O	3.7
[Ni(DAPMBC)]$_2$	3.4
[Cu(DAPMBC)]$_2$	2.4
[Zn(DAPMBC)]$_2$·2H_2O	0
Cd(DAPMBC)·3H_2O	0

Tabla 3.14. Momentos magnéticos medidos a temperatura ambiente para los complejos de la serie H_2DAPMBC.

Los complejos de Zn(II) y Cd(II) presentan valores de momentos magnéticos próximos a cero, como corresponde a sistemas diamagnéticos.

En el caso de los complejos de níquel y cobre para los cuales se

obtuvieron las estructuras de difracción de rayos X (*vide supra*) se llevaron a cabo estudios de magnetismo a temperatura variable sobre las muestras cristalinas.

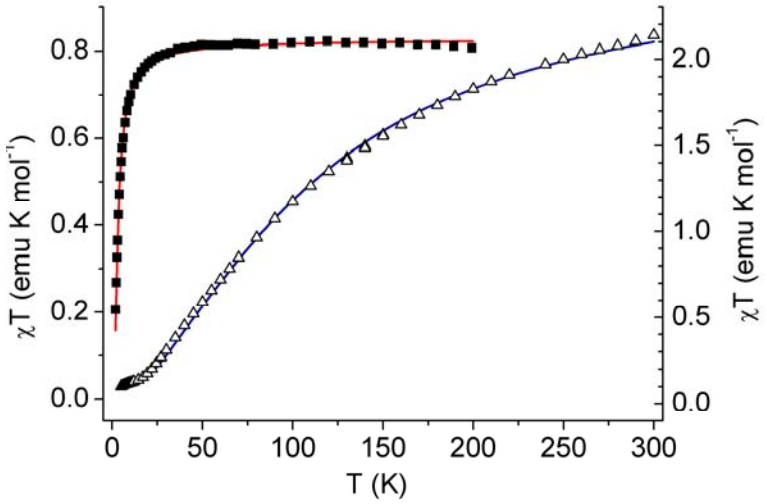


Figura 3.15. Representación de χT *vs* T para los helicatos $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ (cuadrados, eje izquierdo) y $[Ni(DAPMBC)]_2$ (triángulos, eje derecho) junto con las correspondientes curvas de ajuste (parámetros comentados en el texto).

La representación de χT frente a T para el complejo de cobre, que se muestra en la figura 3.15, muestra claramente evidencias de un débil acoplamiento antiferromagnético intramolecular con un valor para la constante χT de 0.82 emu K mol^{-1} (de acuerdo con dos centros metálicos desacoplados S = 1/2 and g > 2.00) entre 200 y 40 K con una disminución a temperaturas más bajas. El máximo en la gráfica χ *vs* T se observa a 3 K, así como el punto de inflexión en la representación de la magnetización en función del campo sobre 4 T (figuras 3.16 y 3.17), lo que sugiere una separación entre los estados singlete-triplete de 3-4 cm^{-1}. Esto fue confirmado mediante el correspondiente ajuste utilizando la ecuación de Bleaney-Bowers, siendo los mejores valores de ajuste de g = 2.07 ± 0.03, *J* = 3.5 ± 0.1 cm^{-1} (*H* = *J*S1S2, R^2 = 0.997). La debilidad de esta interacción no es inesperada, a la vista de la larga distancia entre los átomos de cobre y el escaso éxito de las rutas de intercambio a través de los nitrógenos no

enlazados, que implicarían pares de orbitales dx^2-y^2 y dz^2 en los dos átomos metálicos.

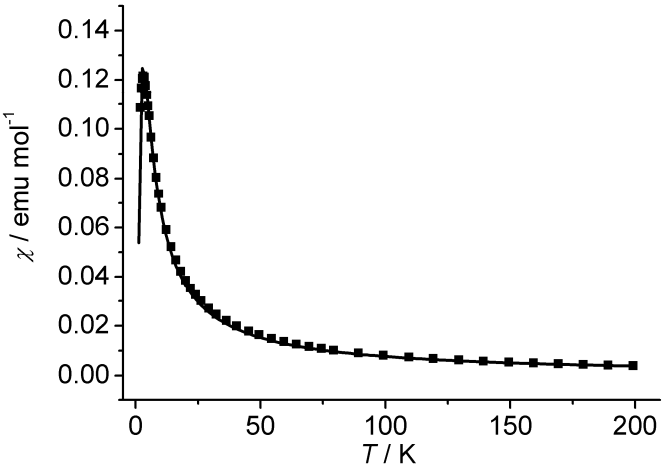


Figura 3.16. Representación de la curva χ vs T para $[Cu(DAPMBC)]_2$ con su correspondiente curva de ajuste según los parámetros comentados en el texto.

Una vez establecido mediante difracción de rayos X que el ligando H_2DAPMBC forma helicatos dinucleares [5+5] para los iones Cu(II) y [6+6] para Ni(II), es de esperar que la sustitución de los iones Cu(II) por Ni(II) de lugar a una interacción magnética más fuerte debido a la existencia de enlaces puente con los nitrógenos piridínicos.

En efecto la distancia entre los iones Ni(II) es más corta en el dihelicato de níquel, lo que sugiere la existencia de una ruta de intercambio diferente a través de los puentes piridínicos, lo que daría lugar a un fortalecimiento del acoplamiento por intercambio en este helicato. Como muestra la representación de χT frente a T (figura 3.15) el acoplamiento de intercambio es significativamente más intenso que en el complejo de cobre. De hecho el valor de χT no alcanza su máximo incluso a 300 K, indicando que los dos centros de níquel no están todavía completamente desacoplados. La notable fuerza del acoplamiento antiferromagnético se confirma adicionalmente por el hecho de que χT está virtualmente por debajo de cero a 300 K, indicando la existencia de un estado singlete completamente poblado. El análisis cuantitativo de los datos magnéticos da lugar como

mejores valores de ajuste J = 65.8 ± 0.7cm $^{-1}$, g = 2.30 ± 0.02, con la inclusión de una impureza paramagnética ρ = 5% (R^2 = 0.999).

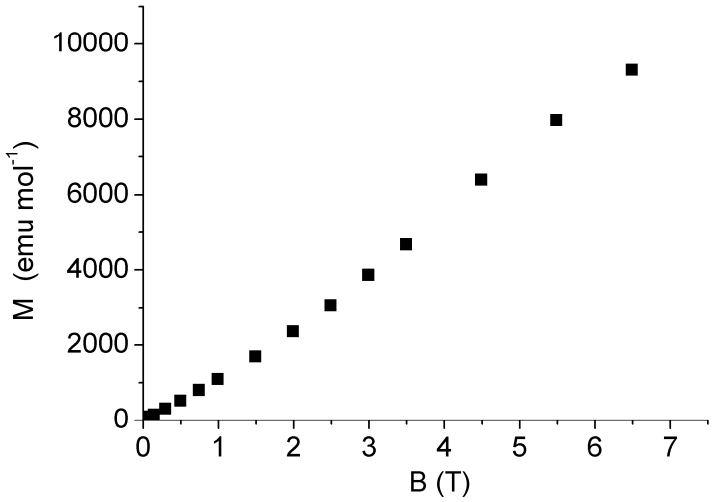


Figura 3.17. Curva del campo dependiente de la magnetización para $[Cu(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ medido a 2 K. El punto de inflexión alrededor de 4 T indica que tiene lugar la transición de singlete a triplete.

En conclusión, hemos demostrado que una elección adecuada de los centros metálicos con unas preferencias geométricas determinadas nos permite modular la fuerza del intercambio magnético en un helicato dinuclear autoensamblado. Hasta donde sabemos, este es el primer caso de una entidad supramolecular helicoidal con propiedades magnéticas controlables. Creemos que esta estrategia (figura 3.18) puede abrir nuevas perspectivas para programar nuevos materiales magnéticos basados en helicatos, ya que consideramos que este comportamiento puede ser expandido a sistemas que contengan hebras orgánicas más largas con más de dos dominios enlazantes.

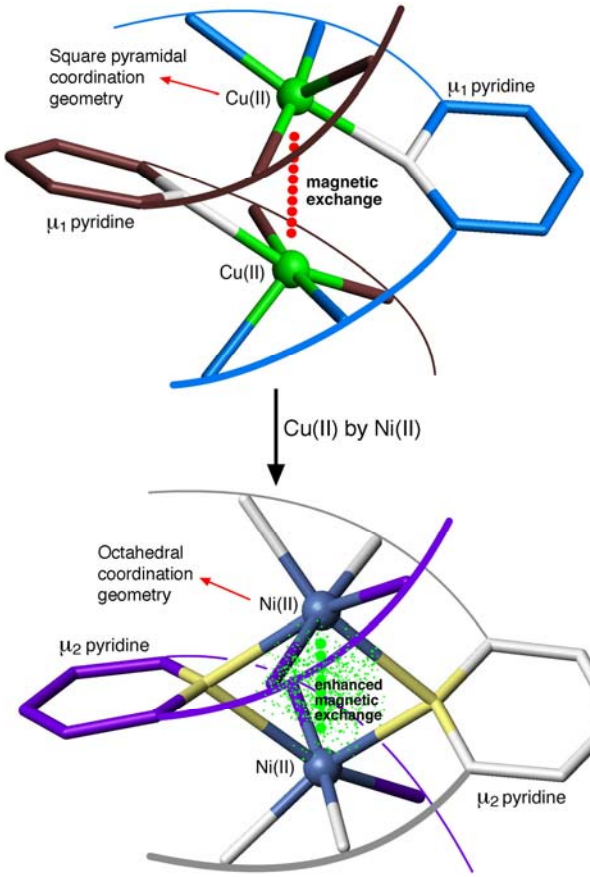


Figura 3.18. Representación esquemática de la estrategia para controlar la interacción magnética entre los dos iones metálicos de un helicato dinuclear. La habilidad de la unidad piridina del helicando de actuar como donador μ_1 o μ_2, según sean las preferencias coordinativas de los iones metálicos, es el factor que hace posible el controlar la fortaleza de la interacción magnética en el helicato.

3.2.2.5. Espectrometría de masas

Se utilizaron las técnicas FAB (utilizando como matriz MNBA) y ESI+. Los datos obtenidos se recogen en la tabla 3.15 mientras que en las figuras 3.19 y 3.20 se muestran, a modo de ejemplo, el espectro FAB del complejo $[Ni(DAPMBC)]_2$ y el espectro ESI+ del complejo $[Cu(DAPMBC)]_2$.

Los espectros de masas FAB de los complejos metálicos exhiben picos relacionados con la existencia de fragmentos $[ML]^+$, lo que confirma la coordinación del ligando a los diferentes centros metálicos.

El espectro de masas FAB/ESI+ de algunos complexos exhibe, además del pico correspondiente a $[ML]^+$, un pico asignable a un fragmento $[ML]_2^+$, lo que podría sugerir la posible existencia de formas con estructura dímera de estequiometría M_2L_2. En los casos de los complejos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2\cdot$, para los que pudimos resolver su estructura por difracción de RX, resultando ser dímera, aparece con cierta intensidad el pico correspondiente a las especies dinucleares $[M(DAPMBC)]_2^+$.

Complejo	**m/z [Fragmento]**
$Fe(DAPMBC)\cdot 4H_2O$	573.0 $[ML]^+$
$Co(DAPMBC)\cdot 4H_2O$	577.0 $[ML]^+$
$[Ni(DAPMBC)]_2$	576.2 $[ML]^+$, 1153.3 $[M_2L_2+H]^+$
$[Cu(DAPMBC)]_2$	581.3 $[ML]^+$, 1163.3 $[M_2L_2+H]^+$
$[Zn(DAPMBC)]_2\cdot 2H_2O$	582.3 $[ML]^+$, 1165.8 $[M_2L_2+H]^+$
$Cd(DAPMBC)\cdot 3H_2O$	630.2 $[ML]^+$

Tabla 3.15. Señales más importantes en los espectros de masas FAB/ESI+ de los complejos derivados de H_2DAPMBC.

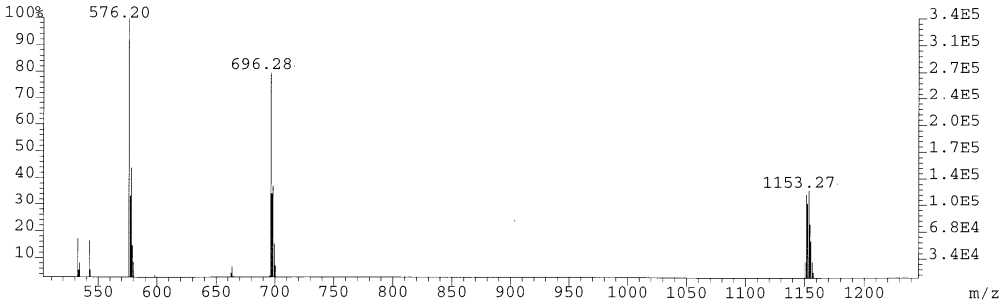


Figura 3.19. Espectro de masas FAB del complejo $[Ni(DAPMBC)]_2$.

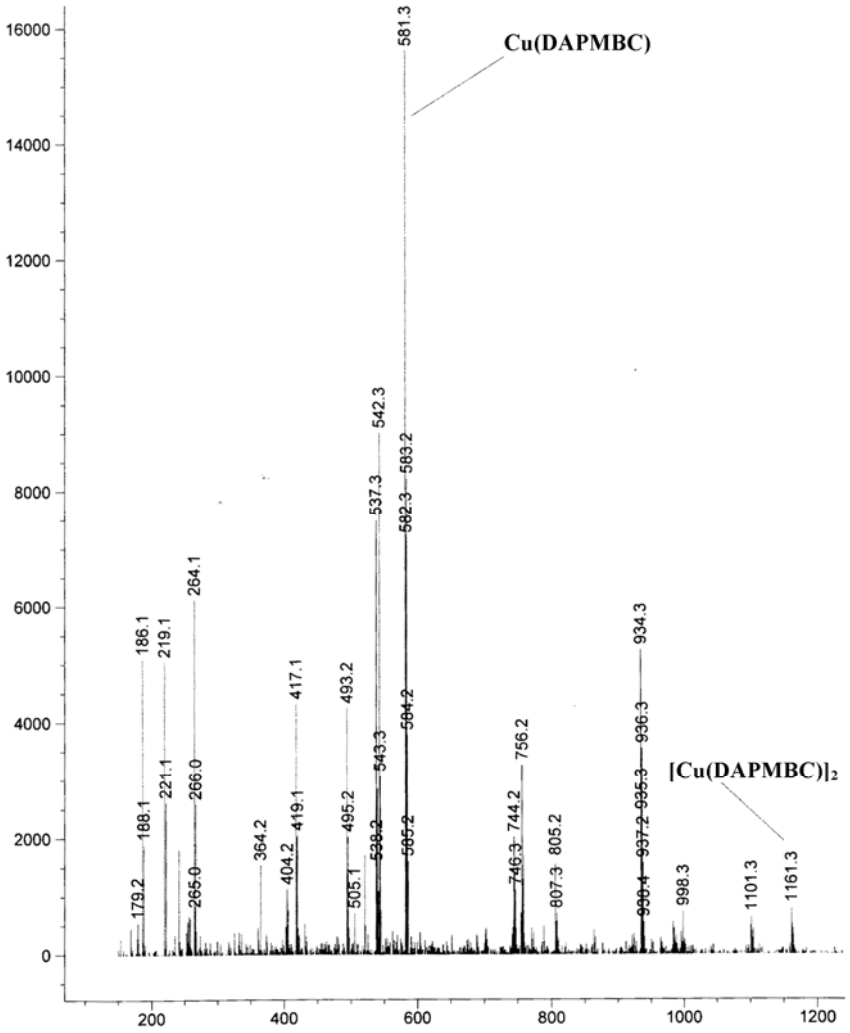


Figura 3.20. Espectro de masas ESI+ del complejo $[Cu(DAPMBC)]_2$.

3.2.2.6. Espectroscopia de RMN de ^{1}H

Los complejos diamagnéticos fueron caracterizados por RMN de ^{1}H. Los experimentos fueron realizados utilizando DMSO-d_6 como disolvente. En la figura 3.21 se muestra la superposición de la zona más representativa de los espectros del ligando libre y de los complejos de Zn(II) y Cd(II).

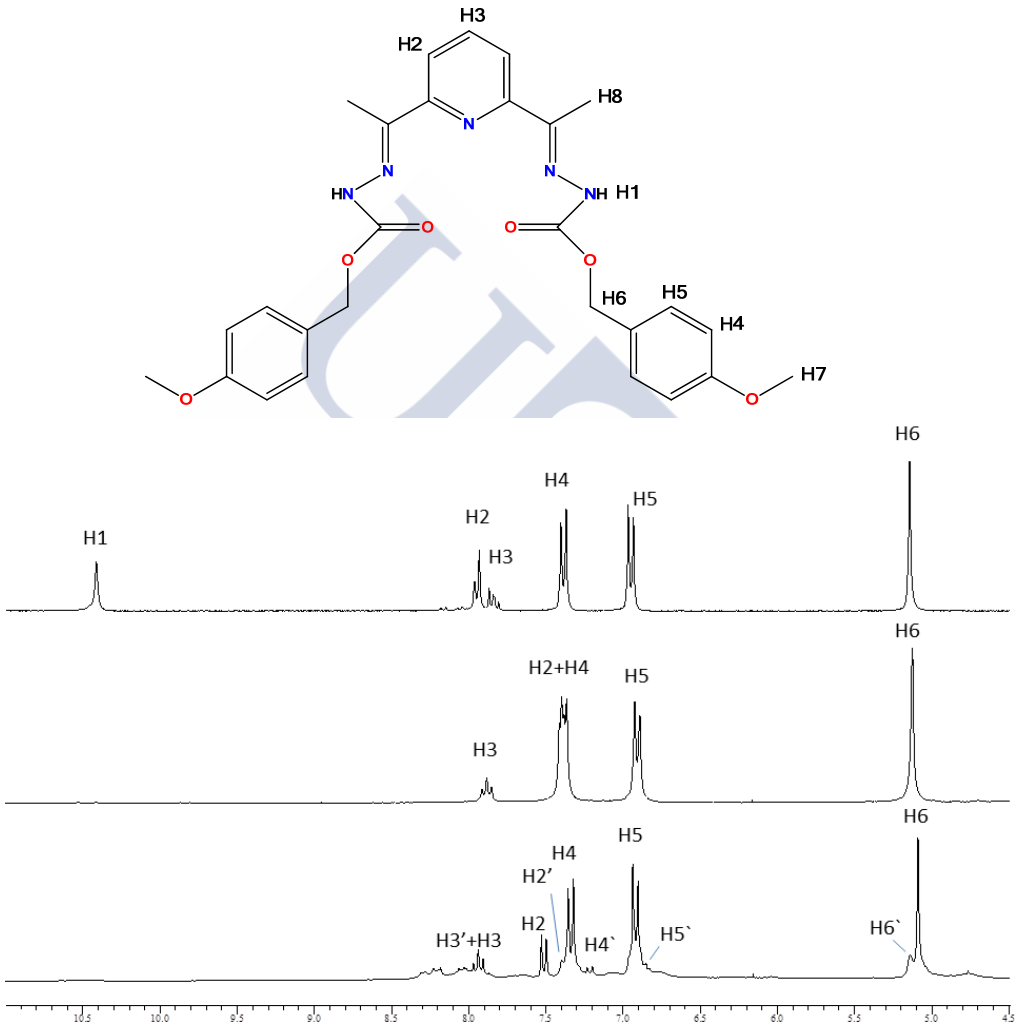


Figura 3.21. Superposición de espectros de RMN de ^{1}H del ligando H_2DAPMBC y de los complejos Cd(DAPMBC)·3H_2O y [Zn(DAPMBC)]$_2$·2H_2O.

[Zn(DAPMBC)]$_2$·2H_2O [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx, J)]: 8.04 (m, H3') 7.94 (t, H3, J=7,8 Hz), 7.52 (d, 2H2, J=7,8 hz), 7.39 (d, 2H2'), 7.34 (d, 2H4, J=7,8 Hz),7.22 (d, H4'), 6.92 (d, 2H, H5), 6.84 (m, H4'), 6.14 (s, 4H6'), 5.09 (s, 4H6), 3.75 (s, 6H6'), 3.73 (s, 6H6), 2.27 (s, 6H7).

Cd(DAPMBC)·3H_2O [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx, J)]: 7.88 (t, H3, J=7.8 Hz), 7.39 (m, 2H2+2H4, J=7.8 y 8.5Hz), 6.91 (d, 2H5**,** J=8.5 Hz), 6.13 (s, 4H6), 3.74 (s, 6H7), 2.21 (s, 6H8).

Estos espectros de RMN de ^{1}H revelan la coordinación del metal al ligando y muestran los siguientes aspectos reseñables:

1) La desaparición de la señal correspondiente a los protones hidracídicos H_1, que en el ligando aparecía a 10,4 ppm, lo que confirma la bidesprotonación del ligando y la coordinación a los iones Zn(II) y Cd(II).

2) La coordinación de los iones metálicos también provoca cambios significativos en la región aromática del espectro, pudiendo observarse la presencia de un triplete, H3, y de un doblete, H2, asignables a los protones aromáticos correspondientes a la piridina y que intercambian sus posiciones en los espectros de los complejos. Esto puede ser atribuido al fuerte apantallamiento que sufren los protones H2 causado por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Los restantes protones aromáticos, H4 y H5, apenas experimentan cambios en su desplazamiento químico respecto del ligando.

3) En la zona de protones alifáticos se observa un singlete en torno a 5 ppm correspondiente a los hidrógenos metilénicos, H6, un singlete a 3,74 ppm correspondiente a los grupos metoxilo, H_7, y un singlete sobre 2,3 ppm asignable a los grupos metilo, H_8.

4) Debemos además señalar que en el espectro del complejo $[Zn(DAPMBC)]_2 \cdot 2H_2O$ aparecen desdobladas todas las señales aromáticas, lo que podía ser indicativo de la presencia de dos especies en disolución o bien de la existencia de un cierto grado de asimetría en el dímero helicoidal.[22]

3.2.3. Propuesta estructural para los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis electroquímica

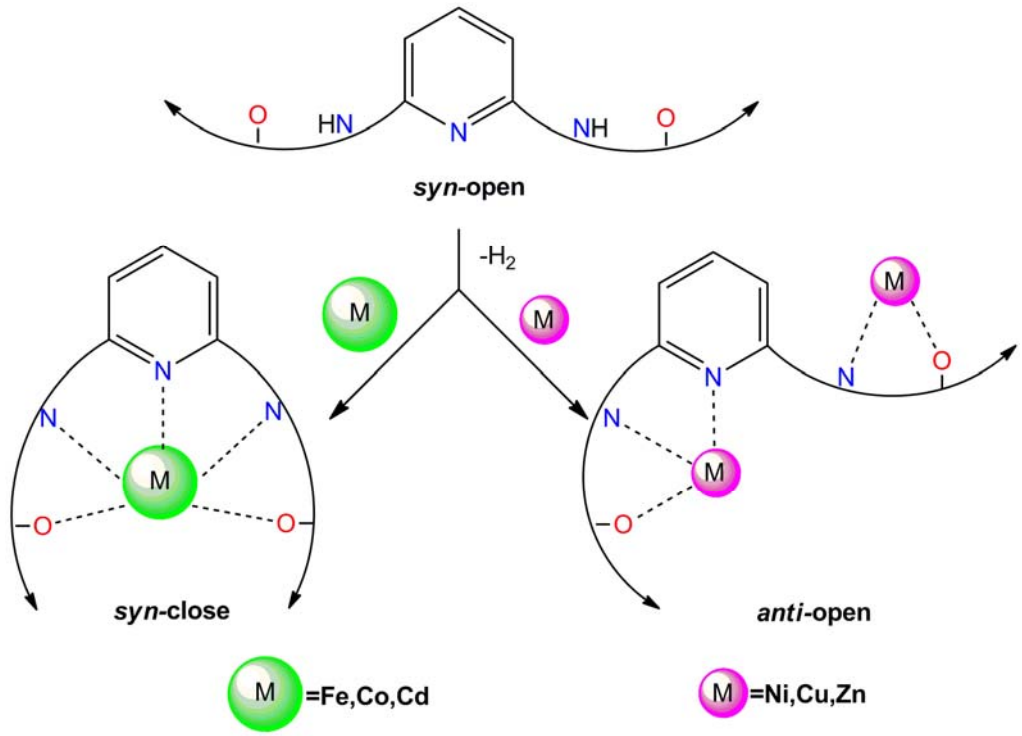
En el apartado 3.2.2.3 se han presentado y discutido las estructuras de los complejos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2$, para los que se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por Difracción de Rayos X de monocristal. Para el resto de los complejos aislados se hace necesario realizar una propuesta estructural una vez analizados en conjunto los resultados obtenidos mediante las restantes técnicas de caracterización.

[22] M. Martínez Calvo, Tesis Doctoral, Universidade de Santiago de Compostela, **2010**.

Así para los casos de los complejos derivados de Fe(II), Co(II) y Cd(II) todos los datos de caracterización (especialmente espectrometría de masas, con la aparición únicamente del fragmento ML, y de RMN de ^{1}H con la aparición de un único set de señales para el complejo de cadmio) apuntan a la obtención de especies de tipo monómero. Sin embargo en el caso de los complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II) los resultados obtenidos (aparición de señal dímera en el espectro de masas y desdoblamiento de señales en el espectro de RMN de ^{1}H) apuntan a la obtención de especies dímeras.

Si se analizan los tamaños de los dos grupos de iones metálicos se observa que los iones de tamaño más pequeño (Fe, Co) y más grande (Cd) generan especies monómeras ML mientras que aquellos de tamaño intermedio (Ni, Cu, Zn) dan lugar a especies dímeras $[ML]_2$.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente por nuestro grupo de investigación[1-6] para complejos derivados de ligandos pentadentados tipo hidrazona. Con este tipo de sistemas se ha podido establecer que el ligando libre existe en una conformación tipo *syn*-open, pero que ésta cambia cuando el ligando dianiónico, $DAPMBC^{2-}$ en nuestro caso, se coordina a iones metálicos. Así cuando el complejo involucra metales de pequeño (Fe, Co) o de gran tamaño (como Cd) el ligando experimenta un giro en sus dos ramas lo que da lugar a una conformación *syn*-close que le permite coordinarse a un sólo ión metálico. En el caso de iones metálicos de tamaño intermedio sólo una de las ramas cambia su orientación pasando a estar en una conformación *anti*-open, que le permite al ligando actuar como dinucleante generando especies dímeras.



Esquema 3.4. Cambios conformacionales experimentados por el ligando H_2DAPMBC durante la complejación en función del tamaño del ión metálico.

Es de esperar que en los complejos monómeros de Fe(II), Co(II) y Cd(II) el metal se encuentre coordinado a los cinco átomos dadores [N_3O_2] del ligando y a una o dos moléculas de disolvente, pudiente adoptar una geometría de coordinación del tipo bipiramidal pentagonal, si dos moléculas de disolvente ocupan ambas posiciones aplicales u octaédrica distorsionada, cuando sólo una molécula de disolvente completa la esfera de coordinación del metal. En este último caso, los compuestos podrían presentar una estructura tipo monohelicato, por la capacidad que tiene el ligando de enrollarse alrededor de los centros metálicos. Respecto al tipo de estructuras formadas en el caso del dímero de cinc es de esperar que presente una estructura bishelicoidal semejante a la que presentan los complejos de Cu(II) y Ni(II) estructuralmente estudiados en este capítulo.

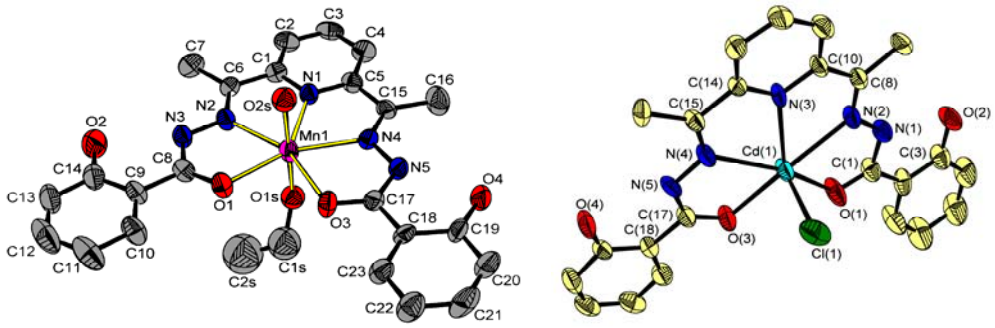


Figura 3.22. Estructura monómera de los complejos $[Mn(H_2daps)(C_2H_5OH)(H_2O)]$ (izquierda) y $[Cd(H_3daps)Cl]\cdot CH_3CN\cdot 0{,}25H_2O$ (derecha)derivados del ligando hidrazona pentadentado H_4daps.

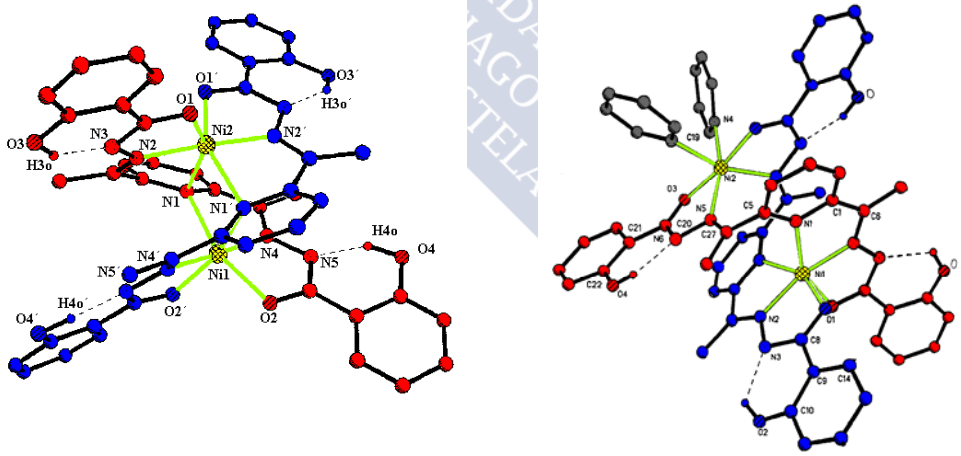


Figura 3.23. Estructura de los complejos $[Ni(H_2daps)]_2\cdot CH_2Cl_2$ (izquierda) y $[Ni(H_2daps)(Py)]_2\cdot CH_2Cl_2$ (derecha), dihelicatos metálicos.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Capítulo 4

Complejos metálicos derivados de un ligando *bis*carbamato por síntesis química

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En el capítulo anterior se han presentado los resultados de la síntesis electroquímica y la caracterización de los complejos metálicos obtenidos con el ligando pentadentado N_3O_2, H_2DAPMBC (figura 4.1), que contiene un espaciador piridina y dos brazos de tipo carbamato. Hemos encontrado que este ligando se bidesprotona y se comporta como helicando siendo capaz, mediante este método sintético, de estabilizar especies neutras del tipo dihelicato con los iones Ni(II), Cu(II) y Zn(II) y monoméricas con Fe(II), Co(II) y Cd(II).

Nos proponemos ahora analizar el comportamiento de este ligando frente a sales metálicas que permitan que el ligando se coordine en su forma protonada a los iones metálicos. Para ello, debemos utilizar un contraión que se comporte como una base muy débil. Nuestra experiencia con otros

sistemas de naturaleza similar nos indica que las sales tipo cloruro no desprotonan los ligandos en el proceso de coordinación, por lo que serían candidatas adecuadas para este fin.

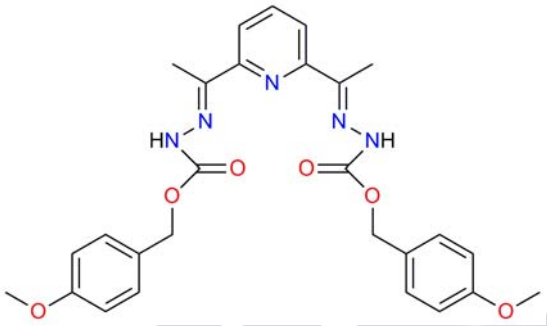


Figura 4.1. Ligando H_2DAPMBC.

4.1. Síntesis química y caracterización de los complejos metálicos derivados del ligando H_2DAPMBC

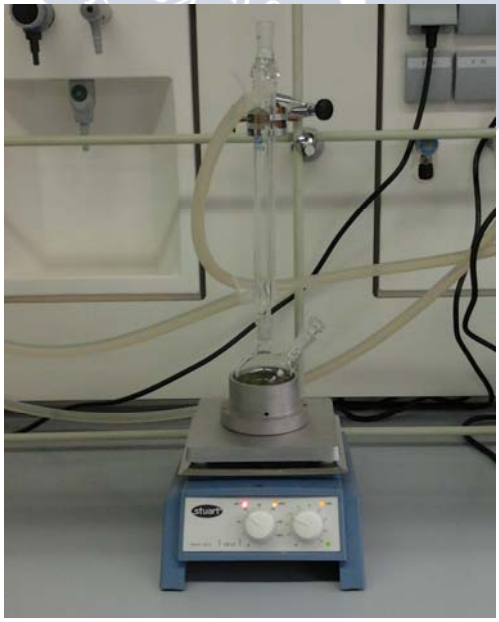
Se abordó la síntesis química de los complejos metálicos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) utilizando un cloruro metálico como sal de partida. Una vez aislados los compuestos, estos fueron caracterizados mediante diversas técnicas que nos han permitido verificar su obtención.

4.1.1. Síntesis química de los complejos con el ligando H_2DAPMBC

La síntesis de los complejos metálicos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) se llevó a cabo poniendo el ligando y el cloruro metálico a reflujo con agitación magnética durante tres horas, empleando como disolvente metanol. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la disolución resultante es concentrada hasta 1/3 de su volumen para conseguir así la precipitación o cristalización del complejo.

A modo de ejemplo se muestra, a continuación, el procedimiento experimental de obtención del complejo de hierro, siendo análogo el de los demás complejos. Los datos experimentales relativos a las síntesis de estos complejos se recogen en la tabla 4.1.

Síntesis del complejo de Fe(II): Se colocan en un balón 0.2 g de ligando (0.386 mmoles), en aproximadamente 70 mL de metanol, y se someten a reflujo hasta su total disolución (esquema 4.1). Sobre ésta se añaden 0.074 g (0.386 mmoles) de cloruro de hierro(II) tetrahidratado. La mezcla fue mantenida a reflujo durante 3 horas, dando lugar a una disolución que será concentrada en el rotavapor hasta 1/3 de su volumen. Se produce así la precipitación de un sólido marrón que será filtrado a vacío y lavado con éter etílico para ayudar a su secado. Rendimiento: 0.40 g (90 %).



Esquema 4.1. Montaje empleado en la síntesis química de los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC.

Metal	Ligando (g)	Sal metálica (g)	Tiempo de reacción (h)
Fe	0.2	0.074	3
Co	0.2	0.092	3
Ni	0.2	0.092	3
Cu	0.2	0.052	3
Zn	0.2	0.053	3
Cd	0.2	0.078	3

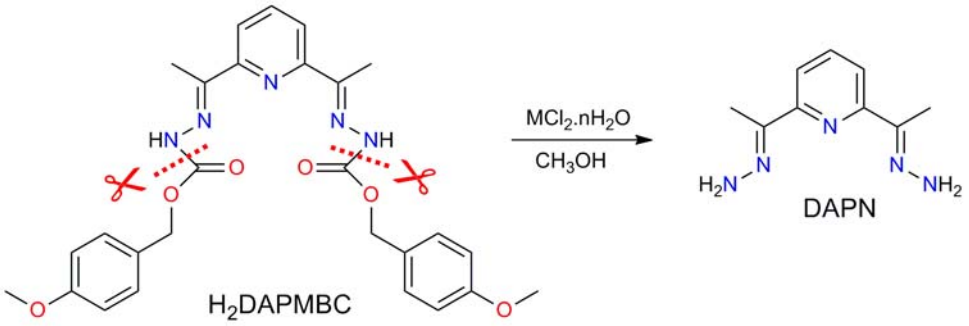
Tabla 4.1. Condiciones experimentales de la síntesis química de los diferentes complejos aislados con el ligando H_2DAPMBC.

4.1.2. Caracterización de los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis química

La caracterización de los complejos se ha realizado mediante técnicas en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia IR, medida de momentos magnéticos y difracción de rayos X de monocristal en los derivados de cobre, cinc y cadmio) y técnicas en disolución (espectrometría de masas y medidas de conductividad).

Los resultados de estas técnicas nos han mostrado que el ligando de partida H_2DAPMBC ha experimentado una rotura del enlace NH-CO, generando un nuevo ligando denominado DAPN (esquema 4.2), que es el que finalmente se coordina a los centros metálicos.

En consecuencia este ligando presenta, frente a las sales metálicas utilizadas, un comportamiento totalmente diferente al mostrado en la síntesis electroquímica, descrita en el capítulo anterior.



Esquema 4.2. Esquema de obtención del ligando DAPN.

Podemos decir que H_2DAPMBC ha experimentado una hidrólisis asistida por un centro metálico. Esta hidrólisis del carbamato tiene lugar muy probablemente por la coordinación de un centro metálico, que actúa como ácido de Lewis, al oxígeno carbonílico. Esto produce una activación del grupo carbonilo frente a un ataque nucleófilo de una molécula de agua o metanol, presentes en el medio. La hidrólisis de los carbamatos es un proceso habitual y reacciones similares han sido descritas en la bibliografía.[1-3]

4.1.2.1. Mecanismo propuesto para la hidrólisis del ligando carbamato

Un mecanismo plausible para este proceso se muestra en el esquema 4.3 y se detalla a continuación:

i. En primer lugar el ión metálico se coordina al ligando H_2DAPMBC. En el capítulo anterior vimos como este ligando actúa como pentadentado [N_3O_2] frente a los centros metálicos, haciendo uso de sus átomos donadores Npiridínico, Nimínicos y Ocarbonílicos. Los iones cloruro podrían estar coordinados al centro metálico[4] o actuar como contraiones.

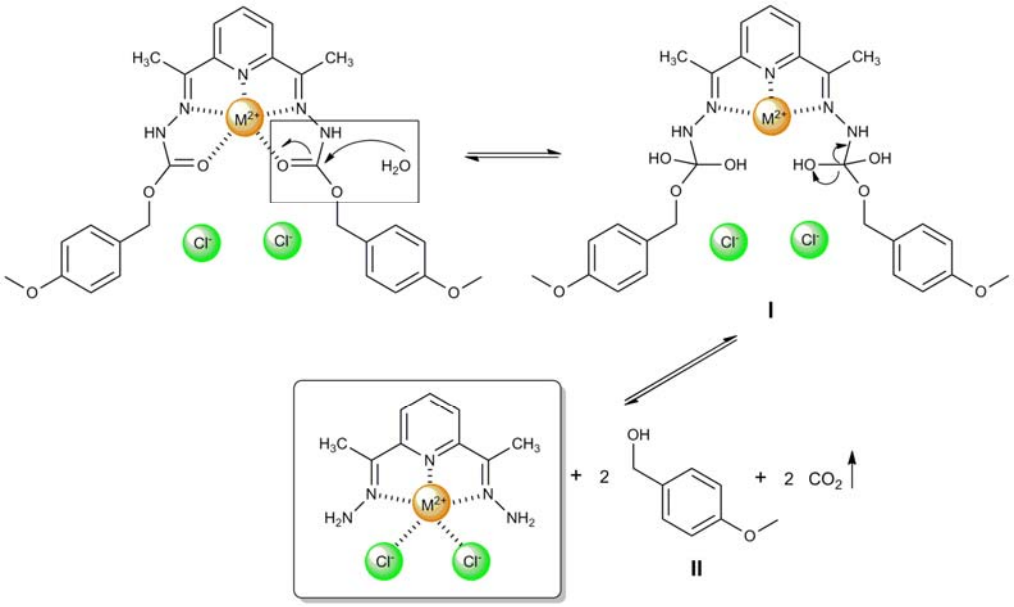
ii. A continuación, una molécula de agua del medio ataca al carbono del grupo carbonilo, que adquiere un carácter más electrófilo por

[1o]T. Ross Kelly, M. Cavero, Y. Zhao, *Organic Letters*, **2001**, 3, 3895-3898.
[2] J. C. Mareque Rivas, E. Salvagni, S. Parsons, *Dalton Trans.*, **2004**, 4185.
[3] Y. Kita, Y. Nishii, T. Higuchi, K. Mashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1.
[4] C. Shawn McCowan, C. E. Buss, V. G. Young Jr, R. L. McDonnella, M. Tyler Caudlea, *Acta Cryst.*, **2004**, E60, m285.

interacción del oxígeno con el centro metálico. Como resultado de este proceso se genera la especie I.

iii. Por último, la especie I evoluciona para generar un complejo metálico que contiene al nuevo ligando DAPN, la especie II y se libera CO_2(g).

Al final del proceso, en el medio se encuentra la especie II y un complejo metálico con el nuevo ligando DAPN, que actúa como neutro y tridentado [N_3], a través del átomo de nitrógeno piridínico y ambos átomos de nitrógeno imínicos. Este complejo metálico se aísla tras la concentración de la disolución resultante de la reacción por precipitación o cristalización de la misma. La especie II ha podido ser detectada en las aguas madres mediante espectrometría de masas (IE, fragmento a m/z=137.8).



Esquema 4.3. Mecanismo propuesto para la hidrólisis del ligando carbamato.

Debemos indicar que se realizaron diversos experimentos con el fin de comprobar el papel del metal y del disolvente en el proceso de hidrólisis:

a) Se repitieron las síntesis de estos compuestos metálicos utilizando como disolvente acetonitrilo, el mismo que se empleó en la síntesis electroquímica llevada a cabo para todos los compuestos en el capítulo anterior. Los datos de caracterización nos indican que los compuestos obtenidos responden a las mismas estequiometrías que los preparados en metanol, por lo que podemos concluir que el disolvente no afecta a este proceso de hidrólisis.

b) Se mantuvo el ligando a temperatura de reflujo en metanol durante 3 horas, que son las condiciones utilizadas para la preparación de los complejos. Tras este tiempo, se observa que el ligando carbamato no modifica su estructura y que no experimenta, por lo tanto, el proceso de hidrólisis en ausencia del ion metálico.

Indudablemente el papel del centro metálico es determinante en este proceso, aunque es difícil conocer totalmente su entorno de coordinación en las diferentes etapas.

Los carbamatos están involucrados en diferentes procesos bioquímicos y tienen influencia en la afinidad de la hemoglobina por el O_2. También participan en la captura de CO_2 en el proceso de fotosíntesis. Algunos carbamatos han sido utilizados durante tiempo como fármacos de la familia de los ansiolíticos y relajantes musculares, y recientemente se ha empezado a estudiar un carbamato como posible sustituto del tratamiento actual contra la malaria.[5] Sin embargo, el mayor uso comercial de estas moléculas es como pesticidas, que tienen la capacidad de degradarse con facilidad en presencia de agua del medio. El ligando aquí presentado pertenece a la familia de los carbamatos, sin embargo observamos que no se degrada en ausencia de un metal. Además, para producirse esta hidrólisis necesita coordinarse al centro metálico en su forma protonada.

[5] G. Mata, V. R. do Rosario, J. Iley, L. Constantino, R. Moreira, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2012**, *20*, 886.

Después de todo lo expuesto, comenzaremos con la discusión de la diferentes técnicas empleadas para la caracterización de los complejos metálicos obtenidos con el ligando DAPN, representado en la figura 4.2.

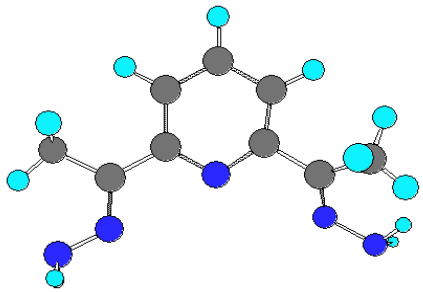


Figura 4.2. Representación del ligando DAPN.

4.1.2.2. Propiedades físicas y análisis elemental

Todos estos complejos se aislaron con elevada pureza y alto rendimiento. Se trata de sólidos de aspecto cristalino y de colores variados con puntos de fusión superiores a 300ºC. Estos compuestos son estables a la luz y a temperatura ambiente. En general, son muy solubles en la mayoría de los disolventes utilizados. En la tabla 4.2 se recogen las características de estos complejos.

Los resultados analíticos obtenidos para los complejos obtenidos por reacción de las distintas sales metálicas y el ligando H_2DAPMBC se recogen en la tabla 4.3. Estos resultados confirman la formación de los complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Zn(II) y Cd(II) con el nuevo ligando DAPN. En general los complejos se encuentran solvatados o coordinados por moléculas de agua, respondiendo a fórmulas estequiométricas del tipo $M(DAPN)(Cl)_2(H_2O)n$ (n=0-3). Los dos iones cloruro, procedentes de la sal metálica utilizada, se encuentran siempre coordinados al átomo metálico. Las estequiometrías propuestas para los derivados de Cu(II), Zn(II) y Cd(II) fueron confirmadas mediante difracción de rayos X de monocristal.

Estos resultados se confirmarán con las restantes técnicas de caracterización.

Complejo	Formula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Fe(DAPN)(Cl)_2 \cdot 3H_2O$	$C_9H_{19}N_5O_3Cl_2Fe$	372.03	0.13, 90	Marrón
$Co(DAPN)(Cl)_2$	$C_9H_{13}N_5Cl_2Co$	321.07	0.11, 89	Marrón
$Ni(DAPN)(Cl)_2\ H_2O$	$C_9H_{15}N_5OCl_2Ni$	338.85	0.12, 95	Marrón
$Cu(DAPN)(Cl)_2 \cdot H_2O$	$C_9H_{15}N_5OCl_2Cu$	343.70	0.12, 90	Verde
$Zn(DAPN)(Cl)_2$	$C_9H_{13}N_5Cl_2Zn$	327.53	0.12, 92	Amarillo
$Cd(DAPN)(Cl)_2$	$C_9H_{13}N_5Cl_2Cd$	374.55	0.13, 90	Amarillo

Tabla 4.2. Propiedades de los complejos de DAPN obtenidos por síntesis química.

Complejo	%C	%H	%N
$Fe(DAPN)(Cl)_2 \cdot 3H_2O$	**29.61** (29.06)	4.74 (5.15)	**18.70** (18.83)
$Co(DAPN)(Cl)_2$	**32.76** (33.67)	3.95 (4.08)	**21.27** (21.81)
$Ni(DAPN)(Cl)_2\ H_2O$	**31.76** (31.90)	4.38 (4.46)	**19.95** (20.67)
$Cu(DAPN)(Cl)_2 \cdot H_2O$	**32.15** (31.45)	4.19 (4.40)	**19.58** (20.38)
$Zn(DAPN)(Cl)_2$	**33.80** (33.00)	4.40 (4.00)	**21.97** (21.38)
$Cd(DAPN)(Cl)_2$	**29.80** (28.86)	3.91 (3.50)	**18.31** (18.70)

Tabla 4.3. Datos analíticos de los complejos metálicos obtenidos por síntesis química a partir del ligando H_2DAPMBC [Experimental (teórico)].

4.1.2.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de estos complejos fueron registrados utilizando pastillas de KBr. La asignación de las bandas se realizó de acuerdo con la bibliografía consultada [6] Los datos más destacados se recogen en la tabla 4.4. En la figura 4.3 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR del complejo $Fe(DAPN)(Cl)_2{\cdot}3H_2O$.

La desaparición de las bandas correspondientes al grupo amida, amida I y amida II a 1711 y 1569 cm^{-1} respectivamente, presentes en el ligando inicial H_2DAPMBC, nos confirma que éste se ha roto para formar DAPN al sintetizar los complejos.

Se observa que las bandas debidas al grupo imino, que permanecen en el ligando, se desplazan en la mayoría de los complejos, confirmando la coordinación del centro metálico al ligando a través de los nitrógenos imínicos.

Complejo	$\nu(NH_2)$	ν(C=N)	ν(N-N)
$Fe(DAPN)(Cl)_2{\cdot}3H_2O$	3296 mf, 3186 m	1620 f	1032 m
$Co(DAPN)(Cl)_2$	3388 mf	1613 m	1028 d
$Ni(DAPN)(Cl)_2\ H_2O$	3381 mf	1596 f	1033 d
$Cu(DAPN)(Cl)_2{\cdot}H_2O$	3356 m	1613 mf	1028 d
$Zn(DAPN)(Cl)_2$	3380 m, 3282 f, 3200 f	1607 mf	1034 f
$Cd(DAPN)(Cl)_2$	3356 mf, 3196 mf	1596 f	1014 m

Tabla 4.4. Bandas IR (cm^{-1}) para los complejos obtenidos mediante síntesis química con el ligando H_2DAPMBC.

[6] a) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen & Co., **1969**; b) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, **1997**.

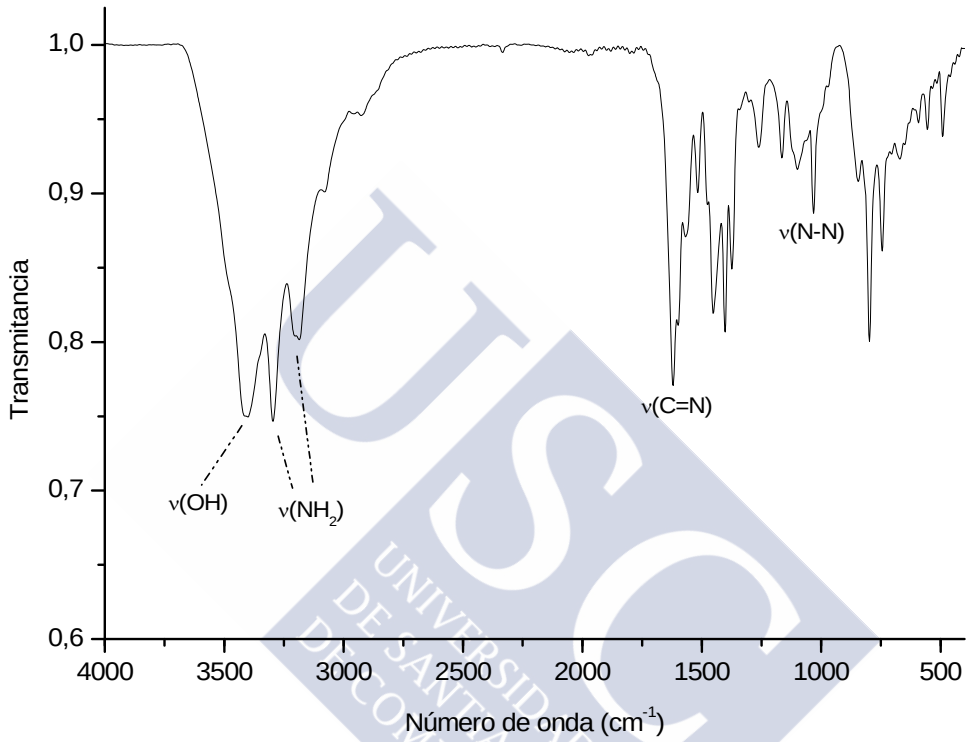


Figura 4.3. Espectro IR en KBr (cm^{-1}) del complejo $Fe(DAPN)(Cl)_2 \cdot 3H_2O$.

También se observan las bandas correspondientes al grupo amino primario $\nu(NH_2)$.

Una banda ancha alrededor de 3450 cm^{-1}, correspondiente al agua o metanol está presente en algunos de los complejos, confirmando la presencia de moléculas de disolvente en los mismos.

4.1.2.4. Difracción de rayos X

Todos los complejos que se presentan en este capítulo tienen naturaleza cristalina, aunque sólo se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X en el caso de los complejos de cobre(II), cinc(II) y cadmio(II). La estructura de estos compuestos se discute a continuación, comenzando por los derivados de cinc(II) y cadmio(II), que se estudiarán conjuntamente.

4.1.2.4.1. Estructura de los complejos $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$ y $Cd(DAPN)(Cl)_2]$

La evaporación de las disoluciones concentradas procedentes de las síntesis de los compuestos de Zn(II) y Cd(II) ha permitido la obtención de cristales amarillos de fórmula $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$ y $[Cd(DAPN)(Cl)_2]$, adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la tabla 4.5 se recogen los principales datos cristalográficos de estos complejos.

	$[Zn(DAPN)(Cl)_2]$	**$[Cd(DAPN)(Cl)_2$**
Fórmula	$C_9H_{13}Cl_2N_5Zn$	$C_9H_{13}CdCl_2N_5$
Peso molecular	327.51	374.54
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Tamaño cristal [mm]	0.40 × 0.20 × 0.16	0.55 × 0.31 × 0.19
a [Å]	8.6830(9)	8.366(2)
b [Å]	13.8300(15)	14.446(3)
c [Å]	10.5580(17)	10.650(2)
α [º]		
β [º]	90.01(1)	91.774(4)
γ [º]		
Volumen [Å^3]	1267.9(3)	1286.5(5)
Densidad [g cm-^{3}**]**	1.716	1.934
Z	4	4
μ [mm^{-1}]	6.45	2.10
Temperatura [K]	293	293
Reflexiones medidas	5440	22962
Reflexiones independientes [R_{int}]	2614 [0.036]	3042 [0.032]
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0.0261, wR2=0.0708	R1=0.0211, wR2=0.0522
Índices R (todos los datos)	R1=0.0288, wR2= 0.0722	R1=0.0288, wR2=0.0542

Tabla 4.5. Principales datos cristalográficos de los complejos $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$ y $[Cd(DAPN)(Cl)_2]$.

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las estructuras cristalinas de los complejos $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$ y $[Cd(DAPN)(Cl)_2]$. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se incluyen en la tabla 4.6.

En ambos casos las estructuras cristalinas muestran moléculas discretas $[M(DAPN)(Cl)_2]$. Se trata de complejos neutros mononucleares de Zn(II) y Cd(II) que contienen un nuevo ligando DAPN, un centro metálico y dos aniones cloruro. El ligando denominado DAPN se formó en un proceso de hidrólisis, tal y como ya hemos explicado anteriormente. Cada molécula de ligando, actuando de forma tridentada y neutra, coordina al centro metálico a través de un sistema N_3 dador (figuras 4.4 y 4.5) formado por un átomo de nitrógeno piridínico (N1) y ambos átomos de nitrógeno imínicos (N22 y N62). Se completa la esfera de coordinación del centro metálico con dos aniones cloruro (Cl2 y Cl3).

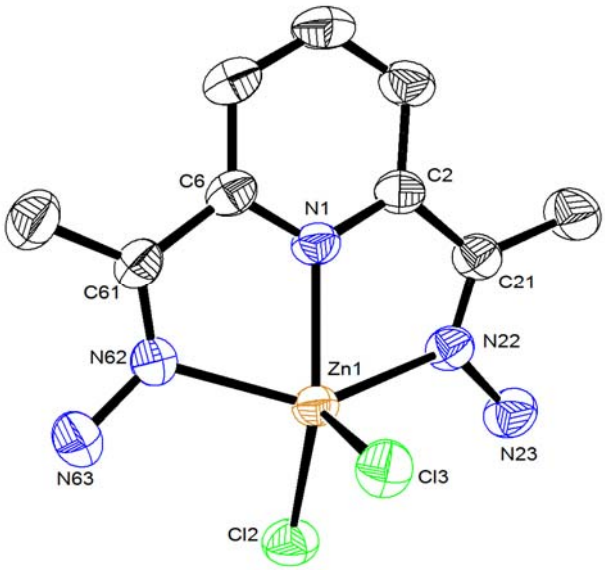


Figura 4.4. Representación ORTEP del complejo $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$.

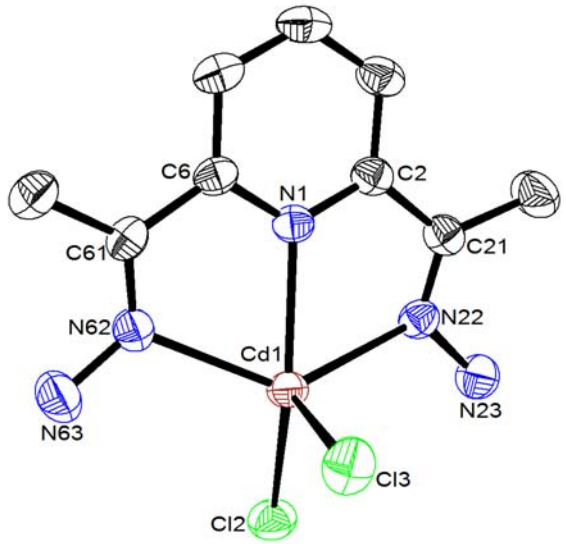


Figura 4.5. Representación ORTEP del complejo $[Cd(DAPN)(Cl)_2]$.

La geometría en torno a los centros metálicos puede ser descrita como pirámide de base cuadrada distorsionada (τ = 0.1 para el compuesto de cinc y τ = 0.25 para el de cadmio),[7] presentando una mayor distorsión el complejo de cadmio (figuras 4.6 y 4.7).

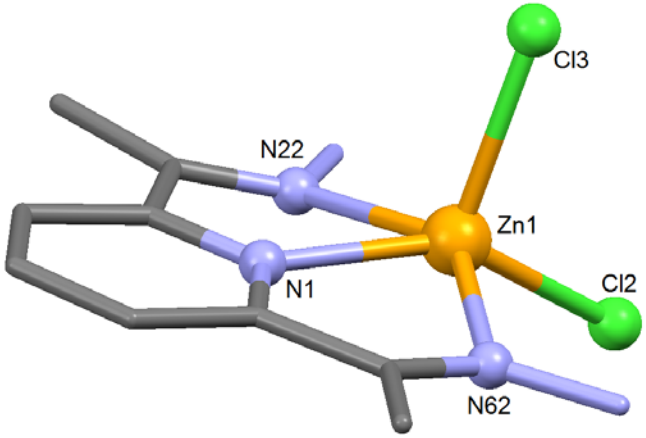


Figura 4.6. Representación "ball-and-sticks" del complejo $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$ mostrando la geometría alrededor del centro metálico (τ = 0.1).

[7o] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Werchoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

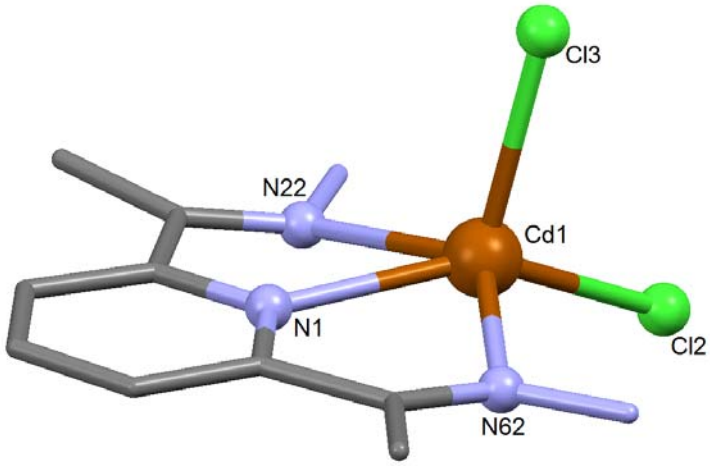


Figura 4.7. Representación "ball-and-sticks" del complejo $[Cd(DAPN)(Cl)_2]$ mostrando la geometría alrededor del centro metálico (τ = 0.25).

La distorsión de la geometría piramidal de base cuadrada en estos complejos también viene reflejada por los valores de los ángulos de enlace. Los cuatro ángulos formados por el átomo metálico con los átomos dadores de la base de la pirámide están en el intervalo 72º-103º para el complejo de cinc y 67º-112º para el de cadmio. Esto es, los ángulos N(22)-Zn(1)-Cl(2) 95.92º, N(62)-Zn(1)-Cl(2) 102.99º, N(62)-Cd(1)-Cl(2) 112.27º y N(22)-Cd(1)-Cl(2) 96,44º son superiores a 90º, mientras que N(1)-Zn(1)-N(22) 72.29º, N(1)-Zn(1)-N(62) 74.22º, N(1)-Cd(1)-N(22) 67.59º y N(1)-Cd(1)-N(62) 69.32º son menores. Además, los ángulos entre los átomos de la base y el átomo del ápice de la pirámide (Cl3) son mayores de 90º (intervalo 99-107º para cinc, y 98-108 para cadmio). Estos ángulos difieren notablemente de los valores ideales para una geometría piramidal plano cuadrada.

El metal forma con los átomos dadores de la unidad de ligando 2 anillos de cinco miembros (figuras 4.4 y 4.5). Estos anillos quelato proporcionan estabilidad al sistema[8].

Las distancias M-Nimínico [Zn(1)-N(22) 2,2484(15) Å, Zn(1)-N(62) 2.1828(15) Å, Cd(1)-N(22) 2.4072(18) Å, Cd(1)-N(62) 2.3437(19) Å] difieren ligeramente una de la otra en cada compuesto, pero son del orden de las encontradas para otros complejos de cinc y cadmio derivados de la

[8o]J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 197.

2,6-diacetilpiridina.[9] Como es de esperar, las distancias Cd-N son significativamente más largas que las correspondientes distancias Zn-N. Además, en ambos complejos la distancia M-Npiridínico [Zn(1)-N(1) 2.0802(14) Å, Cd(1)-N(1) 2.2926(17) Å] es más corta que las distancias M-Nimínico, como ya se ha encontrado para otros complejos pentadentados.[10.]

[Zn(DAPN)(Cl)$_2$]		**[Cd(DAPN)(Cl)$_2$]**	
Distancias de enlace			
Zn(1)-N(1)	2.0802(14)	Cd(1)-N(1)	2.2926(17)
Zn(1)-N(62)	2.1828(15)	Cd(1)-N(62)	2.3437(19)
Zn(1)-N(22)	2.2484(15)	Cd(1)-N(22)	2.4072(18)
Zn(1)-Cl(2)	2.2534(5)	Cd(1)-Cl(2)	2.4264(7)
Zn(1)-Cl(3)	2.2878(5)	Cd(1)-Cl(3)	2.4701(7)
Ángulos de enlace			
N(1)-Zn(1)-N(62)	74.22(6)	N(1)-Cd(1)-N(62)	69.32(6)
N(1)-Zn(1)-N(22)	72.29(5)	N(1)-Cd(1)-N(22)	67.59(6)
N(62)-Zn(1)-N(22)	142.03(6)	N(62)-Cd(1)-N(22)	133.70(7)
N(1)-Zn(1)-Cl(2)	147.73(4)	N(1)-Cd(1)-Cl(2)	148.78(4)
N(62)-Zn(1)-Cl(2)	102.99(4)	N(62)-Cd(1)-Cl(2)	112.27(5)
N(22)-Zn(1)-Cl(2)	95.92(4)	N(22)-Cd(1)-Cl(2)	96.44(5)
N(1)-Zn(1)-Cl(3)	104.71(4)	N(1)-Cd(1)-Cl(3)	105.25(5)
N(62)-Zn(1)-Cl(3)	99.98(4)	N(62)-Cd(1)-Cl(3)	98.58(5)
N(22)-Zn(1)-Cl(3)	105.35(4)	N(22)-Cd(1)-Cl(3)	108.23(5)
Cl(2)-Zn(1)-Cl(3)	107.41(2)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(3)	105.23(3)

Tabla 4.6. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (º) para [Zn(DAPN)(Cl)$_2$] y [Cd(DAPN)(Cl)$_2$].

[9o]R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3193.

[10o]E. Amadei, M. Caracelli, S. Ianelli, P. Cozzini, P. Pelagatti, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**,1025.

También se pueden observar interacciones intermoleculares significativas a través de enlaces de hidrógeno (tabla 4.7, figura 4.8) entre uno de los átomos de nitrógeno amínico N(23) de una molécula y los átomos de cloro (Cl2 y Cl3) de dos moléculas vecinas. Además, el otro átomo de nitrógeno amínico de la primera molécula N(63) interacciona con un átomo de nitrógeno amínico (N23) y un átomo de cloro (Cl3) de otra molécula. Estas interacciones generan redes 2D formadas por cadenas de moléculas dispuestas en zig-zag (figura 4.9).

[Zn(DAPN)(Cl)$_2$]			
D-H···A	**D···A (Å)**	**D-H···A (º)**	**Operación de simetría**
N23-H23*A*···Cl2^{i}	3.683(2)	134(3)	*x*+1/2, −*y*+1/2,*z*+1/2
N23-H23*B*···Cl3^{ii}	3.425(2)	133(3)	*x*−1/2, −*y*+1/2,*z*+1/2
N63-H63*B*···Cl3^{iii}	3.3330(19)	155(3)	*x*−1/2, −*y*+1/2,*z*−1/2
N63-H63*A*···N23^{iii}	3.075(3)	148(2)	*x*−1/2, −*y*+1/2,*z*−1/2
[Cd(DAPN)(Cl)$_2$]			
D-H···A	**D···A (Å)**	**D-H···A (º)**	**Operación de simetría**
N23-H23*A*···Cl2^{i}	3.487(2)	139(3)	*x*+1/2, −*y*+1/2,*z*+1/2
N23-H23*B*···Cl3^{ii}	3.417(3)	141(2)	*x*−1/2, −*y*+1/2,*z*+1/2
N63-H63*B*···Cl3^{iii}	3.250(2)	149(3)	*x*−1/2, −*y*+1/2,*z*−1/2
N63-H63*A*···N23^{iii}	3.034(3)	162(3)	*x*−1/2, −*y*+1/2,*z*−1/2

Tabla 4.7. Enlaces de hidrógeno en los complejos [Zn(DAPN)(Cl)$_2$] y [Cd(DAPN)(Cl)$_2$].

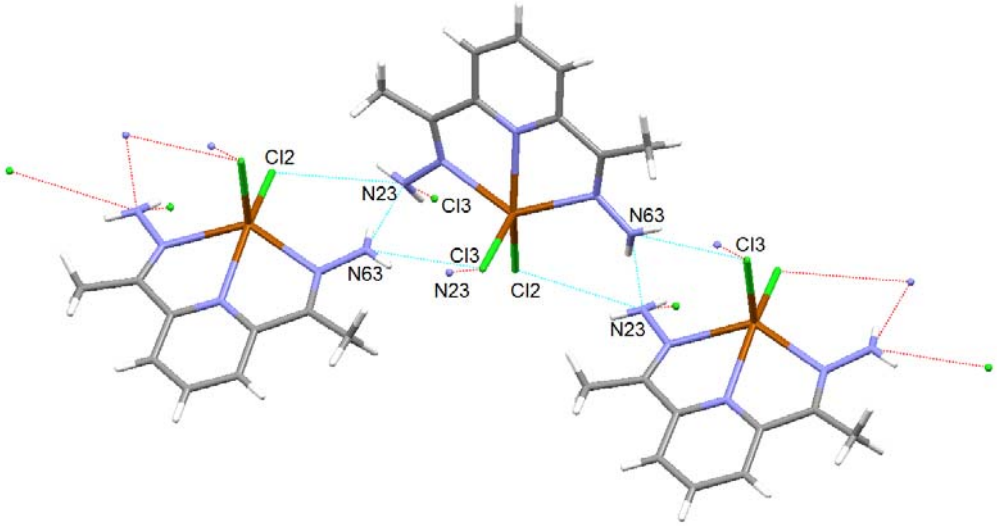


Figura 4.8. Enlaces de hidrógeno en el complejo [Cd(DAPN)$(Cl)_2$].

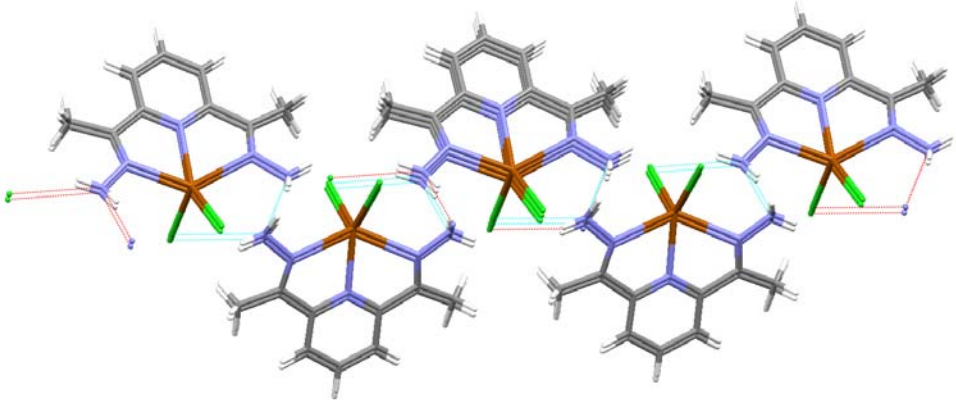


Figura 4.9. Disposición en zigzag de las moléculas del complejo [Cd(DAPN)$(Cl)_2$] formando una red 2D.

4.1.2.4.2. Estructura del complejo [Cu(DAPN)$(Cl)_2$]·0.5H_2O

La evaporación lenta de la disolución concentrada procedente de la síntesis del compuesto de Cu(II) dio lugar a la formación de cristales verdes de fórmula [Cu(DAPN)$(Cl)_2$]·0.5H_2O, adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

Los principales datos cristalográficos de este complejo se recogen en la tabla 4.8, mientras que las distancias y ángulos de enlace más significativos se incluyen en la tabla 4.9.

$[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$	
Fórmula	$(C_9H_{13}Cl_2CuN_5)\cdot 0.5H_2O$
Peso molecular	669.38
Grupo espacial	$P2_1/n$
Sistema cristalino	monoclínico
Tamaño cristal [mm]	0.32 × 0.17 × 0.0
a [Å]	16.3718(13)
b [Å]	17.4044(14)
c [Å]	10.5580(17)
α [º]	
β [º]	93.781(4)
γ [º]	
Volumen [$Å^3$]	2554.1(4)
Densidad [g cm-^{3}**]**	1.741
Z	4
μ [mm^{-1}]	2.12
Temperatura [K]	100
Reflexiones medidas	334364
Reflexiones independientes [R_{int}]	4637 [0.081]
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0.0419, wR2=0.0929
Índices R (todos los datos)	R1=0.0667, wR2= 0.1028

Tabla 4.8. Principales datos cristalográficos del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$.

A diferencia de los derivados de Zn(II) y Cd(II), la unidad asimétrica de este compuesto contiene dos unidades de complejo monomérico y una molécula de agua (figura 4.10).

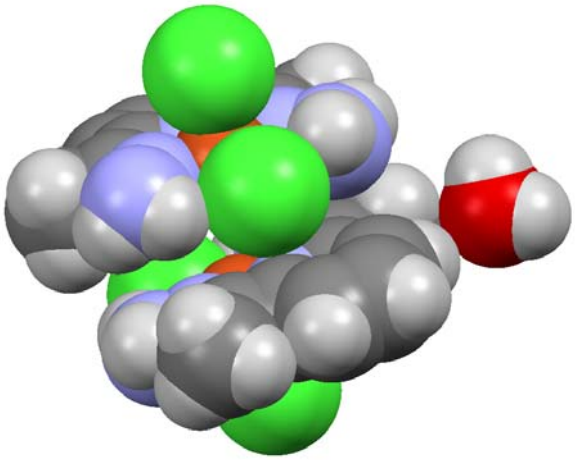


Figura 4.10. Representación "spacefill" de la unidad asimétrica del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$.

Cada unidad de complejo es un compuesto mononuclear de cobre(II), en el que el centro metálico está coordinado al ligando DAPN formado tras la hidrólisis y a dos aniones cloruro (figura 4.11), al igual que ocurría en los casos anteriores.

En ambas unidades de complejo monomérico el ligando se coordina de forma tridentada y neutra al ión Cu(II) a través de los átomos de nitrógeno piridínico (N1) y ambos átomos de nitrógeno imínicos (N22 y N62). Los aniones cloruro (Cl2 y Cl3) completan la esfera de coordinación del centro metálico (figura 4.11).

Ambas unidades son muy similares. La geometría en torno a los centros metálicos puede ser descrita como pirámide de base cuadrada distorsionada (τ_{Cu1} = 0.07; τ_{Cu1B} = 0.17), estando la unidad B ligeramente más distorsionada (figura 4.12). La base de la pirámide la forman los átomos de nitrógeno piridínico, imínicos y el átomo de Cl3, mientras que en la posición apical se encuentra el átomo de Cl2.

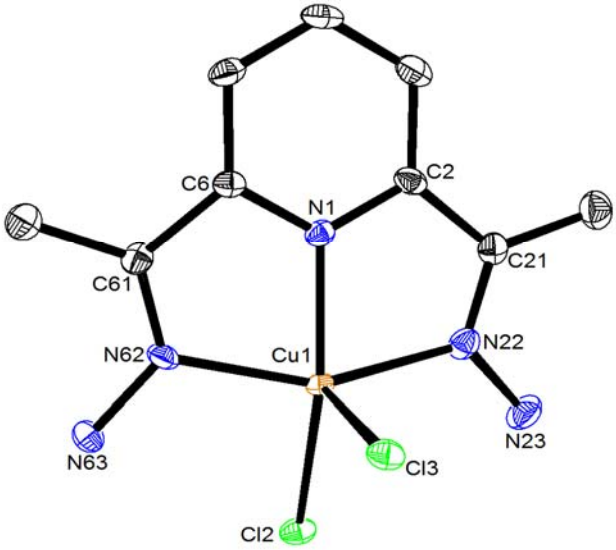


Figura 4.11. Representación ORTEP del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$.

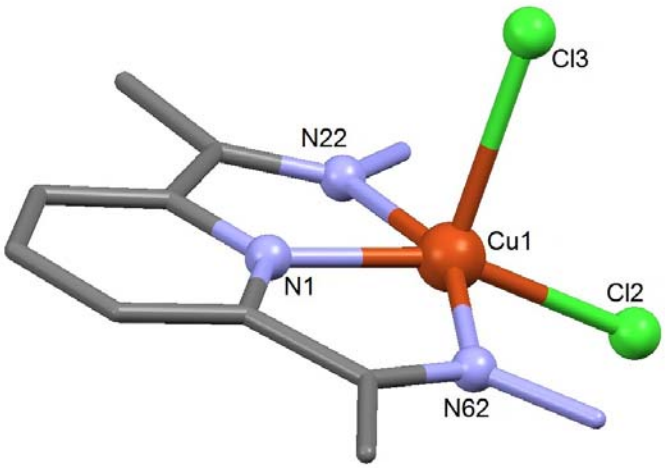


Figura 4.12. Representación "ball-and-sticks" de una de las unidades del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$ mostrando la geometría alrededor del centro metálico (τ_{Cu1} = 0.07; τ_{Cu1B} = 0.17).

Los cuatro ángulos formados por los átomos metálicos con los átomos dadores de la base de la pirámide están en el intervalo 78º-101º para la primera unidad monomérica y 78º-100º para la segunda.

$[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$			
Distancias de enlace			
Cu(1)-N(1)	1.935(3)	Cu(1B)-N(1B)	1.920(4)
Cu(1)-N(62)	2.038(4)	Cu(1B)-N(62B)	2.047(4)
Cu(1)-N(22)	2.043(4)	Cu(1B)-N(22B)	2.044(4)
Cu(1)-Cl(2)	2.2394(12)	Cu(1B)-Cl(2B)	2.2238(12)
Cu(1)-Cl(3)	2.4925(12)	Cu(1B)-Cl(3B)	2.5394(12)
Ángulos de enlace			
N(1)-Cu(1)-N(62)	78.35(14)	N(1B)-Cu(1B)-N(62B)	78.44(15)
N(1)-Cu(1)-N(22)	78.31(15)	N(1B)-Cu(1B)-N(22B)	79.25(15)
N(62)-Zn(1)-N(22)	154.41(14)	N(62B)-Cu(1B)-N(22B)	155.24(15)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	158.36(11)	N(1B)-Cu(1B)-Cl(2B)	165.62(11)
N(62)-Cu(1)-Cl(2)	97.00(10)	N(62B)-Cu(1B)-Cl(2B)	99.11(11)
N(22)-Cu(1)-Cl(2)	100.83(11)	N(22B)-Cu(1B)-Cl(2B)	99.84(11)
N(1)-Cu(1)-Cl(3)	99.84(11)	N(1B)-Cu(1B)-Cl(3B)	94.44(11)
N(62)-Cu(1)-Cl(3)	99.85(10)	N(62B)-Cu(1B)-Cl(3B)	101.00(11)
N(22)-Cu(1)-Cl(3)	94.34(11)	N(22B)-Cu(1B)-Cl(3B)	91.27(11)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(3)	101.78(4)	Cl(2B)-Cu(1B)-Cl(3B)	99.94(4)

Tabla 4.9. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (º) para $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$.

Las distancias de enlace difieren ligeramente entre los dos complejos de la unidad asimétrica. Las distancias M-Nimínico [Cu(1)-N(22) 2.043(4) Å, Cu(1B)-N(22B) 2.044(4) Å, Cu(1)-N(62) 2.038(4) Å, Cu(1B)-N(62B) 2.047(4) Å] son menores, como cabría esperar, que las encontradas en los derivados de cinc y cadmio, pero del orden de las encontradas para otros complejos de cobre derivados de la 2,6-diacetilpiridina.[9] Además, vuelve a encontrarse que

la distancia M-Npiridínico [Cu(1)-N(1) 1,935(3) Å, Cu(1B)-N(1B) 1,920(4)) Å] es más corta que las distancias M-Nimínico.

Cabe destacar que las dos unidades de complejo en la unidad asimétrica presentan una disposición antiparalela debida, muy probablemente, al establecimiento de interacciones Cl···π[11] entre el átomo de Cl2, átomo apical, de una unidad y el anillo aromático de la unidad vecina (figura 4.13). Las distancias observadas entre los aniones cloruro y los anillos aromáticos [Cl2B···(N1C2C3C4C5C6) 3.562 Å; Cl2···(N1BC2BC3BC4BC5BC6B) 3.613 Å] son del orden de las recogidas en la bibliografía.[12] Como resultado de estas interacciones la distancia Cu···Cu es de 4.113 Å.

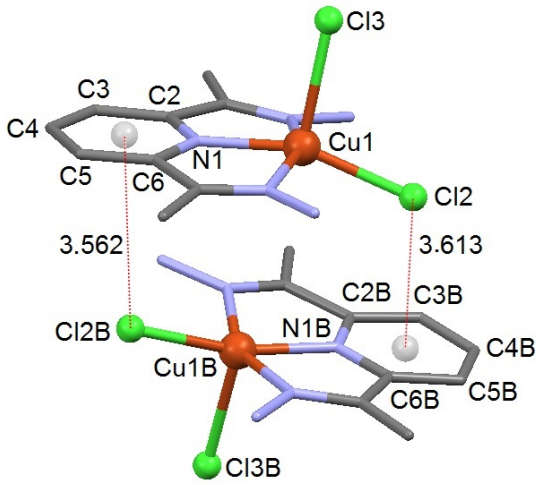


Figura 4.13. Interacciones Cl···π (representadas con línea punteada roja) entre ambas unidades monoméricas en la unidad asimétrica del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$. La molécula de agua es omitida por claridad.

Además, se observa un mayor número de interacciones a través de enlaces de hidrógeno (tabla 4.10, figura 4.14) que las que presentaban los derivados de Zn(II) y Cd(II), involucrando a los átomos de nitrógenos amínicos y a los átomos de cloro (tanto ecuatoriales como axiales). Se muestran en la primera unidad de complejo enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los

[11] Y. S. Rosokha, S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4650.
[12] L. Kozlov, I. Goldberg, *Acta Cryst.* **2008**, *C64*, m123.

átomos de nitrógeno amínicos (N63, N23) y el átomo de cloro apical (Cl2). Para la segunda unidad se encuentra sólo una de estas interacciones, entre el átomo de nitrógeno N63B y el átomo de cloro apical Cl2B. Este tipo de interacciones intramoleculares no se observaban en los compuestos de cinc y cadmio.

D-H···A	D···A (Å)	D-H···A (º)	Operación de simetría
N23—H23*B*···N63*B*^{i}	3.156(6)	139(5)	*x*, *y*+1, *z*
N23—H23*A*···Cl3^{i}	3.248(4)	140(5)	*x*, *y*+1, *z*
N63—H63*B*···Cl3^{ii}	3.180(4)	119(4)	-*x*+1/2, *y*-1/2, -*z*+1/2
N63—H63*A*···Cl2	3.297(4)	129(4)	
N63—H63*B*···Cl2^{ii}	3.460(4)	141(4)	-*x*+1/2, *y*-1/2, -*z*+1/2
N23*B*—H23*D*···Cl2B	3.317(5)	133(4)	
N23*B*—H23*C*···Cl3^{iii}	3.271(4)	150(4)	-*x*+3/2, *y*+1/2, -*z*+1/2
N63*B*—H63*C*···Cl2B	3.337(5)	134(4)	
N63*B*—H63*D*···N63^{ii}	3.069(6)	148(5)	-*x*+1/2, *y*-1/2, -*z*+1/2
O1—H1*O*···Cl3^{iv}	3.489(4)	170(5)	*X*+1/2, −*y*+3/2, *z*+1/2
O1—H2*O*···Cl3B^{i}	3.214(4)	163(6)	*x*, *y*+1, *z*

Tabla 4.14. Enlaces de hidrógeno en el complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$.

También existen enlaces de hidrógeno intermoleculares de las dos unidades de complejo en la unidad asimétrica con otras unidades de complejo vecinas (figura 4.14). Con respecto a la primera unidad, uno de los átomos de nitrógeno amínicos (N23) interacciona con un átomo de nitrógeno amínico (N63B) y con un átomo de cloro ecuatorial (Cl3B) correspondientes a una molécula tipo B vecina. El átomo de nitrógeno amínico restante (N63), que ya estaba involucrado en un enlace de hidrógeno intramolecular, interacciona también con ambos átomos de cloro (Cl2, Cl3) de otra molécula vecina. Con respecto a la segunda unidad, unidad etiquetada como B, se observa que presenta un menor número de enlaces de hidrógeno con moléculas vecinas. Se encuentra que los átomos de nitrógeno amínicos (N23B, N63B), que ya participaban en una interacción de tipo intramolecular, actúan como átomos dadores en la formación de enlaces de hidrógeno: N23B

con un átomo de cloro ecuatorial (Cl3B) y N63B con un átomo de nitrógeno amínico (N63), de dos moléculas vecinas distintas.

La molécula de agua establece enlaces de hidrógeno con dos átomos de cloro ecuatoriales (Cl3, Cl3B) de dos unidades diferentes.

El resultado de este conjunto de interacciones es la formación de una red tridimensional en la que los "dímeros" (la pareja de moléculas de complejo en la unidad asimétrica) se disponen de manera ortogonal e interaccionan con otros "dímeros" vecinos formando una red 3D.

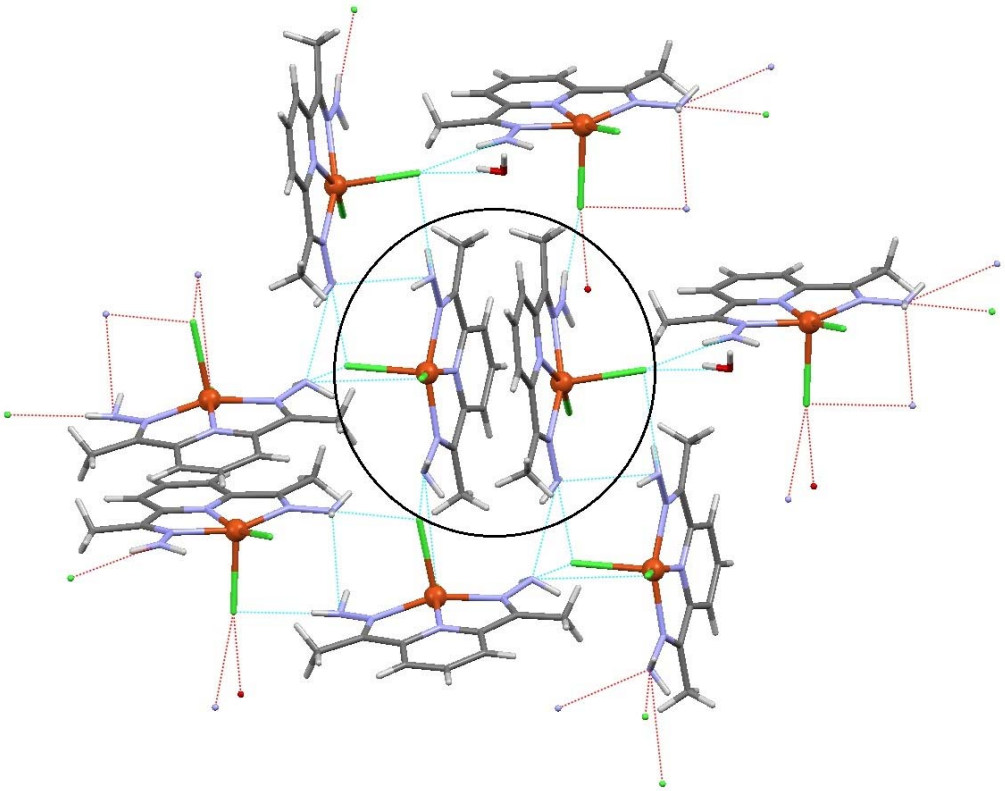


Figura 4.14. Red tridimiensional del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$ formada por interacciones de enlace de hidrógeno entre pares de "dímeros" (ver círculo central).

El compuesto de cobre aquí presentado difiere notablemente del obtenido mediante síntesis electroquímica (ver capítulo 3). La síntesis electroquímica da lugar a una especie del tipo dihelicato, en la que el ligando H_2DAPMBC se desprotona; mientras que la síntesis química con sales tipo

cloruro no conlleva la desprotonación del ligando y conduce a un proceso de hidrólisis que genera compuestos mononucleares. Este hecho se encuentra resumido en la figura 4.15.

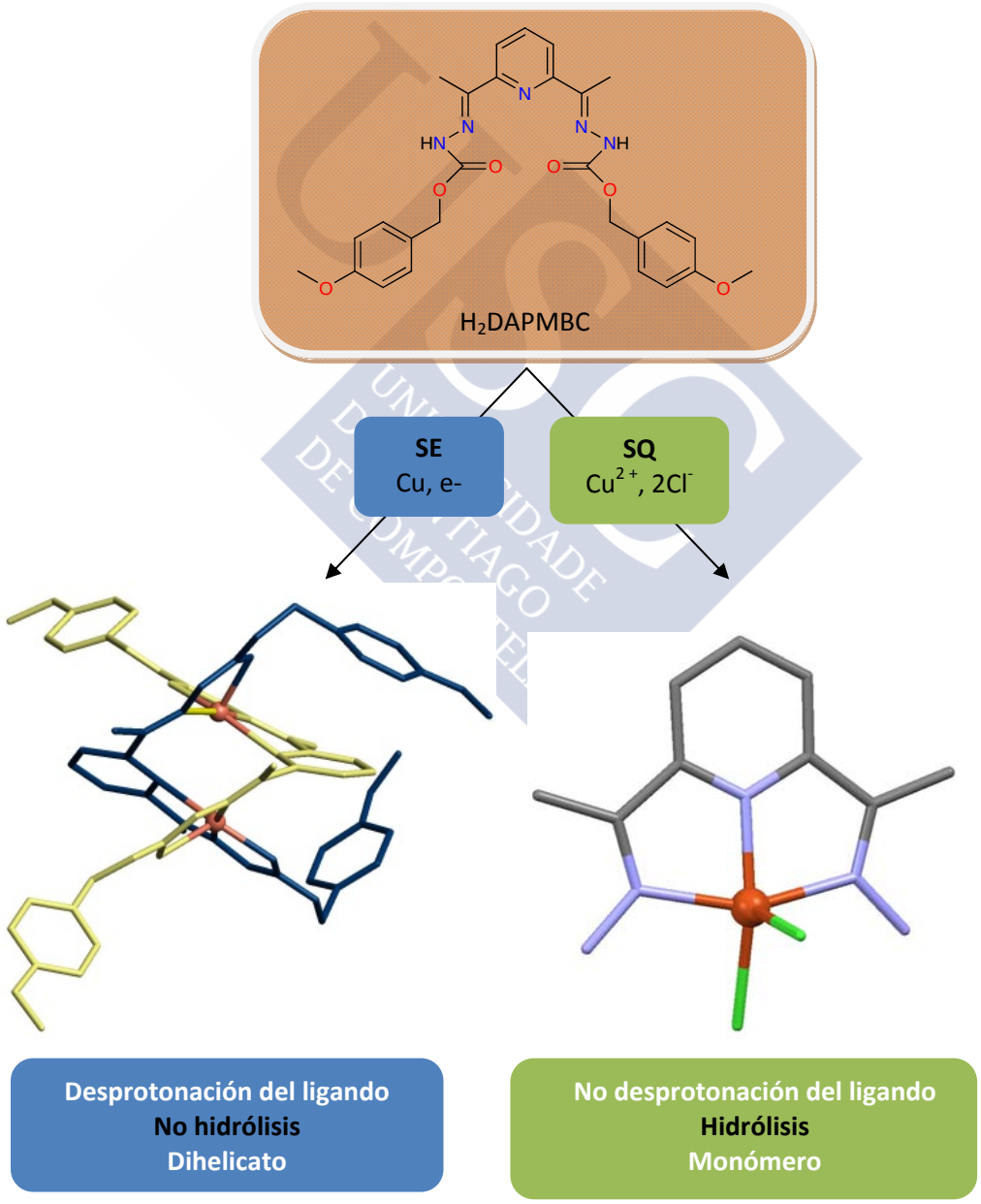


Figura 4.15. Comparación del comportamiento del ligando H_2DAPMBC utilizando un método de síntesis electroquímico (con desprotonación del ligando) y otro químico (sin desprotonación del ligando).

En ambos compuestos el centro metálico presenta un índice de coordinación 5 y una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Además, los iones Cu(II) se encuentran coordinados al átomo de nitrógeno piridínico y a ambos átomos de nitrógeno imínicos, que es la estructura básica del ligando que se mantiene tras el proceso de hidrólisis. Sin embargo, las distancias de enlace Cu-N presentan un diferente comportamiento en ambos compuestos: en el mononuclear la distancia Cu-N_{py} es menor que las distancias Cu-N_{im}, mientras que en el dihelicato ocurre lo contrario, dado que el ligando debe coordinarse a dos centros metálicos de cobre. La esfera de coordinación de los centros de cobre se completa en el dihelicato con los dos átomos de oxígeno del ligando, mientras que en el monómero lo hace con los dos aniones cloruro procedentes de la sal de partida.

4.1.2.5. Medida de momentos magnéticos

Los valores de los momentos magnéticos (tabla 4.15) de los compuestos de hierro, cobalto, níquel y cobre son del orden de los valores esperados para iones metálicos en estado de oxidación 2+ de alto espín, y comportándose como magnéticamente diluidos a temperatura ambiente.

Los complejos de cinc y cadmio presentan valores de momentos magnéticos próximos a cero, como corresponde a sistemas diamagnéticos.

Esto confirma que en todos los casos el estado de oxidación de los centros metálicos es 2+.

Complejo	μ(M.B.)
$Fe(DAPN)(Cl)_2 \cdot 3H_2O$	4.8
$Co(DAPN)(Cl)_2$	4.1
$Ni(DAPN)(Cl)_2\ H_2O$	2.8
$Cu(DAPN)(Cl)_2 \cdot H_2O$	1.9
$Zn(DAPN)(Cl)_2$	0
$Cd(DAPN)(Cl)_2$	0

Tabla 4.15. Momentos magnéticos medidos a temperatura ambiente para los complejos derivados de DAPN.

4.1.2.6. Espectrometría de masas

Los espectros de masas ESI+ de los compuestos de hierro, cobalto y cadmio muestran picos correspondientes al ión molecular $[ML(Cl)_2]^+$, lo que confirma la formación de estos compuestos. Los complejos de níquel, cobre y cinc muestran picos relativos a fragmentos $[ML]^+$ y $[ML(Cl)]^+$, lo que indica la coordinación de los iones metálicos al nuevo ligando base de Schiff DAPN, así como la presencia de uno de los átomos de cloro.

Los resultados obtenidos son los que se recogen en la tabla 4.16, mientras que en la figura 4.16 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro obtenido para el complejo de cadmio.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Fe(DAPN)(Cl)_2 \cdot 3H_2O$	217.0 $[ML(Cl)_2]^+$
$Co(DAPN)(Cl)_2$	191.0 $[L]^+$; 321.2 $[ML(Cl)_2]^+$
$Ni(DAPN)(Cl)_2\ H_2O$	250.1 $[ML]^+$; 284.02 $[ML(Cl)]^+$
$Cu(DAPN)(Cl)_2 \cdot H_2O$	192.4 $[L+1]^+$; 254.0 $[ML]^+$; 293.0 $[ML(Cl)]^+$
$Zn(DAPN)(Cl)_2$	256.0 $[ML]^+$; 292.0 $[ML(Cl)]^+$
$Cd(DAPN)(Cl)_2$	192.0 $[L]^+$; 303.6 $[ML]^+$; 339.4 $[ML(Cl)]^+$; 377.3 $[ML(Cl)_2]^+$

Tabla 4.16. Señales más importantes en los espectros de masas ESI+ de los complejos derivados de DAPN.

A la vista de estos datos se puede concluir que el ligando efectivamente se ha roto para formar DAPN en todos los complejos, y que se ha coordinado a los centros metálicos.

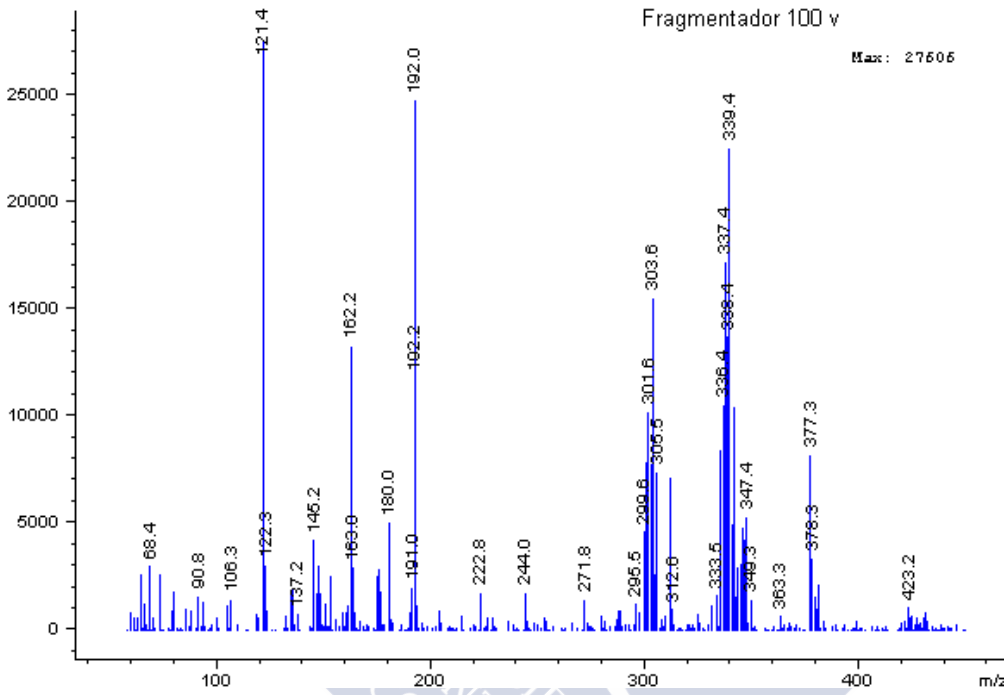


Figura 4.16. Espectro de masas del complejo $Cd(DAPN)(Cl)_2$.

4.1.2.7. Medidas de conductividad molar

Los valores de conductividad molar de estos complejos metálicos se recogen en la tabla 4.17. Para la realización de estas medidas se utilizaron disoluciones 10^{-3} M en dimetilformamida.

Los resultados obtenidos indican que todos los complejos presentan valores de conductividad molar muy bajos y menores de 65 $\mu S \cdot cm^{-1}mol^{-1}$, valor que aparece en la bibliografía para electrolitos del tipo 1:1, cuando el disolvente utilizado es DMF. Por lo tanto, todos estos compuestos se comportan como no electrolitos[13], lo que es indicativo de que ambos átomos de cloro se encuentran coordinados al centro metálico. Este hecho pudo corroborarse en estado sólido para los derivados de Cu(II), Zn(II) y Cd(II), con la resolución de su estructura por difracción de rayos X.

[13o] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.

Complejo	Λ_M ($\mu S \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)
$Fe(DAPN)(Cl)_2 \cdot 3H_2O$	5,6
$Co(DAPN)(Cl)_2$	6,0
$Ni(DAPN)(Cl)_2\ H_2O$	3,4
$Cu(DAPN)(Cl)_2 \cdot H_2O$	5,6
$Zn(DAPN)(Cl)_2$	9,0
$Cd(DAPN)(Cl)_2$	11,0

Tabla 4.17. Medidas de la conductividad molar de los complejos derivados de DAPN.

4.1.2.8. Espectroscopia de RMN de ^1H

Los complejos diamagnéticos fueron caracterizados por RMN de ^1H. Los experimentos fueron realizados utilizando DMSO-d_6 como disolvente. En la figura 4.17 se muestra la superposición de la zona más representativa de los espectros del de los complejos de Zn(II) y Cd(II).

Estos espectros de RMN de ^1H revelan la coordinación del metal al ligando y ponen de manifiesto los siguientes aspectos:

1) Los espectros se simplifican mucho en comparación con los derivados de los complejos del ligando sin hidrolizar (H_2DAPMBC), que vimos en el capítulo anterior.

2) Las señales del complejo de Zn(II) aparecen más desplazadas a campo bajo con respecto a las mismas señales en el derivado de Cd(II) y, además, la calidad del espectro del complejo de cadmio es menor que la del derivado de cinc.

3) Los protones amínicos, H1, aparecen como un singlete en el intervalo 6,9-7,4 ppm. Debemos destacar que esta señal es muy ancha en el espectro del complejo de cadmio.

4) Los protones aromáticos correspondientes a la piridina se presentan como un doblete (H2) y un triplete (H3) en el intervalo 7,3-8,2 ppm. La posición relativa de estas señales (H2 y H3) es la misma que la observada previamente para los complejos derivados del ligando sin hidrolizar (H_2DAPMBC), que difiere de la del ligando libre.

5) Los protones alifáticos aparecen como un singlete en torno a 2,2 ppm.

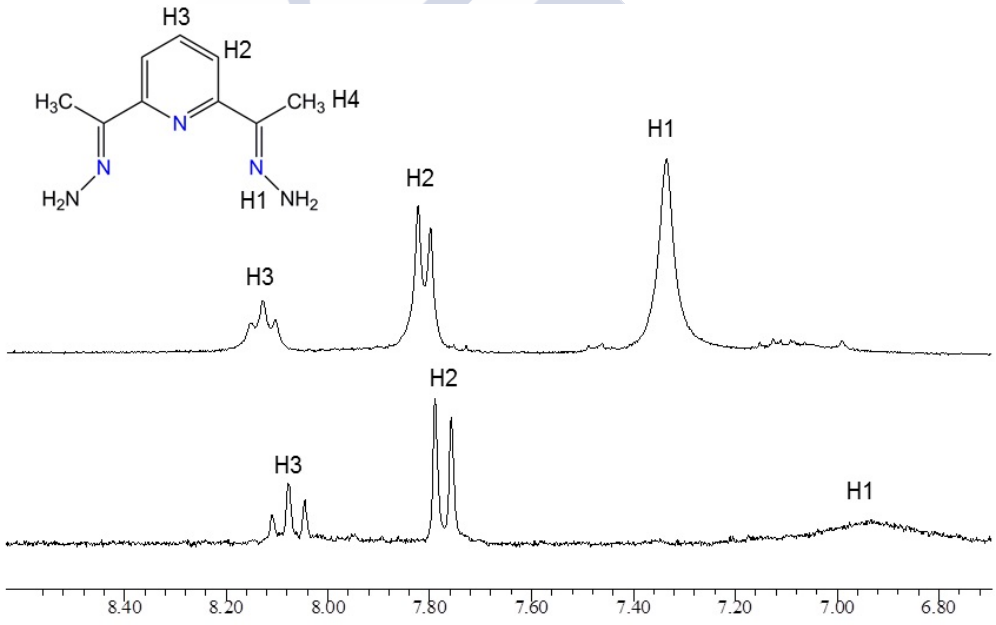


Figura 4.17. Superposición de espectros de RMN de ^{1}H de los complejos [Zn(DAPN)$(Cl)_2$] (arriba) y Cd(DAPN)$(Cl)_2$ (abajo).

[Zn(DAPN)$(Cl)_2$] [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx, J)]: 8.13 (t, 1H, H3, J=7.7 Hz), 7.81 (d, 2H, H2, J=7.7), 7.33 (s,a, 4H, H1), 2.20 (s, 6H, H4).

[Cd(DAPN)$(Cl)_2$] [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx, J)]: 8.08 (t, 1H, H3, J=7.7 Hz), 7.77 (d, 2H, H2, J=7.7), 6.94 (s,a, 4H, H1), 2.21 (s, 6H, H4).

4.1.2.9. Propuesta estructural para los complejos derivados del ligando H_2DAPMBC obtenidos por síntesis química

En el apartado 4.1.2.3 se han presentado y discutido las estructuras de los complejos [Zn(DAPN)$(Cl)_2$], [Cd(DAPN)$(Cl)_2$] y [Cu(DAPN)$(Cl)_2$]·0.5H_2O, para los que se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Para los complejos restantes, derivados de Fe(II), Co(II) y Ni(II), se puede realizar una propuesta estructural basándonos en estos resultados y en los obtenidos mediante las restantes técnicas de caracterización.

Todos los datos obtenidos (tanto en estado sólido como en disolución) indican que se trata de compuestos mononucleares procedentes de la hidrólisis del ligando inicial H_2DAPMBC. El patrón de fragmentación en espectrometría de masas es similar para todos ellos, mostrando fragmentos del tipo $[ML(Cl)_2]^+$ u otros derivados de la pérdida de un átomo de cloro, $[ML(Cl)]^+$. Todos ellos resultan ser no electrolitos, lo que nos confirma que ambos átomos de cloro están coordinados a los centros metálicos. Por todo ello, se propone una estructura mononuclear para los compuestos de Fe(II), Co(II) y Ni(II) similar a la que presentan los de Zn(II), Cd(II) y Cu(II), con el metal coordinado a los átomos de nitrógeno piridínico e imínicos del ligando DAPN y a dos átomos de cloro procedentes de la sal de partida (figura 4.18).

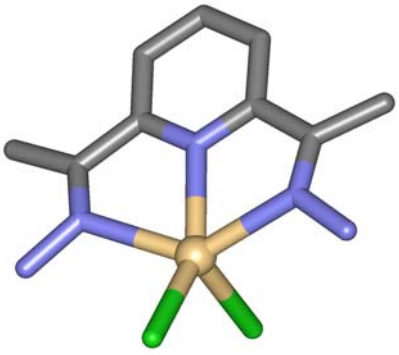


Figura 4.18. Propuesta estructural para los complejos Fe(DAPN)$(Cl)_2$·3H_2O, Co(DAPN)$(Cl)_2$ y Ni(DAPN)$(Cl)_2$ H_2

Capítulo 5

Complejos metálicos derivados de ligandos *bis*tiosemicarbazona

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos en el estudio coordinativo de seis ligandos base de Schiff, derivados del espaciador 4,4'-diacetildifenilmetano y diferentes ramas tiosemicarbazona, tanto alifáticas como aromáticas. Estos ligandos, a los que denominaremos H_2DADFH, H_2DADFMe, H_2DADFEt, H_2DADFPh, H_2DADFPhM, H_2DADFPhN (figura 5.1), son potencialmente dianiónicos y tetradentados, conteniendo un sistema dador [N_2S_2]. La utilización de las diferentes ramas en la síntesis de

los ligandos nos permitirá comparar los resultados obtenidos al utilizar sustituyentes de distinta naturaleza y tamaño.

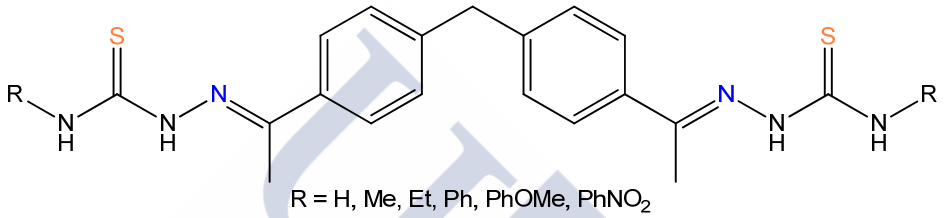


Figura 5.1. Ligandos de la serie H_2DADFR.

Nuestro grupo de investigación posee una amplia experiencia en la utilización de ligandos *bis*tiosemicarbazona potencialmente tetradentados [N_2S_2] y conteniendo el espaciador fenilo, como precursores de arquitecturas supramoleculares funcionales (ver capítulo 1 de esta memoria). Nos proponemos ahora analizar el efecto que tendrá la introducción de un espaciador largo y semirígido como *bis*fenilmetano entre los dos dominios tiosemicarbazona. Los trabajos realizados por Hannon *et al*[1] apuntan a que este espaciador debería favorecer la formación de especies polinucleares helicoidales o mesohelicoidales frente a los derivados mononucleares.

Además, la introducción de diferentes ramas R, de distinta naturaleza y tamaño, en la síntesis de los ligandos nos permitirá comparar los resultados obtenidos tras su interacción con diferentes iones metálicos.

[1] a) M. J. Hannon, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders, A. Rodger, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2001**, *40*, 880; b) C. Uerpmann, J. Malina, M. Pascu, G. J. Clarkson, V. Moreno, A. Rodger, A. Grandas, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J*., **2005**, *11*, 1750; c) G. I. Pascu, A. C. G. Hotze, C. Sánchez-Cano, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4374; d) I. Meistermann, A. Rodger, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P. M. Rodger, J. Peberdy, C. J. Isaac, M. J. Hannon, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **2002**, *99*, 5069; e) A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Usón, J. Aymamí, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1227.

5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos H_2DADFR

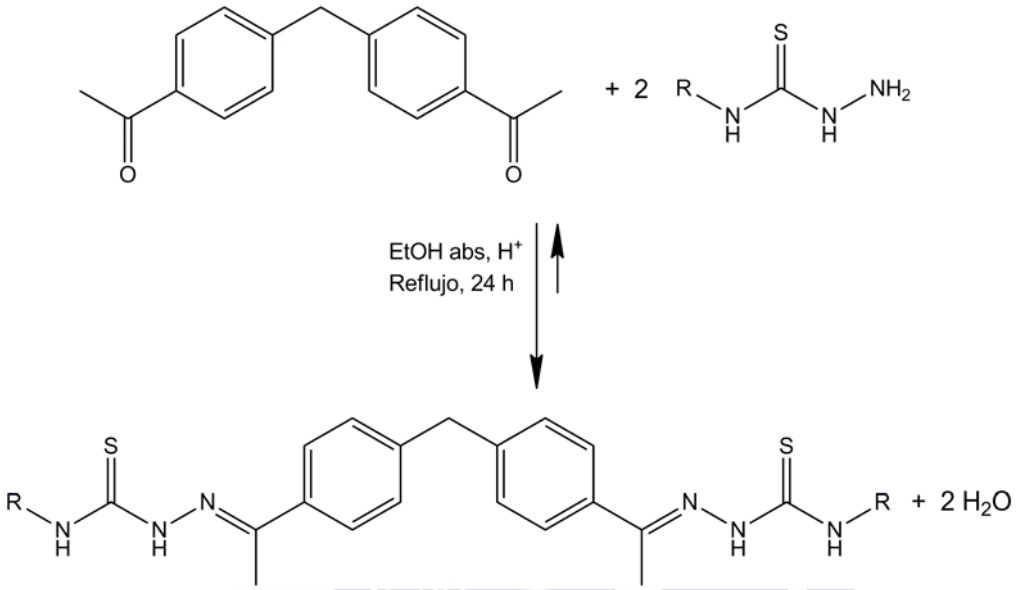
5.1.1. Síntesis de los ligandos H_2DADFR

La obtención de estos ligandos tiosemicarbazona se ha realizado mediante condensación entre el aldehído 4,4'-diacetildifenilmetano y distintas tiosemicarbazidas: tiosemicarbazida (H_2DADFH), 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida (H_2DADFMe), 4-*N*-etil-3-tiosemicarbazida (H_2DADFEt), 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida (H_2DADFPh), 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H_2DADFPhM) y 4-*N*-(4-nitrofenil)-3-tiosemicarbazida (H_2DADFPhN). Los métodos de síntesis utilizados para los ligandos fueron diferentes dependiendo de la naturaleza del grupo R de la tiosemicarbazida de partida. A continuación se muestra la síntesis de estos ligandos, clasificados en dos grupos atendiendo al procedimiento utilizado. En la tabla 5.1 se recogen las condiciones en las que se realizaron las síntesis.

Síntesis de los ligandos H_2DADFR (R=Me, Et, Ph, PhM, PhN)

Para la síntesis de los ligandos H_2DADFR (R= Me, Et, Ph, PhM, PhN) se hace reaccionar la tiosemicarbazida correspondiente con 4,4'-diacetildifenilmetano en etanol (esquema 5.1). A modo de ejemplo, se describirá detalladamente la síntesis del ligando H_2DADFMe.

H_2DADFMe. 1.00 g (3.96 mmol) de 4,4'-diacetildifenilmetano se hizo reaccionar con 0.83 g (7.92 mmol) de 4-*N*-metil-3-tiosemicarbazida en etanol absoluto (75 mL) en un matraz de fondo redondo, a reflujo y con agitación durante 24 horas, añadiéndose ácido p-toluensulfónico en cantidad catalítica y eliminando la mezcla azeotrópica formada mediante un colector Dean-Stark. Trascurridas las 24 horas, el volumen se redujo a 20 mL y el precipitado amarillo formado se filtró, se secó a vacío y se caracterizó por las técnicas habituales para compuestos orgánicos, tanto en estado sólido como en disolución. Rendimiento: 93% (1.57 g).

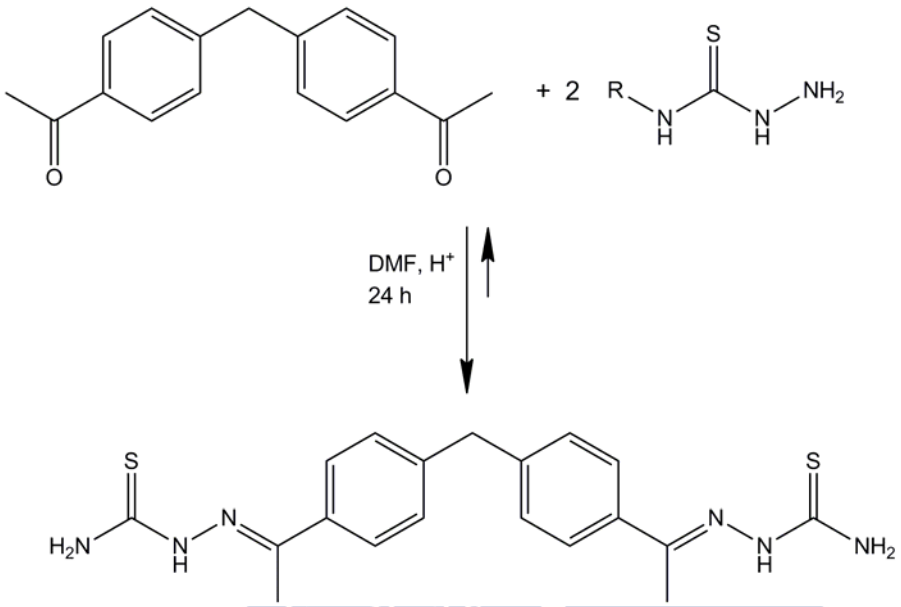


Esquema 5.1. Síntesis de los ligandos H_2DADFR (R=Me, Et, Ph, PhM, PhN).

Ligando	4,4-diacetilfenilmetano g (mmol)	Tiosemicarbazida g (mmol)	t (h)	R (g, %)
H_2DADFH	0.63 (2.50)	0.46 (5.00)	24	0.98, 99
H_2DADFMe	1.00 (3.96)	0.83 (7.92)	24	1.57, 93
H_2DADFEt	1.00 (3.96)	0.94 (7.93)	24	1.69, 94
H_2DADFPh	0.46 (1.81)	0.60 (3.62)	24	0.92, 92
H_2DADFPhM	0.50 (1.98)	0.04 (0.20)	24	1.06, 88
H_2DADFPhN	0.50 (1.98)	0.84 (3.96)	24	1.13, 89

Tabla 5.1. Condiciones experimentales de la síntesis de los ligandos H_2DADFR.

La tiosemicarbazida 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida no es comercial, y se sintetizó siguiendo el procedimiento que se recoge en el apéndice (apartado A.1.3).



Esquema 5.2. Síntesis del ligando H_2DADFH.

Síntesis del ligando H_2DADFH

Para la síntesis del ligando H_2DADFH se utilizó un procedimiento diferente (esquema 5.2) que se describirá a continuación.

H_2DADFH. 0.63 g (2.50 mmol) de 4,4-diacetilfenilmetano se disolvieron en DMF (5 mL), añadiendo dos gotas de $H_2SO_{4(c)}$ y agitando durante 30 minutos. Por otra parte, se disolvieron 0.46 g (5.00 mmol) de tiosemicarbazida en DMF (5 mL). Trascurridos 30 minutos esta disolución se añade gota a gota sobre la disolución de la dicetona. La mezcla se agita durante 24 horas. La disolución obtenida se concentra a sequedad, formándose un sólido amarillo. Se añade éter dietílico para arrastrar el sólido y se filtra a vacío, lavando entonces con 30 mL de etanol y posteriormente con 15 mL de éter dietílico, se filtra y se seca a vacío. El sólido obtenido se caracterizó por las técnicas habituales, tanto en estado sólido como en disolución. Rendimiento: 0.98 g (99%).

5.1.2. Caracterización de los ligandos H_2DADFR

Una vez obtenidos la serie de seis ligandos H_2DADFR, se procedió a la caracterización de los mismos mediante las técnicas habituales tanto en estado sólido como en disolución: determinación de los puntos de fusión, análisis elemental, difracción de rayos X (ligandos H_2DADFMe, H_2DADFEt y H_2DADFPh), espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas (ESI y MALDI) y resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C/DEPT.

5.1.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Todos los ligandos son sólidos pulverulentos, estables frente a la luz y al aire a temperatura ambiente. Todos son de color amarillo pálido. Los puntos de fusión presentan valores habituales en compuestos orgánicos.

Con respecto a sus propiedades en disolución, en general, estos ligandos presentan una elevada solubilidad a temperatura ambiente en dimetilsulfóxido. Sin embargo en disolventes de menor polaridad como acetonitrilo, acetona, cloroformo, diclorometano o alcoholes son parcialmente solubles, siendo necesario un ligero calentamiento para lograr su completa disolución. En la tabla 5.2 se recogen algunas de las propiedades físicas de estos ligandos.

Ligando	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	Color	Pf (ºC)
H_2DADFH	$C_{19}H_{22}N_6S_2$	398.54	Amarillo	265
H_2DADFMe	$C_{21}H_{26}N_6S_2$	426.59	Amarillo	205
H_2DADFEt	$C_{23}H_{30}N_6S_2$	454.65	Amarillo	180
H_2DADFPh	$C_{31}H_{30}N_6S_2$	550.74	Amarillo	225
H_2DADFPhM	$C_{33}H_{34}N_6S_2O_2$	610.43	Amarillo	212
H_2DADFPhN	$C_{31}H_{28}N_8O_4S_2$	640.74	Amarillo	207

Tabla 5.2. Algunas propiedades físicas de los ligandos H_2DADFR.

Los datos analíticos obtenidos para los distintos ligandos se recogen en la tabla 5.3. La concordancia entre los valores teóricos y experimentales de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre obtenidos confirman la obtención de los ligandos con un alto grado de pureza, resultado que se confirmará con las restantes técnicas de caracterización.

Ligando	%C	%N	%H	%S
H_2DADFH	**56.70** (57.26)	**20.15** (21.00)	**5.72** (5.56)	**15.20** (16.00)
H_2DADFMe	**59.11** (59.13)	**19.25** (19.70)	**5.80** (6.14)	**14.70** (15.03)
H_2DADFEt	**60.35** (60.76)	**17.80** (18.48)	**6.43** (6.65)	**13.30** (14.10)
H_2DADFPh	**67.32** (67.61)	**15.15** (15.26)	**5.83** (5.49)	**10.80** (11.64)
H_2DADFPhM	**64.89** (64.13)	**13.76** (13.34)	**5.61** (5.75)	**10.50** (9.83)
H_2DADFPhN	**57.29** (58.11)	**16.72** (17.49)	**5.09** (4.41)	**9.50** (10.01)

Tabla 5.3. Datos analíticos de los ligandos H_2DADFR [experimental (% teórico)].

5.1.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se registraron empleando pastillas de KBr. En la tabla 5.4 se recogen las bandas de vibración más significativas. Como ejemplo, en la figura 5.2 se muestra el espectro del ligando H_2DADFPh. La asignación de las bandas se realizó de acuerdo con nuestra experiencia[2] y con la bibliografía consultada.[3]

La ausencia de la banda característica ν(C=O) del grupo carbonilo del precursor 4,4-diacetilfenilmetano, alrededor de 1700 cm^{-1}, así como la aparición de nuevas bandas correspondientes al grupo imino en el intervalo 1480-1600 cm^{-1}, confirman la formación de dicho enlace y, por tanto, la obtención de los ligandos. Cabe destacar la aparición de las bandas

[2] a) M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. **2009**; b) M. Martínez-Calvo. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. **2010**.

[3] A) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.

correspondientes a la vibración de los grupos amino ν(NH) entre 3151 y 3385 cm^{-1}. La desaparición de alguna de estas bandas en los espectros de los complejos, o bien la disminución de su intensidad, nos podrá servir para determinar el grado de desprotonación que alcanzan los ligandos cuando se forman los complejos metálicos.

Ligando	ν(NH)	ν(C=N + C-N)	ν (C=S)
H_2DADFH	3385 m 3248 m 3151 m	1590 f 1481 f	1105 m 829 d
H_2DADFMe	3365 m 3284 m 3225 m	1545 f 1493 f	1105 m 818 m
H_2DADFEt	3358 m 3310 m	1537 f 1485 f	1109 m 822 f
H_2DADFPh	3290 m	1595 m 1543 f 1487 f	1107 m 816 m
H_2DADFPhM	3368 d 3299 m	1595 d 1549 f 1482 m	1108 m 826 m
H_2DADFPhN	3351 d 3274 d	1598 m 1551 m 1507 m	1111 m 818 d

Tabla 5.4. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los ligandos H_2DADFR.

Además de estas bandas, destacamos las características del grupo tiona, ν(C=S), alrededor de 1110 y 820 cm^{-1}. La banda de vibración ν(N-N) se observa en los espectros de los ligandos en el intervalo 1036-1062 cm^{-1}.

En el caso del ligando H_2DADFPhN se observa la banda de vibración correspondiente al grupo $–NO_2$ a 1337 cm^{-1}. La otra banda característica de

los grupo nitro aromáticos, en torno a 1520 cm^{-1}, aparece solapada con las asignables a los grupos imino.

Las modificaciones de estas bandas en los complejos metálicos serán de utilidad para confirmar si se ha producido la coordinación del ligando a los diferentes iones metálicos.

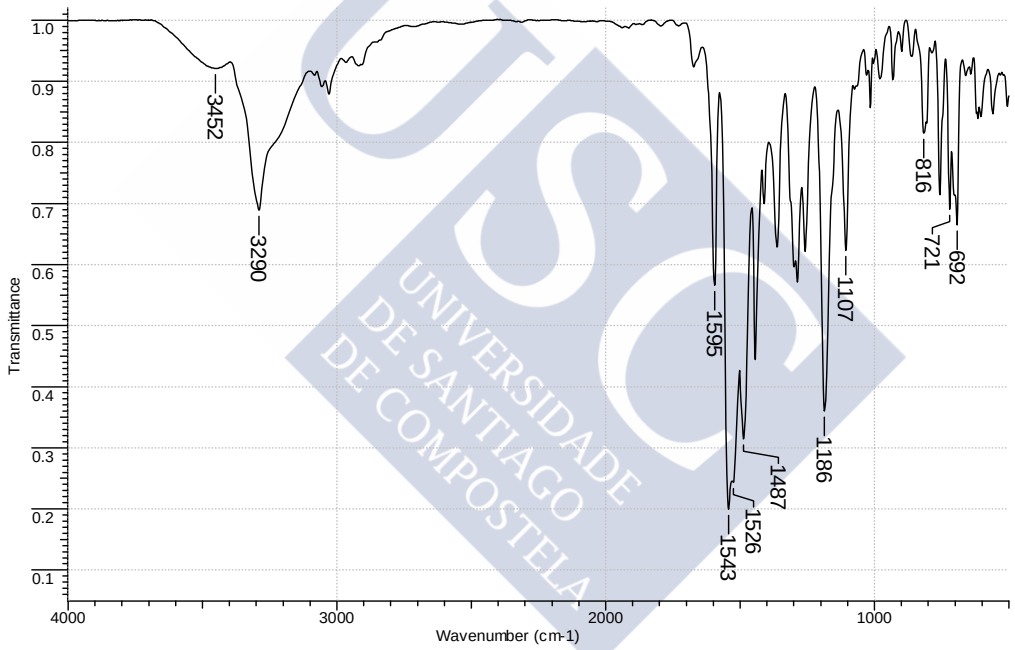


Figura 5.2. Espectro IR del ligando H_2DADFPh.

5.1.2.3. Difracción de rayos X de monocristal

Hemos tratado de recristalizar los ligandos con el fin de conocer sus estructuras por difracción de rayos X para poder, posteriormente, analizar los cambios conformacionales que deben experimentar en la coordinación a los centros metálicos.

La recristalización de los ligandos H_2DADFR (R = Et y Ph) en metanol permitió la obtención de cristales válidos para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal. En el caso de R= Me los cristales se obtuvieron a partir de las aguas madres obtenidas tras la síntesis electroquímica de los complejos metálicos. La estructura cristalina de los ligandos se muestra en las

Figura 5.figuras 5.3, 5.4 y 5.5. En la tabla 5.5 se recogen los principales datos cristalográficos para estos ligandos, mientras que en la 5.6 se muestran las principales distancias y ángulos de enlace.

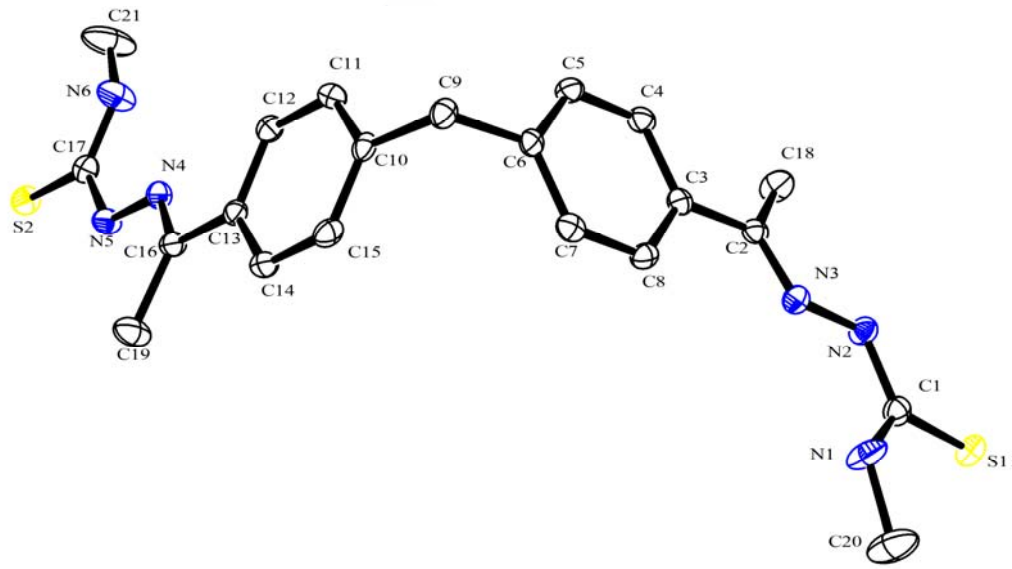


Figura 5.3. Representación ORTEP de la estructura del ligando H_2DADFMe.

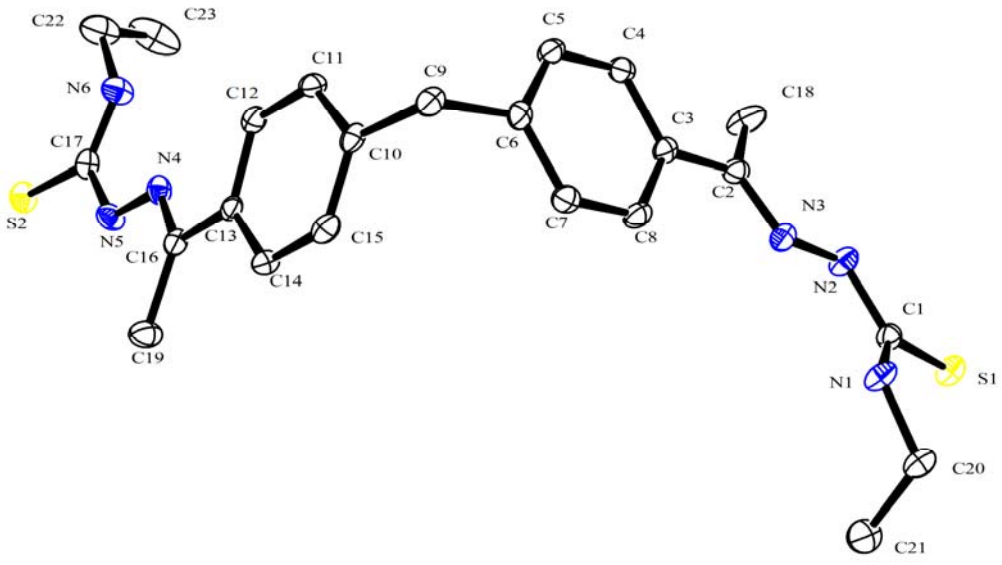


Figura 5.4. Representación ORTEP de la estructura del ligando H_2DADFEt.

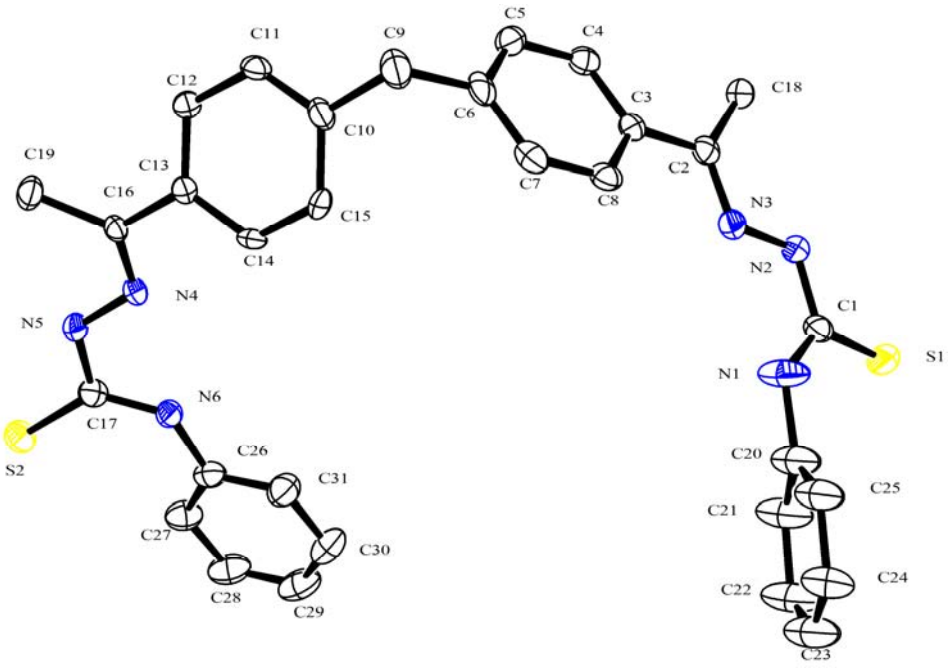


Figura 5.5. Representación ORTEP de la estructura del ligando H_2DADFPh.

Los cristales contienen en los tres casos moléculas discretas de los ligandos *bis*(tiosemicarbazona) H_2DADFR (R= Me, Et, Ph), tal como se encontró anteriormente para otros ligandos 4-*N*-metil y 4-*N*-etil *bis*tiosemicarbazona.[4] En los tres ligandos el enlace imino presenta una conformación tipo *E*. Dicha conformación permite maximizar las interacciones estabilizantes, particularmente las interacciones por enlaces de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares. Considerando este tipo de interacciones, H_2DADFMe, H_2DADFEt y H_2DADFPh presentan idéntica conformación en sus dos ramas pues en ambos aparecen los mismos tipos de enlace de hidrógeno: el establecido entre los átomos de nitrógeno imínicos como aceptores y los átomos de nitrógeno hidracídicos como dadores (intramoleculares), lo que da lugar a dos anillos quelato de cinco miembros en cada ligando, que contribuyen a la estabilidad de la estructura. Además, los dos ligandos establecen interacciones de enlace de hidrógeno

[4] R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans*., **2008**, 6776 y referencias incluidas.

intermoleculares entre los grupos NH tioamídicos como dadores con los atómos de azufre tioamídicos de una molécula vecina, que actúan como aceptores. Este tipo de enlaces de hidrógeno intermoleculares conectan las diferentes moléculas de ligando a lo largo de la red cristalina (Figura 5.6).

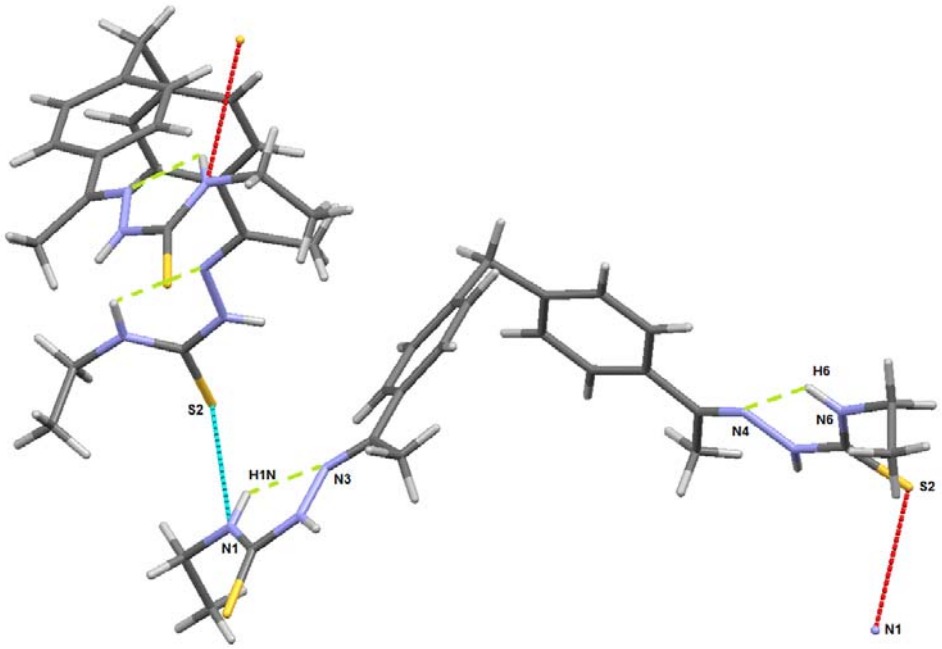


Figura 5.6. Detalle de algunos enlaces de hidrógeno que se establecen en la red cristalina del ligando H_2DADFEt.

Las distancias de enlace del grupo imino C=N y tiocarbonilo C-S están en el intervalo habitual encontrado en ligandos tiosemicarbazona[5,6] y no merecen mayor comentario. Además, los ángulos asociados a estos enlaces poseen los valores típicos para átomos con hibridación sp^2. Es interesante hacer notar que el ángulo N-C-N del grupo tioamida es notablemente menor en el ligando H_2DADFPh [113.7(3)º], que en los ligandos H_2DADFMe

[5] M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem.. Int. Ed*., **2004**, *43*, 1962.

[6] a) G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 841; b) J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3742.

(115.8(4)º) y H_2DADFEt (116.88(18)º), lo que explica el menor grado de apertura que presentan la parte final de las ramas tiosemicarbazona en el ligando H_2DADFPh.

	H_2DADFMe·0.5CH_3CN	**H_2DADFEt**	**H_2DADFPh**
Fórmula Empírica	$C_{22}H_{27.5}N_{6.5}S_2$	$C_{23}H_{30}N_6S_2$	$C_{31}H_{30}N_6S_2$
Tamaño cristal [mm]	0.40 × 0.24 × 0.20	0.4 × 0.22 × 0.16	0.42 × 0.05 × 0.03
PM	445.14	454.65	550.73
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c	*P1* 21/*n 1*
a [Å]	21.1233(7)	21.2637(5)	5.3466 (3)
b [Å]	9.9462(3)	10.0212(2)	17.1784 (11)
c [Å]	22.0101(7)	22.1440 (6)	30.6133 (15)
α [º]	90	90	90
β [º]	91.716(2)	93.619 (2)º	92.419 (3)
γ [º]	90	90	90
Volumen [$Å^3$]	4622.2(3)	4709.21 (19)	2809.2 (3)
Temperatura [K]	100.0(1)	100.0(2)	100.0(2)
Z	4	8	4
μ [mm^{-1}]	0.25	0.249	0.222
Reflexiones totales	34029	18698	37555
Reflexiones Independientes [R_{int}]	4881 [0.048]	4632 [0.043]	5750 [0.083]
***R*1, *wR*2 [*I*>2σ(*I*)]**	0.0604, 0.1181	0.0418, 0.094	0.0625 [0.1523]
***R*1, *wR*2 (todos los datos)**	0.0454, 0.1114	0.061, 0.1024	0.1183 [0.1805]

Tabla 5.5. Principales datos cristalográficos para los ligandos H_2DADFR (R=Me, Et y Ph).

H_2DADFMe					
C1-S1	1.688(2)	N4-N5	1.377(2)	C1-N2	1.360(3)
C17-S2	1.689(2)	N2-N3	1.376(2)	N5-C17	1.356(3)
N3-C2	1.287(3)	C16-N4	1.287(3)	N1-C20	1.451(3)
C2-N3-N2	118.27(17)	N1-C1-S1	124.41(17)	N5-C17-S2	119.69(16)
C17-N5-N4	119.62(17)	N2-C1-S1	119.59(16)	C6-C9-C10	109.24(16)

H_2DADFEt					
C1-S1	1.687(2)	N6-C22	1.458(3)	N2-N3	1.375(2)
C17-S2	1.691(2)	N1-C20	1.460(3)	N4-N5	1.376(2)
N1-C1	1.322(3)	N3-C2	1.285(3)	C1-N2	1.370(3)
C17-N6	1.326(3)	C16-N4	1.293(3)	N5-C17	1.359(3)
N1-C1-S1	125.28 (16)	N6-C17-S2	125.05(16)	C2-N3-N2	118.57(18)
N2-C1-S1	119.30 (16)	C16-N4-N5	118.25(17)	C10-C9-C6	108.63(16)

H_2DADFPh					
C1-S1	1.663(4)	N1-C20	1.437(5)	N2-N3	1.366(4)
C17-S2	1.677(3)	N6-C26	1.409(4)	N4-N5	1.374(3)
N1-C1	1.331(5)	N3-C2	1.292(4)	C1-N2	1.374(4)
C17-N6	1.343(4)	C16-N4	1.285(4)	N5-C17	1.364(4)
N1-C1-S1	126.1(3)	N6-C17-S2	128.5(3)	C16-N4-N5	117.5(3)
N2-C1-S1	119.1(3)	C2-N3-N2	118.7(3)	C10-C9-C6	113.5(3)

Tabla 5.6. Principales distancias [Å] y ángulos de enlace [º] para los ligandos H_2DADFR (R=Me, Et y Ph).

El valor del ángulo central C_{ar}-CH_2-C_{ar} en el espaciador sigue el orden H_2DADFMe<H_2DADFEt<<H_2DADFPh, lo cual pone de manifiesto la existencia

de una orientación parecida para los dos dominios tiosemicarbazona [NS] en los ligandos H_2DADFMe y H_2DADFEt, siendo notablemente mayor para el ligando H_2DADFPh, probablemente para evitar repulsiones estéricas desfavorables entre anillos aromáticos.

H_2DADFMe				
D-H···A	**D-H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D-H···A (<)**
N(1)-H(1N)···N(3)	0.83(2)	2.19(3)	2.612(3)	112.0(2)
N(1)-H(1)···S(2)^{i}	0.83(2)	2.84(3)	3.470(2)	135.0(3)
N(6)-H(6N)···N(4)	0.86(3)	2.22(3)	2.612(3)	108.0.(2)
Operaciones de simetría: i = x, -y, -1/2+z				

H_2DADFEt				
D-H···A	**D-H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D-H···A (<)**
N(1)-H(1N)···N(3)	0.82(2)	2.21(2)	2.604(2)	109.6(18)
N(6)-H(6N)···N(4)	0.87(2)	2.27(2)	2.652(2)	106.3(17)
N(1)-H(1N)···S(2)^{i}	0.82(2)	2.76(2)	3.393(2)	135.8(17)
N(6)-H(6N)···S(1)^{ii}	0.87(2)	2.81(2)	3.5088(19)	138.5(17)
Operaciones de simetría: i = x, 2-y,1/2+z; ii = 2-x, 1+y, 3/2-z				

H_2DADFPh				
D-H···A	**D-H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D-H···A (<)**
N(1)-H(1N)···N(3)	0.84(5)	2.20(5)	2.597(4)	109.0(4)
N(6)-H(6N)···N(4)	0.82(3)	2.12(3)	2.574(4)	115.0(3)
N(2)-H(2N)···S(2)^{i}	0.87(4)	2.87(4)	3.729(3)	174.0(3)
N(5)-H(5N)···S(1)^{ii}	0.84(9)	2.83(5)	3.504(3)	134.0(4)
Operaciones de simetría: i = -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; ii = 1/2+x,1/2-y,-1/2+z				

Tabla 5.7. Parámetros [Å, º] de las interacciones de enlace de hidrógeno en los ligandos H_2DADFR (R=Me, Et y Ph).

5.1.2.4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de los ligandos H_2DADFR (R= H, Me, Et, Ph, PhOMe, PhN) se han realizado con las técnicas de electrospray (ESI+ y ESI-) y MALDI, utilizando DCTB como matriz. En la tabla 5.8 se recogen las señales correspondientes a cada uno de los ligandos, así como la técnica utilizada para cada uno de ellos. A modo de ejemplo, en la figura 5.7 se muestra el espectro ESI+ del ligando H_2DADFMe.

Ligando	Técnica	Pm (g/mol)	m/z [Fragmento]
H_2DADFH	ESI -	398.54	397.1 $[H_2L\text{-}H]^-$
H_2DADFMe	ESI +	426.59	427.2 $[H_2L+H]^+$
H_2DADFEt	ESI +	454.65	455.2 $[H_2L+H]^+$
H_2DADFPh	ESI +	550.74	551.20 $[H_2L+H]^+$
H_2DADFPhM	ESI-	610.43	609.1 $[H_2L\text{-}H]^-$
H_2DADFPhN	MALDI	640.74	641.2 $[H_2L]$

Tabla 5.8. Señales obtenidas en los espectros de masas de los ligandos H_2DADFR.

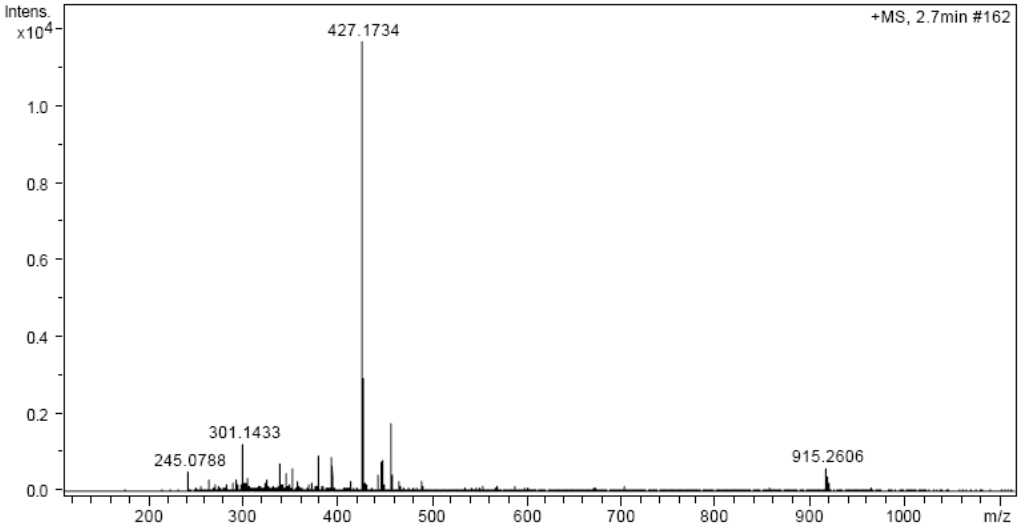


Figura 5.7. Espectro de masas ESI+ del ligando H_2DADFMe.

La aparición de las señales correspondientes al fragmento $[H_2DADFR+H]^+$ para $H_2DADFMe$, $H_2DADFEt$ y $H_2DADFPh$, $[H_2DADFR-H]^-$ para H_2DADFH y $H_2DADFPhM$, y $[H_2DADFPhN]$ confirmaron la formación de los ligandos.

5.1.2.5. Espectroscopia RMN de ^1H y ^{13}C/DEPT

La obtención y pureza de estos ligandos fue confirmada mediante espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C/DEPT, utilizando DMSO-d_6 como disolvente deuterado. Las señales de los espectros se han asignado en base a nuestra experiencia[2,4,7,] y a la bibliografía consultada.

Del análisis de los espectros de RMN de ^1H de estos ligandos (figuras 5.8-5.13) podemos destacar la aparición de las siguientes señales:

- Un singlete en torno a 10-11 ppm correspondiente al protón del grupo NH hidrazídico (H1).

- La señal del protón del grupo NH tioamídico (H_2) aparece más desapantallada dependiendo su valor del sustituyente R terminal. En el caso del ligando H_2DADFH se observan dos singletes a 7.89 y 8.27 ppm, debido a que ambos grupos amino no son equivalentes. En cambio este protón (H2) aparece como un cuadruplete para el ligando $H_2DADFMe$ y como un triplete para el ligando $H_2DADFEt$. Cuando R= Ph, PhM y PhN, la señal aparece a campo más bajo, siendo mayor el desapantallamiento cuanto mayor sea el poder atractor de carga del grupo R, siguiendo el orden PhN> Ph> PhM.

- En la región comprendida entre 7 y 8 ppm se observan dos dobletes correspondientes a los protones aromáticos de los anillos fenilo del espaciador. También se observan las señales de los protones de los anillos aromáticos de los grupos R terminales, que aparecen como: doblete (H_8), triplete (H_7) y triplete (H_9) a 7.58, 7.36 y 7.19 ppm respectivamente cuando R= Ph; dos dobletes a 7.38 (H_7) y 6.91 ppm (H_8)

[7] a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.*, *Int. Ed*., **2005**, *44*, 4182; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572.

para R= PhM, mientras que si R= PhN se observan dos dobletes a 8.04 (H_7) y 7.30 ppm (H_8).

- Los protones metileno del espaciador dan lugar a un singlete que aparece próximo a 4 ppm en todos los espectros.

- También a campo alto se observa un doblete a 3.02 ppm, en el caso del ligando H_2DADFMe, correspondiente al sustituyente metilo (H7), mientras que en el espectro del ligando H_2DADFEt aparece un cuadruplete a 3.62 ppm correspondiente al grupo CH_2 (H7) y un triplete a 1.13 ppm asignable al grupo metilo (H8) del sustituyente etilo.

- La señal de los metilos imínicos aparece para todos los ligandos como un singlete en torno a 2.3 ppm.

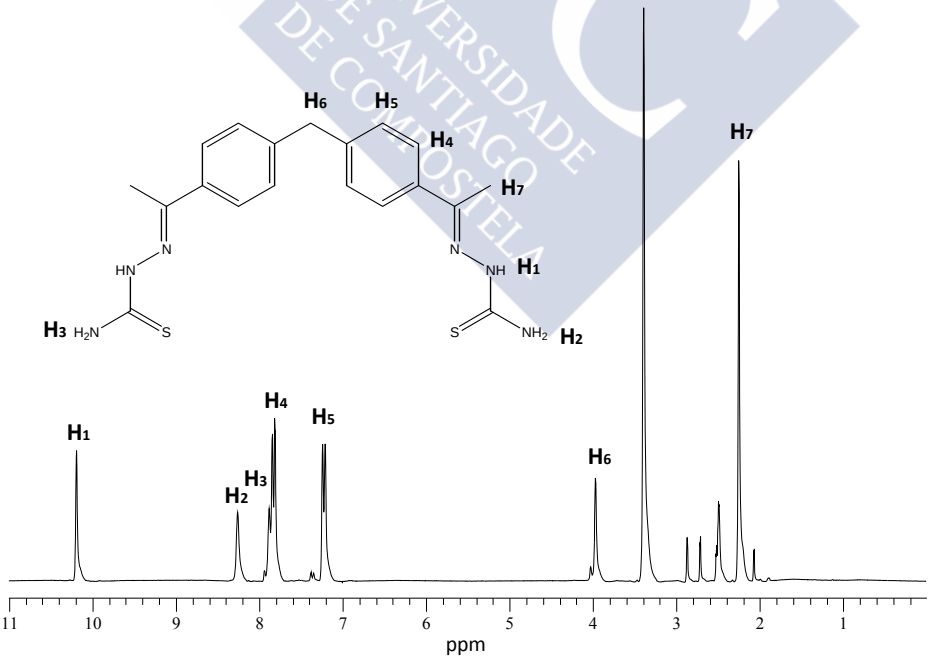


Figura 5.8. Espectro RMN de ^{1}H (DMSO-d_6) del ligando H_2DADFH.

RMN de ^{1}H (H_2DADFH) [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.21 (s, NH, $2H_1$), 8.27 (s, NH_2, $2H_2$), 7.89 (s,NH_2, $2H_3$), 7.89 (d, $4H_4$), 7.22 (d, $4H_5$), 3.98 (s, $2H_6$), 2.25 (s, $6H_7$).

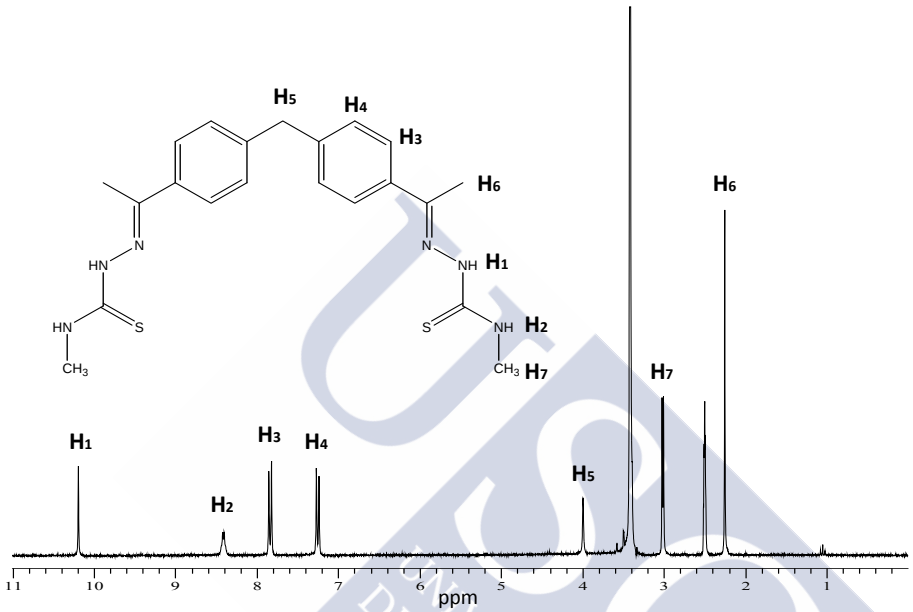


Figura 5.9. Espectro RMN de ^{1}H (DMSO-d_6) del ligando H_2DADFMe**.**

RMN de ^{1}H (H_2DADFMe) [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.17 (s, NH, $2H_1$), 8.41 (s, NH, $2H_2$), 7.83 (d, $4H_3$), 7.25 (d, $4H_4$), 3.99 (s, $2H_5$), 3.02 (d, $6H_7$), 2.24 (s, $6H_6$).

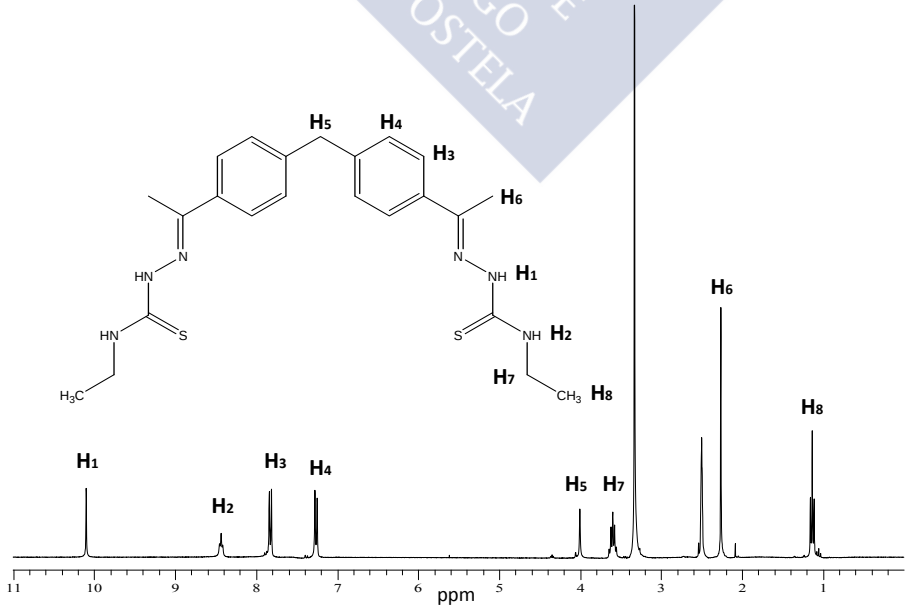


Figura 5.10. Espectro RMN de ^{1}H (DMSO-d_6) del ligando H_2DADFEt.

RMN de ^{1}H (H_2DADFEt) [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.12 (s, NH, $2H_1$), 8.46 (t, NH, $2H_2$), 7.82 (d, $4H_3$), 7.28 (d, $4H_4$), 4.00 (s, $2H_5$), 3.62 (q, $4H_7$), 2.26 (s, $6H_6$), 1.13 (t, $6H_8$).

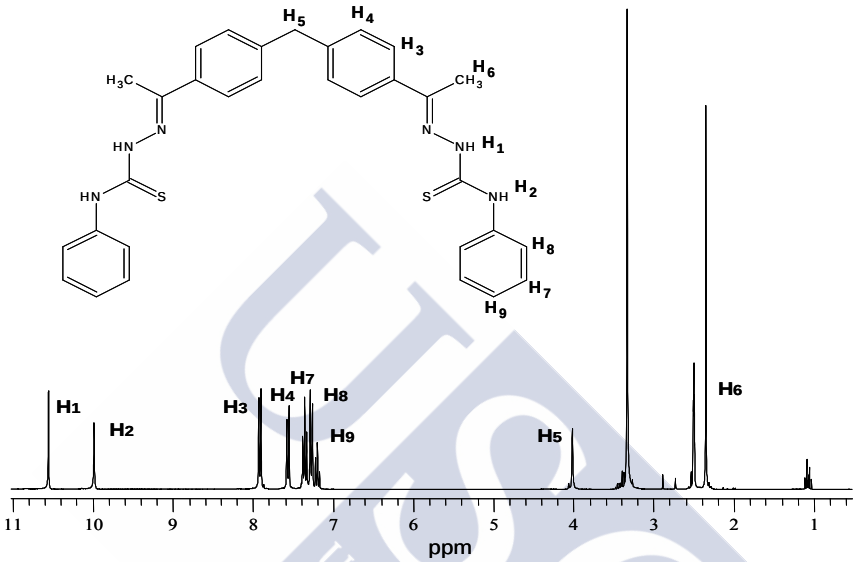


Figura 5.11. Espectro RMN ^{1}H (DMSO-d_6) del ligando H_2DADFPh.

RMN de ^{1}H (H_2DADFPh) [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.55 (s, NH, $2H_1$), 9.98 (s, NH, $2H_2$), 7.90 (d, $4H_3$, J= 8.49), 7.58 (d, $4H_8$, J= 8.14,), 7.36 (t, $4H_7$ J= 8.14), 7.29 (d, $4H_4$, J= 8.49,), 7.19 (t, $2H_9$, J= 8.14), 4.01 (s, $2H_5$), 2.35 (s, $6H_6$).

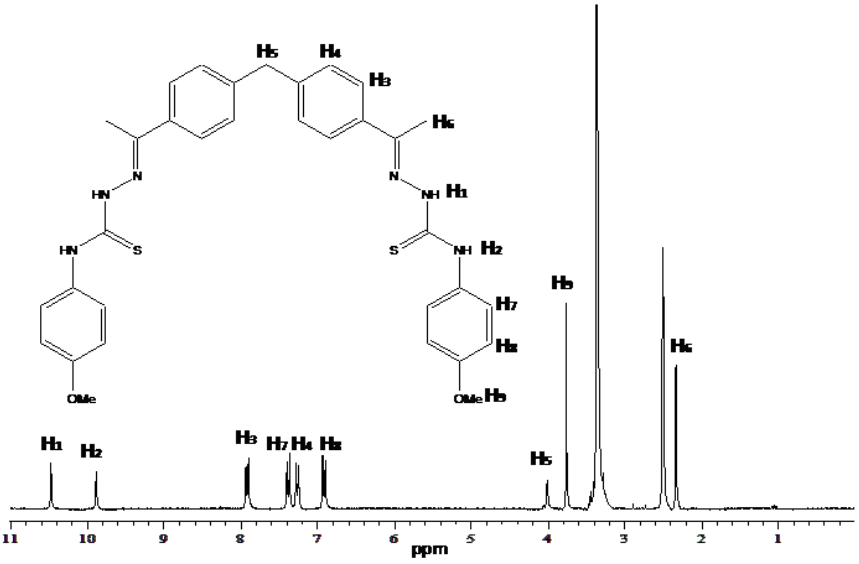


Figura 5.12. Espectro RMN de ^{1}H (DMSO-d_6) del ligando H_2DADFPhM.

RMN de ^{1}H (H_2DADFPhM) [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.47 (s, NH, $2H_1$), 9.89 (s, NH, $2H_2$), 7.90 (d, $4H_3$, J= 8.07), 7.38 (d, $4H_7$, J= 8.77), 7.26 (d, $4H_4$, J= 8.07), 6.91 (d, $4H_8$, J= 8.77), 4.01 (s, $2H_5$), 3.75 (s, $6H_9$), 2.33 (s, $6H_6$).

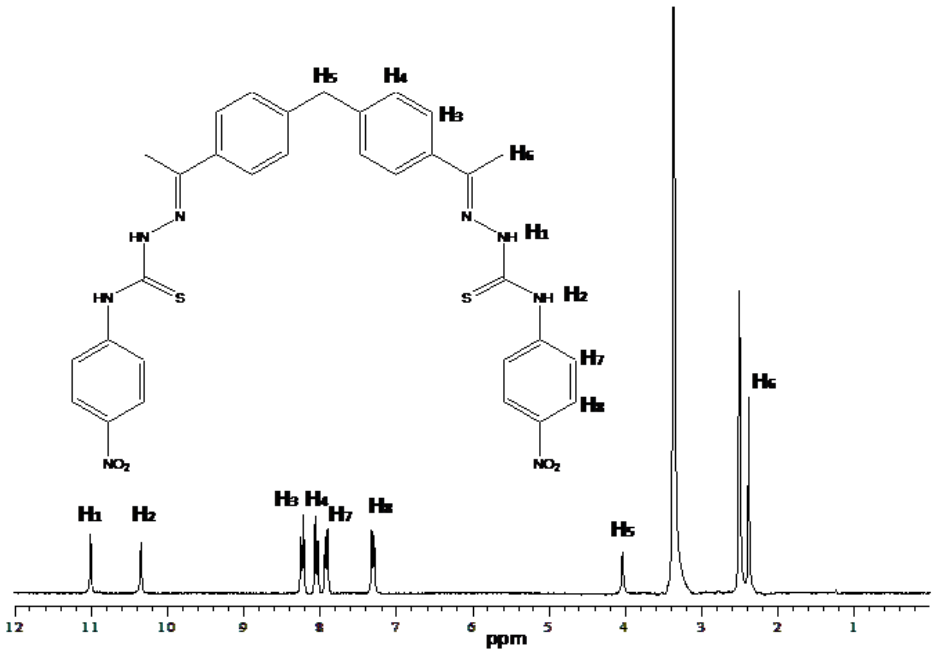


Figura 5.13. Espectro RMN ^{1}H (DMSO-d_6) del ligando H_2DADFPhN.

RMN de ^{1}H (H_2DADFPhN) [250 MHz, dmso-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 11.0 (s, NH, $2H_1$), 10.35 (s, NH, $2H_2$), 8.23 (d, $4H_3$, J= 9.12), 8.04 (d, $4H_7$, J= 9.12), 7.91 (d, $4H_4$, J= 8.07), 7.30 (d, $4H_8$, J= 8.07), 4.02 (s, $2H_5$), 2.37 (s, $6H_6$).

En cuanto a los espectros de RMN de ^{13}C/DEPT o ^{13}C de estos ligandos (figuras 5.14-5.19) podemos destacar lo siguiente:

- La señal de los carbonos tioamídicos aparece en el intervalo 176-179 ppm.

- La presencia de una señal atribuible al carbono imínico, en el intervalo 147-156 ppm, confirma la formación del enlace imínico y, por tanto, la obtención de los ligandos.

- Entre 113 y 150 ppm se encuentran las señales de los carbonos aromáticos, tanto del espaciador como de los grupos R terminales.

- Las señales de los carbonos alifáticos, tanto del espaciador como de los sustituyentes metilo y etilo, aparecen a campo alto en el intervalo entre 14 y 40 ppm.

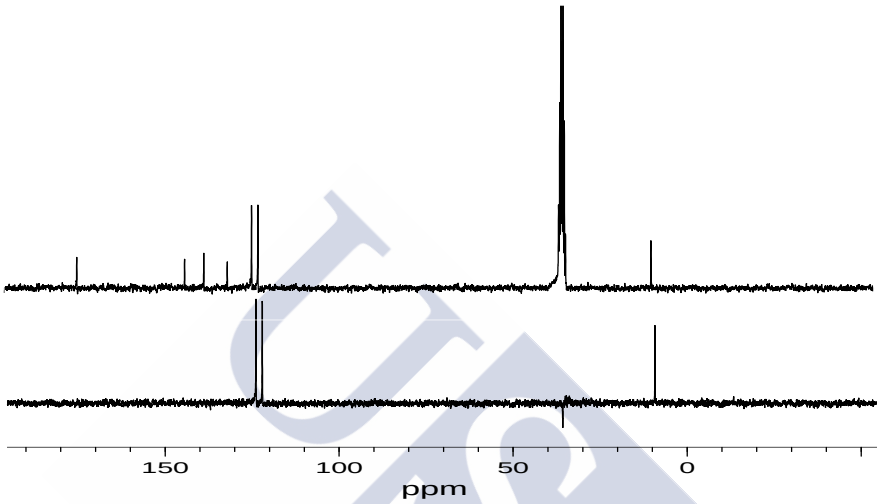


Figura 5.14. Espectro RMN de ^{13}C/DEPT (DMSO-d_6) de H_2DADFH.

RMN de ^{13}C/ DEPT (H_2DADFH) [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 179.0 (C=S), 148.1 (C=N), 142.6 (C_{ar}), 135.8 (C_{ar}), 128.9 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}), 39.1 (CH_2), 14.3 (CH_3).

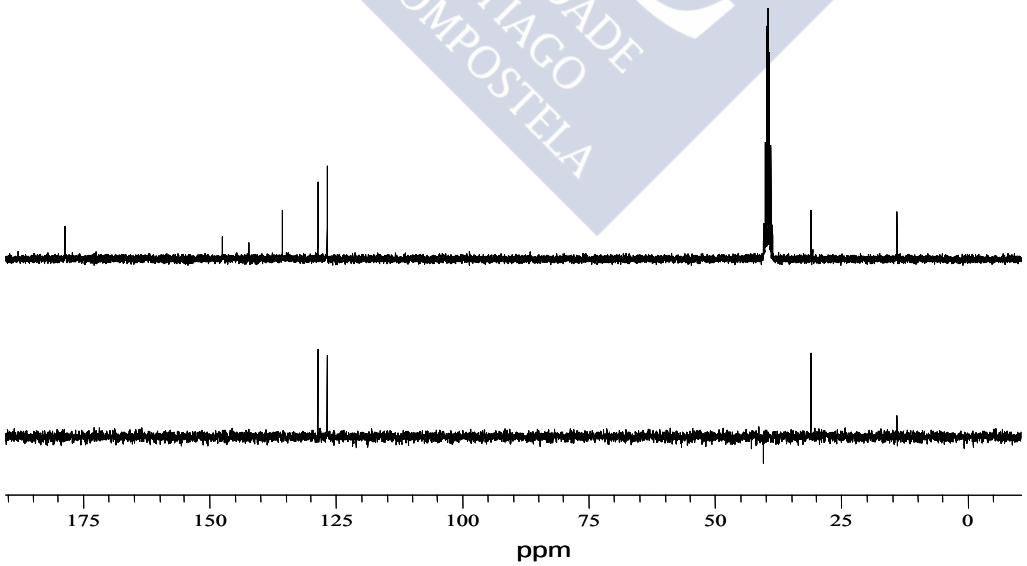


Figura 5.15. Espectro RMN de ^{13}C/DEPT (DMSO-d_6) de H_2DADFMe.

RMN ^{13}C/ DEPT (H_2DADFMe) [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 179.0 (C=S), 147.9 (C=N), 142.7 (C_{ar}), 136.1 (C_{ar}), 129.0 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 39.1 (CH_2), 31.5 (CH_3), 14.4 (CH_3).

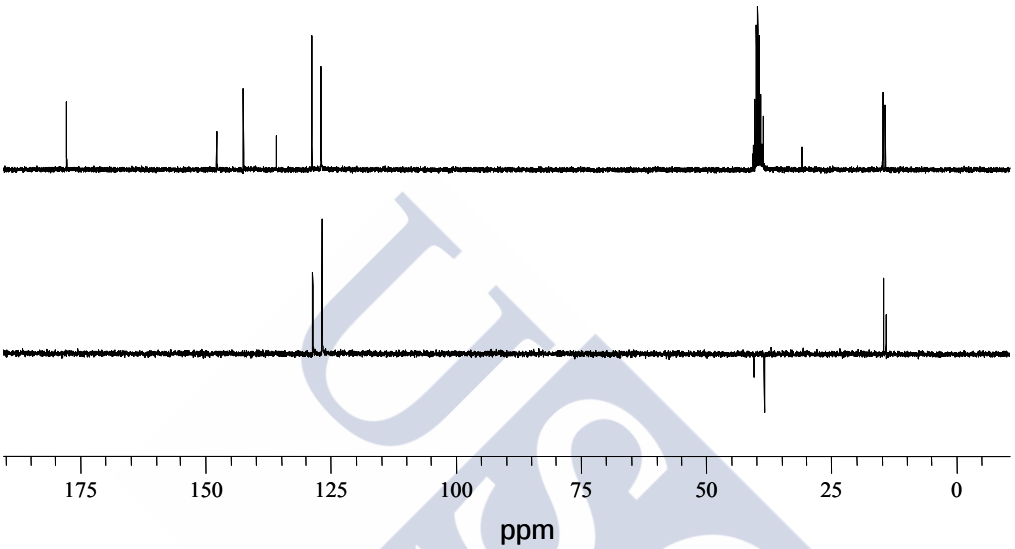


Figura 5.16. Espectro RMN de ^{13}C/DEPT (DMSO-d_6) de H_2DADFEt.

RMN ^{13}C/ DEPT (H_2DADFEt) [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 177.5 (C=S), 147.6 (C=N), 142.2 (C_{ar}), 135.6 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 126.7 (C_{ar}), 40.4 (CH_2), 38.4 (C_{ar}), 14.5 (CH_3), 14.0 (CH_3).

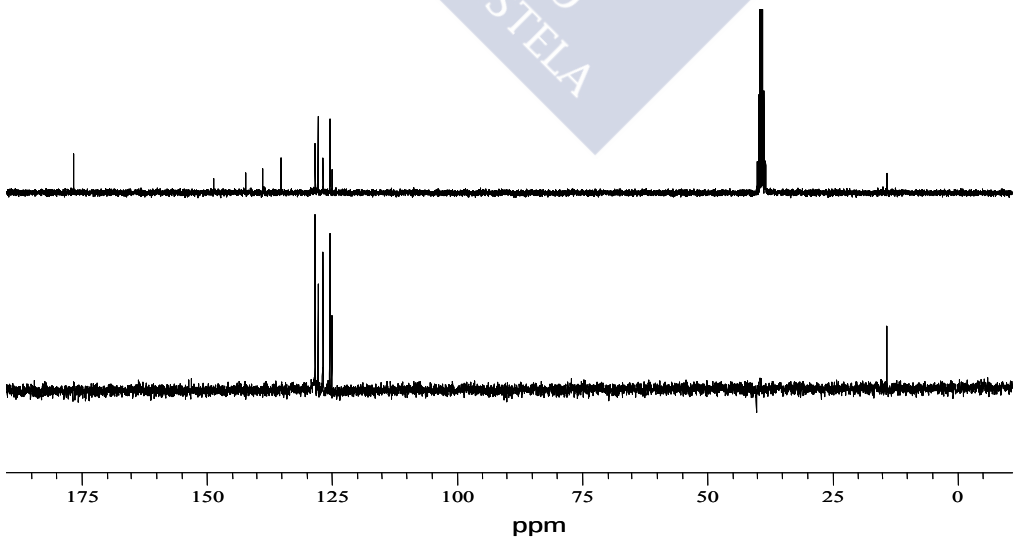


Figura 5.17. Espectro RMN de ^{13}C/DEPT (DMSO-d_6) de H_2DADFPh.

RMN de ^{13}C/ DEPT (H_2DADFPh) [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 176.8 (C=S), 148.9 (C=N), 142.5 (C_{ar}), 139.1 (C_{ar}), 135.4 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 128.0 (C_{ar}), 127.0 (C_{ar}), 125.6 (C_{ar}), 125.3 (C_{ar}), 40.2 (CH_2), 14.4 (CH_3).

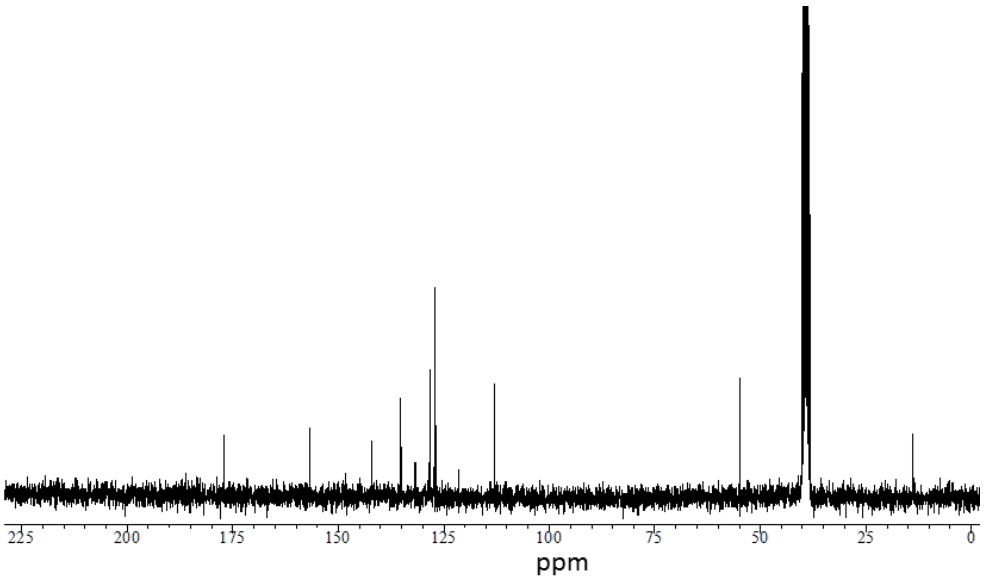


Figura 5.18. Espectro RMN de ^{13}C (DMSO-d_6) de H_2DADFPhM.

RMN de ^{13}C/ DEPT (H_2DADFPhM) [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 177.3 (C=S), 156.7 (C=N), 142.4 (C_{ar}), 135.5 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 127.6 (C_{ar}), 126.9 (C_{ar}), 113.4 (C_{ar}), 55.3 (OCH_3), 40.0 (CH_2), 14.4 (CH_3).

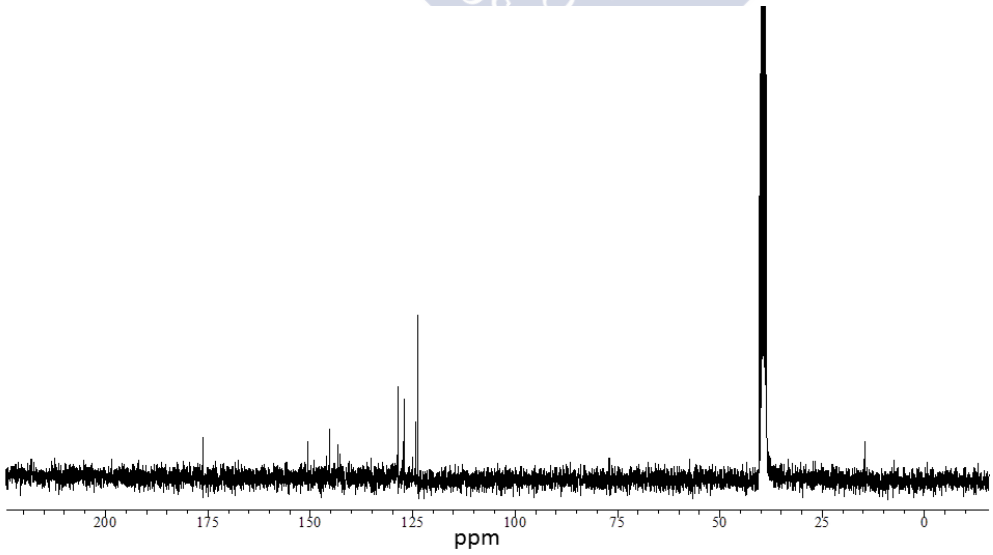


Figura 5.19. Espectro RMN de ^{13}C (DMSO-d_6) de H_2DADFPhN.

RMN de ^{13}C/ DEPT (H_2DADFPhN) [250 MHz, dmso-d_6, ppm]: 175.9 (C=S), 150.2 (C=N), 145.2 (C_{ar}), 143.1 (C_{ar}), 135.4 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 126.9 (C_{ar}), 124.0 (C_{ar}), 123.4 (C_{ar}), 40.3 (CH_2), 14.4 (CH_3).

5.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos derivados de los ligandos *bis*tiosemicarbazona H_2DADFR

Una vez sintetizada y caracterizada esta serie de ligandos *bis*tiosemicarbazona, se abordó la síntesis de los complejos metálicos de Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II) y Cd(II). Para ello se utilizó un método electroquímico, excepto en los derivados de Au(I), para los que se empleó una síntesis química tradicional. Debemos señalar que en aquellos casos en los que la síntesis electroquímica no dio un resultado satisfactorio se intentó la preparación de los complejos utilizando sales metálicas como precursores.

Una vez aislados los compuestos, estos fueron caracterizados mediante diversas técnicas que nos han permitido verificar su obtención.

5.2.1. Síntesis de los complejos con los ligandos H_2DADFR

Los complejos neutros de Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) se prepararon mediante síntesis electroquímica, siguiendo el procedimiento general descrito en el apéndice (apartado A.2.1). Se aislaron con elevada pureza y rendimiento los complejos metálicos neutros de: Cu(I), Ag(I) y Zn(II) para H_2DADFH; Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) con H_2DADFMe; Co(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) para H_2DADFEt; Cu(I), Ag(I), Zn(II) con H_2DADFPh; todos los complejos para H_2DADFPhM; y Cu(I), Ag(I) y Zn(II) para H_2DADFPhN.

Debido a que estos ligandos presentan una solubilidad moderada en acetonitrilo, antes de comenzar la síntesis se disolvió el ligando en este disolvente con un ligero calentamiento. Se trabajó con una intensidad de corriente de 5 mA y valores de potencial entre 15 y 26 V.

Debemos señalar que aunque para todos los ligandos se llevó acabo la síntesis electroquímica de los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II), en las tablas 5.9-5.14 se recogen sólo las condiciones experimentales utilizadas en las síntesis de los complejos que fueron aislados con éxito.

A continuación se describe, a modo de ejemplo, la síntesis del complejo de cinc(II) con el ligando metil sustituido, $Zn_2(DADFMe)_2$.

$Zn_2(DADFMe)_2$. A una disolución de H_2DADFMe (0.05 g, 0.117 mmol) en acetonitrilo (80 mL) se añadió una pequeña cantidad de perclorato de tetraetilamonio como electrolito conductor. Esta mezcla fue electrolizada a 5 mA y 13.1 V durante 75 minutos. La celda electroquímica se puede esquematizar como Pt(-) | H_2DADFMe + CH_3CN | Zn(+).

La disolución resultante se concentró hasta la aparición de un sólido amarillo pálido, que se filtró, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.101 g (91%).

Metal	Potencial (V)	Ef (mol F^{-1})
Cu	11	0.9
Ag	15	1.1
Zn	10	0.5

Tabla 5.9. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (0.05 g de ligando, I= 5 mA, t= 81 min.) de los complejos derivados de H_2DADFH.

Metal	Potencial (V)	Ef (mol F^{-1})
Cu	10	0.9
Ag	17	0.9
Zn	11	0.4
Cd	14	0.4

Tabla 5.10. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (0.05 g de ligando, I= 5 mA, t= 75 min.) de los complejos derivados de H_2DADFMe.

Metal	Potencial (V)	Ef (mol F^{-1})
Co	13	0.4
Cu	9	0.9
Ag	11	0.9
Zn	14	0.5
Cd	12	0.5

Tabla 5.11. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (0.05 g de ligando, I= 5 mA, t= 71 min.) de los complejos aislados derivados de H_2DADFEt.

Metal	Potencial (V)	Ef (mol F^{-1})
Cu	9	0.9
Ag	11	0.9
Zn	14	0.6

Tabla 5.12. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (0.05 g de ligando, I= 5 mA, t= 59 min.) de los complejos derivados de H_2DADFPh.

Metal	Potencial (V)	Ef (mol F^{-1})
Co	9.8	0.6
Ni	10.8	0.9
Cu	9.2	1.1
Ag	9.9	1.1
Zn	10.7	0.5
Cd	11.3	0.9

Tabla 5.13. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (0.05 g de ligando, I= 5mA, t= 27 min.) de los complejos derivados de H_2DADFPhM.

Metal	Potencial (V)	Ef (mol F^{-1})
Cu	9.6	0.4
Ag	9.9	0.9
Zn	10.8	0.6

Tabla 5.14. Condiciones experimentales de la síntesis electroquímica (0.05 g de ligando, I= 5mA, t= 23 min.) de los complejos derivados de H_2DADFPhN.

Las eficiencias electrónicas de las celdas para los complejos de Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II) poseen valores próximos a 0.5 mol·F^{-1}, por lo que para su formación podríamos proponer un mecanismo en el que se ponen en juego dos electrones por cada átomo metálico:

Cátodo: $2\ H_2DADFR + 4\ e^- \rightarrow 2\ (DADFR)^{2-} + 2\ H_2(g)$

Ánodo: $2\ M \rightarrow 2\ M^{2+} + 4e^-$

Global: $2\ (DADFR)^- + 2\ M^{2+} \rightarrow M_2(DADFR)_2$

En los complejos de Cu(I) y Ag(I) el valor de la eficiencia calculada está próxima a 1 mol·F^{-1}. En este caso podríamos proponer el siguiente mecanismo, en el que está implicado un e^- por cada átomo metálico:

Cátodo: $n\ H_2DADFR + 2n\ e^- \rightarrow n\ (DADFR)^{2-} + n\ H_2(g)$

Ánodo: $2n\ M \rightarrow 2n\ M^+ + 2ne^-$

Global: $n\ (DADFR)^- + 2n\ M^+ \rightarrow M_{2n}(DADFR)_n$

Los complejos de Co(II), Ni(II) y Cd(II) que no pudieron ser aislados utilizando la metodología electroquímica se trataron de obtener mediante síntesis química (ver apéndice, apartado A.2.2). Para ello se utilizaron como sales de partida acetatos metálicos $M^{II}(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$. El anión acetato posee un carácter básico moderado, que nos permitiría la desprotonación del ligando de forma semejante a lo que ocurre en la síntesis electroquímica y,

por lo tanto, la formación de estequiometrías semejantes. Los datos experimentales relativos a las síntesis de estos complejos se recogen en la tabla 5.15. A modo de ejemplo se detalla el procedimiento experimental utilizado para la síntesis de $Co_2(DADFMe)_2$.

$Co_2(DADFMe)_2$. A una disolución de 0.05 g (0.117 mmol) de $H_2DADFMe$ en metanol (~75 mL) se le añadieron 0.029 g (0.017 mmol) de acetato de cobalto tetrahidratado. La reacción se mantuvo agitando y a reflujo durante 2 horas, observándose la aparición de un precipitado verde. El sólido obtenido se filtró, lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.084 g (74%).

Debemos indicar que tampoco fue posible aislar mediante síntesis química los complejos derivados de Co(II), Ni(II) y Cd(II) con los ligandos H_2DADFH y $H_2DADFPhN$.

Ligando	Ligando(g)	Sal metálica (g)	Tiempo de reacción (h)
H_2DADFH	0.05	$Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Cd(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$	2
$H_2DADFMe$	0.05	$Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
$H_2DADFEt$	0.05	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
$H_2DADFPh$	0.05	$Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Cd(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$	2
$H_2DADFPhN$	0.05	$Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$	2
		$Cd(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$	2

Tabla 5.15. Datos experimentales de las síntesis químicas de los complejos derivados de Co(II), Ni(II) y Cd(II) con la serie de ligandos H_2DADFR.

Los complejos derivados de Au(I) se prepararon mediante un método químico (ver apéndice, apartado A.2.2) y pudieron ser aislados con elevada pureza y rendimiento para todos los ligandos. Los datos experimentales de las síntesis de estos complejos se recogen en la tabla 5.16. Para la síntesis de los complejos de oro, la sal de partida fue el cloruro de oro(III) trihidratado ($AuCl_3 \cdot 3H_2O$). Puesto que nuestro objetivo es la obtención de complejos de oro en estado de oxidación I, debemos reducir la sal metálica antes de que reaccione con el ligando. A modo de ejemplo, se describirá la síntesis detallada para el complejo $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$.

$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$: 0.043 g (0.109 mmol) de cloruro de oro (III) trihidratado se disolvieron en la mínima cantidad de agua destilada (3 mL), obteniéndose así una disolución de color naranja. Dicha disolución se enfrió en un baño de hielo y se le añadió entonces, gota a gota, 2,2'-tiodietanol [0.044 mL (0.439 mmol)], hasta que la disolución se volvió incolora. Se le añadió entonces metanol y se adicionó sobre una disolución metanólica que contiene 0.05 g (0.109 mmol) de $H_2DADFEt$. Se dejó reaccionar a reflujo y con agitación durante 1 hora, y finalmente se dejó agitando durante 8 horas. El sólido blanco obtenido se filtró, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.145 g (94%).

Ligando	Ligando (g)	$H[AuCl_4]$ (g)	Tiempo de reacción (h)
H_2DADFH	0.05	0.049	1
$H_2DADFMe$	0.05	0.046	1
$H_2DADFEt$	0.05	0.043	1
$H_2DADFPh$	0.05	0.035	1
$H_2DADFPhM$	0.05	0.032	1
$H_2DADFPhN$	0.05	0.030	1

Tabla 5.16. Datos experimentales de la síntesis química de los complejos de Au(I).

5.2.2. Caracterización de los complejos derivados de los ligandos H_2DADFR

La caracterización de los complejos se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas tanto en estado sólido como en disolución: análisis elemental, difracción de rayos X de monocristal en los compuestos en los que fue posible, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas (ESI), resonancia magnética nuclear de ^{1}H, medidas de conductividad molar, espectroscopia UV-Visible y emisión de fluorescencia (para los derivado de Au(I)). Los resultados obtenidos confirmaron la formación de los diferentes complejos metálicos, a excepción de los complejos de Co(II), Ni(II), Cd(II) derivados de los ligandos H_2DADFH y H_2DADFPhN, cuya síntesis fue intentada tanto por procedimientos químicos como electroquímicos. Debemos señalar aquí que en alguno de los casos señalados se evidenció la formación de los complejos, pero estos parecían estar impurificados por los correspondientes ligandos (los más insolubles de la serie) y/o por óxidos. Se pudieron aislar y caracterizar 36 complejos metálicos con estos ligandos.

5.2.2.1. Propiedades físicas y análisis elemental

Los complejos derivados de los ligandos H_2DADFR (R= H, Me, Et, Ph, PhM y PhN) son sólidos de aspecto pulverulento, con puntos de fusión por encima de los 300ºC y estables a temperatura ambiente frente a la luz y al aire. En general presentan colores amarillos, beiges y verdes. La solubilidad de estos complejos a temperatura ambiente es bastante baja en dimetilsulfóxido y son prácticamente insolubles en disolventes polares como acetonitrilo, acetona y etanol, al igual que en cloroformo y diclorometano. Son totalmente insolubles en agua y hexano.

En las tablas 5.17-5.22 se recogen algunas características de estos complejos. Para la proposición de fórmulas estequiométricas para estos complejos nos hemos basado, además de en los resultados experimentales, en los resultados previos obtenidos por nuestro grupo de investigación.[2,4,9]

Complejo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Cu_4(DADFH)_2 \cdot 6H_2O$	$C_{38}H_{52}N_{12}O_6S_4Cu_4$	1155.33	0.064 (89)	Marrón
$Ag_4(HDADFH)_2 \cdot 2H_2O$	$C_{38}H_{44}N_{12}O_2S_4Ag_4$	1260.56	0.073 (92)	Negro
$Zn_2(DADFH)_2 \cdot H_2O$	$C_{38}H_{42}N_{12}OS_4Zn_2$	941.83	0.097 (81)	Beige
$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2] \cdot 5H_2O$	$C_{38}H_{52}N_{12}O_5S_4Cl_2Au_2$	1347.97	0.143 (80)	Blanco

Tabla 5.17. Características de los complejos derivados de H_2DADFH.

Complejo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Co_2(DADFMe)_2$	$C_{42}H_{48}N_{12}S_4Co_2$	967.03	0.084 (74)	Verde
$Ni_2(DADFMe)_2 \cdot H_2O$	$C_{42}H_{50}N_{12}OS_4Ni_2$	1002.57	0.096 (82)	Verde
$Cu_4(DADFMe)_2 \cdot CH_3CN$	$C_{44}H_{51}N_{13}S_4Cu_4$	1144.40	0.060 (85)	Marrón
$Ag_4(DADFMe)_2$	$C_{42}H_{48}N_{12}S_4Ag_4$	1280.63	0.071 (95)	Beige
$Zn_2(DADFMe)_2$	$C_{42}H_{48}N_{12}S_4Zn_2$	979.92	0.101 (91)	Beige
$Cd_2(DADFMe)_2$	$C_{42}H_{48}N_{12}S_4Cd_2$	1073.98	0.111 (88)	Amarillo
$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$	$C_{42}H_{58}N_{12}O_3S_4Cl_2Au_2$	1318.03	0.149 (97)	Blanco

Tabla 5.18. Características de los complejos derivados de H_2DADFMe.

Complejo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Co_2(DADFEt)_2$	$C_{46}H_{56}N_{12}S_4Co_2$	1023.14	0.091 (81)	Verde
$Ni_2(DADFEt)_2 \cdot H_2O$	$C_{46}H_{58}N_{12}OS_4Ni_2$	1040.67	0.100 (88)	Verde
$Cu_4(DADFEt)_2 \cdot 0.5CH_3CN$	$C_{47}H_{57.5}N_{13}S_4Cu_4$	1179.95	0.048 (74)	Marrón
$Ag_4(DADFEt)_2$	$C_{46}H_{56}N_{12}S_4Ag_4$	1336.74	0.069 (94)	Beige
$Zn_2(DADFEt)_2$	$C_{46}H_{56}N_{12}S_4Zn_2$	1036.03	0.102 (90)	Beige
$Cd_2(DADFEt)_2$	$C_{46}H_{56}N_{12}S_4Cd_2$	1130.09	0.116 (94)	Beige
$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	$C_{46}H_{60}N_{12}O_2S_4Cl_2Au_2$	1404.25	0.145 (94)	Blanco

Tabla 5.19. Características de los complejos derivados de H_2DADFEt.

Complejo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Co_2(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$	$C_{62}H_{62}N_{12}O_3S_4Co_2$	1269.36	0.094 (82)	Verde
$Ni_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	$C_{62}H_{58}N_{12}O_1S_4Ni_2$	1232.86	0.098 (87)	Verde
$Cu_4(DADFPh)_2 \cdot 4H_2O$	$C_{62}H_{64}N_{12}O_4S_4Cu_4$	1423.69	0.043 (66)	Marrón
$Ag_4(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$	$C_{62}H_{60}N_{12}O_2S_4Ag_4$	1564.95	0.059 (83)	Amarillo
$Zn_2(DADFPh)_2$	$C_{62}H_{56}N_{12}S_4Zn_2$	1228.21	0.106 (95)	Amarillo
$Cd_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	$C_{62}H_{58}N_{12}O_1S_4Cd_2$	1340.28	0.104 (85)	Beige
$[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$	$C_{62}Cl_3H_{61}N_{12}S_4Au_4$	1996.71	0.076 (83)	Blanco

Tabla 5.20. Características de los complejos derivados de H_2DADFPh.

Complejo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Co_2(DADFPhM)_2$	$C_{66}H_{64}N_{12}O_4S_4Co_2$	1335.42	0.084 (77)	Verde
$Ni_2(DADFPhM)_2{\cdot}4H_2O$	$C_{66}H_{72}N_{12}O_8S_4Ni_2$	1407.01	0.087(76)	Verde
$Cu_4(DADFPhM)_2$	$C_{66}H_{64}N_{12}O_4S_4Cu_4$	1471.73	0.053 (88)	Marrón
$Ag_4(DADFPhM)_2$	$C_{66}H_{64}N_{12}O_4S_4Ag_4$	1649.02	0.050 (75)	Amarillo
$Zn_2(DADFPhM)_2{\cdot}2H_2O$	$C_{66}H_{68}N_{12}O_6S_4Zn_2$	1384.34	0.102 (90)	Amarillo
$Cd_2(DADFPhM)_2{\cdot}3H_2O$	$C_{66}H_{70}N_{12}O_7S_4Cd_2$	1496.42	0.097 (79)	Beige
$[Au_3(H_2DADFPhM)_2Cl_3]{\cdot}2H_2O$	$C_{66}Cl_3H_{72}N_{12}O_2S_4Au_3$	1890.87	0.072 (93)	Blanco

Tabla 5.21. Características de los complejos derivados de H_2DADFPhM.

Complejo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	R (g, %)	Color
$Cu_4(DADFPhN)_2{\cdot}2H_2O$	$C_{62}H_{56}N_{16}O_{10}S_4Cu_4$	1567.65	0.061 (98)	Marrón
$Ag_4(DADFPhN)_2$	$C_{62}H_{52}N_{16}O_8S_4Ag_4$	1708.91	0.056 (83)	Amarillo
$Zn_2(DADFPhN)_2$	$C_{62}H_{52}N_{16}O_8S_4Zn_2$	1408.20	0.097 (89)	Amarillo
$[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$	$C_{62}Cl_2H_{56}N_{16}O_8S_4Au_2$	1746.31	0.125 (92)	Blanco

Tabla 5.22. Características de los complejos derivados de H_2DADFPhN.

Los datos analíticos obtenidos para los complejos metálicos derivados de los ligandos H_2DADFR (R= H, Me, Et, Ph, PhM y PhN) se muestran en las tablas 5.23-5.28. Estos datos nos permiten proponer fórmulas del tipo $[M_2L_2]$ para los complejos de Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II). En el caso de los complejos de cobre y de plata los datos analíticos son concordantes con estequiometrías $[M_4L_2]$ y, por lo tanto, con la formación de complejos tetranucleares. Los complejos de oro presentan estequiometrías $[Au_n(H_2L)]_2Cl_n$, n= 2, 3 en todos los casos. La mayoría de los complejos metálicos se encuentran solvatados con moléculas de agua o de acetonitrilo.

Las formulaciones propuestas han sido posteriormente apoyadas por otras técnicas de caracterización, las cuales confirmaron la bidesprotonación del ligando en los derivados de iones divalentes y monovalentes y la no desprotonación en los complejos de Au(I).

Compuesto	%C	%N	%H	%S
$Cu_4(DADFH)_2 \cdot 6H_2O$	**39.96** (39.51)	**13.72** (14.55)	**4.36** (4.54)	**10.32** (11.10)
$Ag_4(HDAFH)_2 \cdot 2H_2O$	**35.96** (36.21)	**13.42** (13.33)	**3.36** (3.52)	**10.32** (10.17)
$Zn_2(DADFH)_2 \cdot H_2O$	**48.96** (48.46)	**17.71** (17.85)	**4.59** (4.49)	**13.87** (13.62)
$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2] \cdot 5H_2O$	**33.75** (33.86)	**11.99** (12.47)	**3.51** (3.74)	**10.15** (9.51)

Tabla 5.23. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H_2DADFH [% experimental (% teórico)].

Compuesto	%C	%N	%H	%S
$Co_2(DADFMe)_2$	**51.94** (51.17)	**17.24** (17.38)	**5.11** (5.00)	**14.50** (13.26)
$Ni_2(DADFMe)_2 \cdot H_2O$	**51.88** (51.24)	**17.10** (17.07)	**5.09** (5.12)	**12.73** (13.03)
$Cu_4(DADFMe)_2 \cdot CH_3CN$	**46.65** (46.18)	**15.20** (15.91)	**4.78** (4.49)	**11.76** (11.21)
$Ag_4(DADFMe)_2$	**39.81** (39.39)	**13.17** (13.42)	**4.05** (3.78)	**10.17** (10.01)
$Zn_2(DADFMe)_2$	**51.31** (51.48)	**17.03** (17.15)	**4.26** (4.94)	**12.75** (13.09)
$Cd_2(DADFMe)_2$	**46.40** (46.97)	**15.37** (15.65)	**4.17** (4.50)	**11.43** (11.94)
$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$	**36.91** (36.77)	**12.17** (12.25)	**4.23** (4.26)	**9.41** (9.35)

Tabla 5.24. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H_2DADFMe [% experimental (% teórico)].

Compuesto	%C	%N	%H	%S
$Co_2(DADFEt)_2$	**53.95** (54.00)	**16.26** (16.43)	**5.48** (5.52)	**13.59** (12.53)
$Ni_2(DADFEt)_2 \cdot H_2O$	**53.36** (53.03)	**5.13** (5.62)	**16.02**(16.15)	**11.70** (12.32)
$Cu_4(DADFEt)_2 \cdot 0.5CH_3CN$	**48.57** (47.83)	**14.64** (14.83)	**5.04** (4.87)	**11.16** (10.86)
$Ag_4(DADFEt)_2$	**41.24** (41.33)	**12.32** (12.57)	**4.13** (4.22)	**10.06** (9.59)
$Zn_2(DADFEt)_2$	**53.37** (53.33)	**15.99** (16.22)	**5.19** (5.45)	**12.41** (12.38)
$Cd_2(DADFEt)_2$	**48.70** (48.89)	**14.64** (14.87)	**4.69** (4.99)	**11.17** (11.35)
$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	**39.89** (39.29)	**11.76** (11.95)	**4.55** (4.30)	**8.89** (9.12)

Tabla 5.25. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H_2DADFEt [% experimental (% teórico)].

Compuesto	%C	%N	%H	%S
$Co_2(DADFPh)_2 \cdot 3H_2O$	**58.41** (58.66)	**13.47** (13.24)	**4.97** (4.92)	**9.80** (10.10)
$Ni_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	**60.41** (60.40)	**13.79** (13.63)	**4.83** (4.74)	**10.32** (10.40)
$Cu_4(DADFPh)_2 \cdot 4H_2O$	**52.41** (52.31)	**11.87** (11.81)	**3.97** (4.54)	**8.80** (9.01)
$Ag_4(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$	**47.14** (47.59)	**10.60** (10.70)	**3.81** (3.86)	**8.04** (8.19)
$Zn_2(DADFEt)_2$	**60.59** (60.63)	**13.55** (13.68)	**4.70** (4.60)	**10.20** (10.44)
$Cd_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	**55.39** (55.56)	**12.59** (12.54)	**4.56** (4.36)	**9.62** (9.57)
$[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$	**37.42** (37.31)	**8.40** (8.42)	**2.93** (3.03)	**6.74** (6.43)

Tabla 5.26. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H_2DADFPh [% experimental (% teórico)].

Compuesto	%C	%N	%H	%S
$Co_2(DADFPhM)_2$	**59.28** (59.36)	**12.31** (12.59)	**4.80** (4.83)	**9.43** (9.60)
$Ni_2(DADFPhM)_2 \cdot 4H_2O$	**56.34** (56.27)	**11.95** (12.12)	**5.16** (4.93)	**9.11** (8.74)
$Cu_4(DADFPhM)_2$	**53.86** (53.70)	**11.42** (11.12)	**4.38** (4.35)	**8.71** (8.27)
$Ag_4(DADFPhM)_2$	**48.12** (48.07)	**9.97** (10.19)	**3.87** (3.91)	**7.60** (7.77)
$Zn_2(DADFPhM)_2 \cdot 2H_2O$	**57.26** (57.60)	**12.14** (12.23)	**4.95** (5.04)	**9.26** (9.80)
$Cd_2(DADFPhM)_2 \cdot 3H_2O$	**52.97** (52.49)	**11.23** (11.15)	**4.71** (4.14)	**8.57** (8.70)
$[Au_3(H_2DADFPhM)_2Cl_3] \cdot 2H_2O$	**40.55** (40.44)	**8.60** (8.42)	**3.71** (3.58)	**6.56** (6.68)

Tabla 5.27. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H_2DADFPhM [% experimental (% teórico)].

Compuesto	%C	%N	%H	%S
$Cu_4(DADFPhN)_2 \cdot 2H_2O$	**47.50** (47.10)	**14.30** (14.37)	**3.60** (3.54)	**8.18** (8.63)
$Ag_4(DADFPhN)_2$	**43.62** (43.58)	**13.00** (13.11)	**3.10** (3.07)	**7.38** (7.50)
$Zn_2(DADFPhN)_2$	**52.69** (52.88)	**15.66** (15.91)	**3.74** (3.72)	**9.33** (9.11)
$[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$	**42.69** (42.46)	**12.85** (13.01)	**3.12** (3.63)	**7.35** (8.14)

Tabla 5.28. Datos analíticos de los complejos derivados del ligando H_2DADFPhN [% experimental (% teórico)].

5.2.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los complejos se registraron empleando pastillas de KBr. En las tablas que se muestran a continuación se recogen las bandas de vibración más significativas de los complejos derivados de los ligandos H_2DADFH (tabla 5.29), H_2DADFMe (tabla 5.30), H_2DADFEt (tabla 5.31), H_2DADFPh (tabla 5.32), H_2DADFPhM (tabla 5.33) y H_2DADFPhN (tabla 5.34), así como las de los ligandos libres con el objetivo de realizar un estudio comparado. En la figura 5.20 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del complejo $Zn_2(DADFMe)_2$, obtenido por síntesis electroquímica, mientras que en la figura 5.21 se presenta el espectro correspondiente al complejo $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$ obtenido por síntesis química.

El carácter dianiónico de los ligandos en los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) obtenidos por síntesis electroquímica/química se confirmó con la desaparición de algunas de las bandas atribuibles al modo de vibración ν(NH). La única excepción está en los complejos derivados de H_2DADFH obtenidos por síntesis electroquímica, que presentan el mismo número de bandas ν(NH) que apenas experimentan modificación.

La coordinación de los ligandos a los diferentes iones metálicos da lugar a pequeños desplazamientos en las bandas de vibración ν(C=N + C-N) y ν(C=S) y a variaciones en su intensidad con respecto a los ligandos libres. En

general, se produce un incremento en el número de onda mientras que la intensidad de las bandas decrece. Este efecto se puede ejemplificar con la banda ν (C=S) en torno a 1100 cm^{-1}, la cual se desplaza a longitudes de onda mayores como resultado de la coordinación del átomo de azufre a los iones metálicos.

Estos desplazamientos confirman la coordinación del ligando a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno imínico y del azufre tioamídico, tal como se comprobó mediante difracción de Rayos X en el caso de los complejos $[Zn(DADFMe)]_2$ y $[Zn(DADFEt)]_2$ (ver más adelante).

Además, en la mayoría de los espectros de los complejos se pueden observar una banda ancha en torno a 3400 cm^{-1} debido a la presencia de moléculas de agua.

Compuesto	**ν(OH)+ν(NH)**	**ν(C=N + C-N)**	**ν (C=S)**	**ν (Au-Cl)**
H_2DADFH	3385 m 3248 m 3151 m	1590 f 1481 f	1105 f 829 f	
$Cu_4(DADFH)_2 \cdot 6H_2O$	3385 m 3250 m 3152 m	1588 f 1481 m	1106 f 829 f	
$Ag_2(HDAFH)_2 \cdot 2H_2O$	3385 m 3248 m 3151 m	1587 f 1481 m	1106 f 828 m	
$Zn_2(DADFH)_2 \cdot H_2O$	3305 m 3168 m	1598 f 1486 m	1104 f 814 m	
$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2] \cdot 5H_2O$	3431 m 3283 m	1601 f 1570 m 1527 m	1092 f 826 m	373 m

Tabla 5.29. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos de H_2DADFH.

Compuesto	ν(OH)+ν(NH)	ν(C=N + C-N)	ν(C=S)	ν (Au-Cl)
H_2DADFMe	3365 m 3284 m 3255 m	1545 f 1493 f	1105 m 818 m	
$Co_2(DADFMe)_2$	3356 m	1549 f 1490 m	1103 m 817 m	
$Ni_2(DADFMe)_2 \cdot H_2O$	3354 m	1540 f 1488 m	1103 m 816 m	
$Cu_4(DADFMe)_2 \cdot CH_3CN$	3368 m	1506 f 1404 m	1117 m 814 m	
$Ag_4(DADFMe)_2$	3358 m	1557 f 1499 m	1107 m 818 m	
$Zn_2(DADFMe)_2$	3373 m	1561 d 1493 f	1103 d 818 m	
$Cd_2(DADFMe)_2$	3360 m	1550 f 1493 m	1100 m 817 m	
$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$	3355 m 3127 d	1576 f 1500 f	1102 m 813 m	368 m

Tabla 5.30. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos de H_2DADFMe.

Compuesto	ν(OH)+ν(NH)	ν(C=N + C-N)	ν (C=S)	ν (Au-Cl)
H_2DADFEt	3358 m 3310 m	1537 f 1485 f	1109 f 822 f	
$Co_2(DADFEt)_2$	3360 m	1534 f 1497 f	1152 m 821 m	
$Ni_2(DADFEt)_2 \cdot H_2O$	3342 m	1545 f 1498 f	1150 m 816 m	
$Cu_4(DADFEt)_2 \cdot 0.5CH_3CN$	3327 m	1556 f 1506 d 1481 m	1155 f 814 m	
$Ag_4(DADFEt)_2$	3298 m	1553 f 1520 d 1502 m	1157 m 816 m	
$Zn_2(DADFEt)_2$	3363 m	1535 f 1497 m	1157 m820 m	
$Cd_2(DADFEt)_2$	3356 m	1533 f 1497 m	1160 m 820 m	
$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	3346 m 3123 m	1564 f 1499 f	1099 f 814 f	370 m

Tabla 5.31. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos de H_2DADFEt.

Compuesto	v(OH) + v(NH)	v(C=N + C-N)	v (C=S)	v (Au-Cl)
H_2DADFPh	3290 m	1595 m 1543 f 1487 f	1107 m 816 m	-
$Co_2(DADFPh)_2 \cdot 3H_2O$	3384 m	1599 m 1542 f 1490 f	1112 m 807 m	-
$Ni_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	3380 m	1601 m 1541 f 1491 f	1113 m 807 m	-
$Cu_4(DADFPh)_2 \cdot 4H_2O$	3397 m 3308 d	1601 m 1531 f 1497 m	1115 m 806 m	-
$Ag_4(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$	3391 m	1601 m 1530 m 1495 m	1177 m 800 m	-
$Zn_2(DADFPh)_2$	3292 m	1599 m 1531 m 1486 m	1106 m 814 f	-
$Cd_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	3296 m	1598 m 1532 m 1486 f	1106 m 813 f	-
$[Au_4(H_2DADFPh)\ (HDADFPh)Cl_3]$	3244 m	1593 m 1553 f 1488 f	1101 m 806 f	372 m

Tabla 5.32. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos de H_2DADFPh.

Compuesto	ν(OH)+ν(NH)	ν(C=N + C-N)	ν (C=S)	ν (Au-Cl)
H_2DADFPhM	3368 d 3299 m	1595 d 1549 f 1482 m	1108 m 826 m	
Co_2(DADFPhM)$_2$	3306 m	1597 d 1542 f 1494 m	1110 m 812 m	
Ni_2(DADFPhM)$_2$·4H_2O	3312 m	1600 d 1547 m 1492 m	1113 m 816 m	
Cu_4(DADFPhM)$_2$	3306 m	1603 d 1537 m 1499 m	1116 m 810 m	
Ag_4(DADFPhM)$_2$	3291 m	1602 d 1538 m 1495 m	1116 m 803 m	
Zn_2(DADFPhM)$_2$·2H_2O	3293 d	1599 d 1531 m 1486 f	1106 m 814 m	
Cd_2(DADFPhM)$_2$·3H_2O	3293 m	1597 d 1530 m 1489 m	1110 m 813 m	
[Au_3(H_2DADFPhM)$_2Cl_3$]·2H_2O	3260 m	1593 d 1555 m 1487 m	1111 m 816 m	360 m

Tabla 5.33. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos de H_2DADFPhM.

Compuesto	ν(OH)+ν(NH)	ν(C=N + C-N)	ν (C=S)	ν (Au-Cl)
H_2DADFPhN	3351 d 3274 d	1598 m 1551 m 1507 m	1111 m 818 m	
$Cu_4(DADFPhN)_2 \cdot 2H_2O$	3381 d	1597 m 1551 m 1498 m	1112 m 810 m	
$Ag_4(DADFPhN)_2$	3347 m	1595 m 1558 m 1495 m	1111 m 801 m	
$Zn_2(DADFPhN)_2$	3363 m	1597 m 1548 m 1496 m	1112 m 813 m	
$[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$	3273 m	1597 d 1550 m 1508 m	1110 m 816 m	386 m

Tabla 5.34. Principales bandas de vibración (cm^{-1}) de los complejos de H_2DADFPhN.

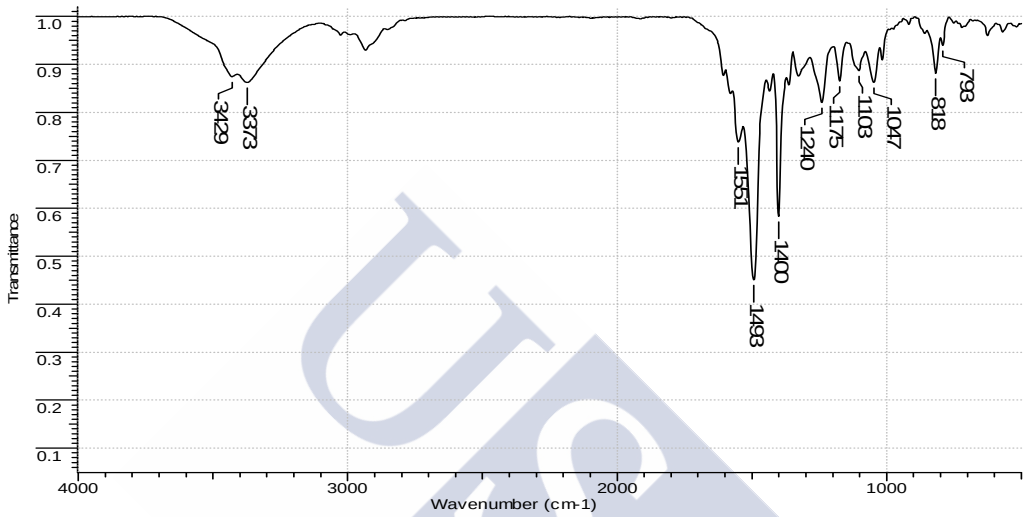


Figura 5.20. Espectro IR (KBr) del complejo $Zn_2(DADFMe)_2$.

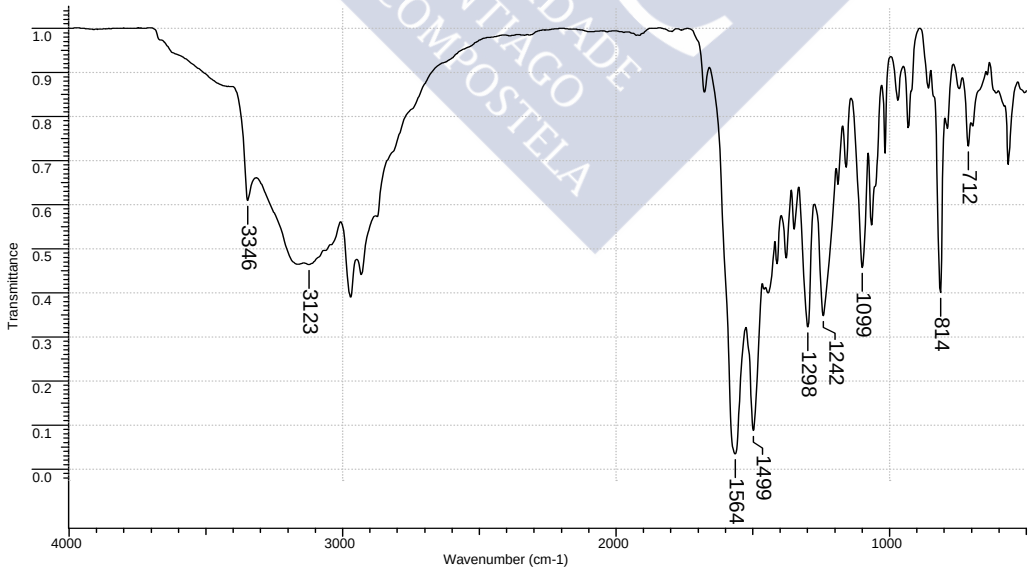


Figura 5.21. Espectro IR en KBr(cm^{-1}) del complejo $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$.

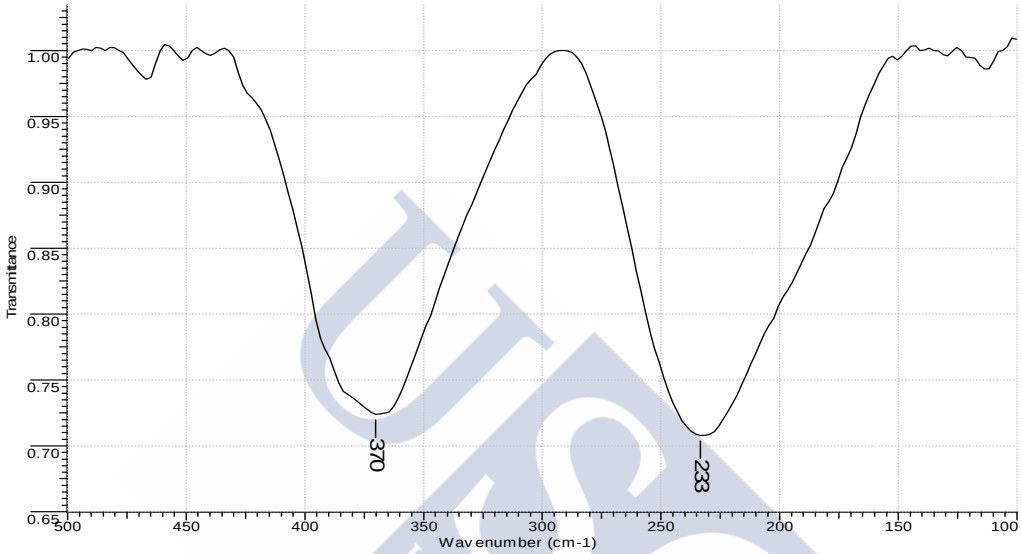


Figura 5.22. Espectro IR-FIR (cm^{-1}) del complejo $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$.

En el caso de los complejos de Au(I) se realizaron además los espectros de infrarrojo lejano (figura 5.22). La aparición de una banda en torno a los 370 cm^{-1}, ausente en el espectro del ligando libre, parece indicar la existencia de enlace Au-Cl en estos compuestos, confirmando así las fórmulas propuestas por análisis elemental.

5.2.2.3. Medidas magnéticas

Los valores de los momentos magnéticos medidos a temperatura ambiente para los complejos metálicos paramagnéticos de Co(II) y Ni(II) derivados de los ligandos de la serie H_2DADFR (R= Me, Et, Ph, PhM) se recogen en la tabla 5.35. Estos complejos presentan valores de momentos magnéticos habituales en sistemas paramagnéticos de alto espín con los iones metálicos en estado de oxidación +2 en un entorno tetraédrico.[8] Los valores obtenidos para los complejos de Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Au(I) son concordantes con su naturaleza de sistemas diamagnéticos.

[8] O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.

Complejo	μ (M.B.)	Complejo	μ (M.B.)
$Co_2(DADFMe)_2$	4.2	**$Co_2(DADFEt)_2$**	4.2
$Ni_2(DADFMe)_2 \cdot H_2O$	3.0	**$Ni_2(DADFEt)_2 \cdot H_2O$**	3.4
$Co_2(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$	4.0	**$Co_2(DADFPhM)_2$**	4.2
$Ni_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	3.2	**$Ni_2(DADFPhM)_2 \cdot 4H_2O$**	3.3

Tabla 5.35. Valores de los momentos magnéticos de los complejos de Co(II) y Ni(II) derivados de los ligandos H_2DADFR (R= Me, Et, Ph, PhM).

5.2.2.4. Difracción de rayos X

Los complejos que se discuten en este capítulo son bastante insolubles lo que dificulta su cristalización. Se intentó la recristalización de todos los complejos en diferentes disolventes, aunque sólo se obtuvieron cristales válidos en el caso de los complejos de cinc(II) con los ligandos etil y metil sustituidos. La estructura de estos compuestos se discute a continuación.

5.2.2.4.1. Estructura del complejo $[Zn_2(DADFEt)_2]$

Por recristalización lenta de las aguas madres obtenidas de la síntesis del complejo de Zn(II) con el ligando H_2DADFEt se obtuvieron cristales prismáticos amarillos, a partir de los cuales se pudo determinar la estructura del complejo por difracción de Rayos X.

En la tabla 5.36 se recogen los principales datos cristalográficos para este compuesto. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se incluyen en las tablas 5.37 y 5.38, respectivamente.

$[Zn_2(DADFEt)_2]$			
Fórmula	$C_{46}H_{56}N_{12}S_4Zn_2$	**Tamaño cristal [mm]**	0.18 x 0.08 x 0.07
Peso molecular	1036.09	**Sistema Cristalino**	Monoclínico
Grupo espacial	P 2/n	**α [º]**	90
a [Å]	21.7189(9)	**β [º]**	95.675(2)
b [Å]	9.6476(4)	**γ [º]**	90
c [Å]	23.5869(8)	**Volumen [Å^3]**	4918.1(3)
Temperatura [K]	100(2)	**μ [mm^{-1}]**	1.191
Reflexiones totales	74313	**Reflexiones Independientes [R_{int}]**	10062 [0.094]
Z	4	**Densidad [g cm-^{3}]**	1.405
***R*1, *wR*2 [*I*>2σ(*I*)]**	0.0656 [0.1333]	***R*1, *wR*2 (todos los datos)**	0.1257 [0.1518]

Tabla 5.36. Principales datos cristalográficos para el complejo $[Zn_2DADFEt)_2]$.

En la figura 5.23 se muestra la estructura del complejo. En ella podemos observar que éste posee una estructura dinuclear bishelicoidal de cinc, de fórmula $[Zn_2(DADFEt)_2]$, consituida por dos ligandos bidesprotonados enlazados a dos centros metálicos. Cada una de las dos unidades de ligando $DADFEt^{2-}$ se comporta como tetradentada [SNNS].

La unidad asimétrica presenta dos moléculas de complejo, que se corresponden a cada uno de los dos enantiómeros P y M del helicato (figura 5.23). Dichos enantiómeros surgen del acoplamiento mecánico Δ o Λ de los centros metálicos quirales, lo que da lugar a las configuraciones quirales ΔΔ (P) o ΛΛ (M).

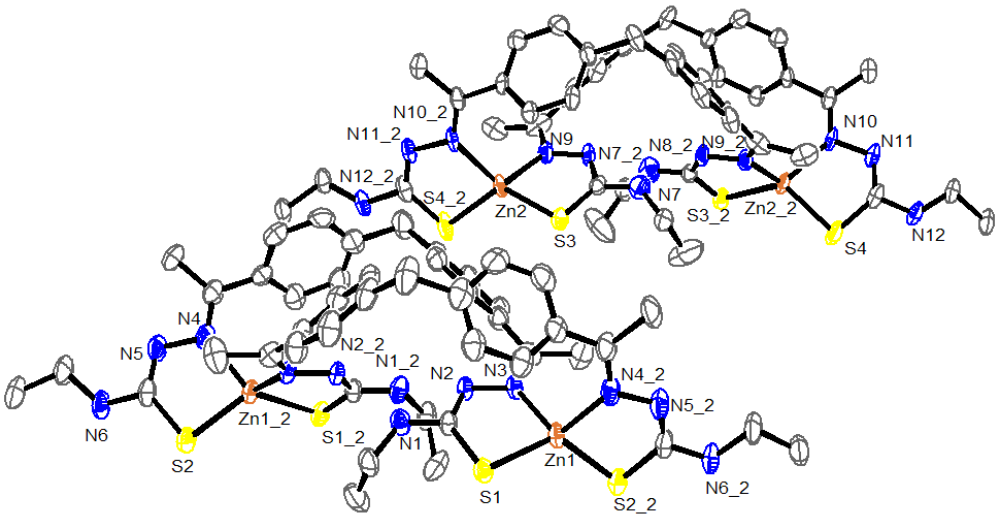


Figura 5.23. Representación ORTEP de los enantiómeros mayoritarios con isomería de enlace [5+5+5+5] del complejo $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

Cada uno de los dos enantiómeros presenta dos isómeros de enlace, a los que denominaremos [5+**5**+**5**+5] y [5+**4**+**4**+5]. Estos isómeros surgen del tamaño de uno de los anillos quelato (con la numeración en negrita) que forman cada uno de los dos átomos de cinc en la molécula de helicato (figura 5.24).

En cada uno de los enantiómeros, los dos isómeros de enlace se diferencian en el átomo de nitrógeno utilizado para coordinarse a los átomos de cinc en uno de los dominios enlazantes de cada una de las dos unidades de ligando. Así, cada dominio enlazante tiosemicarbazona puede actúar como bidentado [NS] a través de los átomos de nitrógeno imínicos o hidrazídicos y, en consecuencia, puede ser considerado como ambidentado [(Nim/Nhi)S].

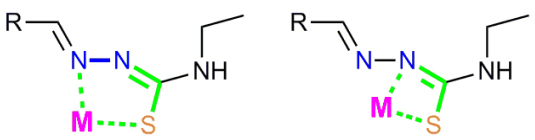


Figura 5.24. Comportamiento ambidentado del grupo hidrazida N-N en un dominio enlazante tiosemicarbazona.

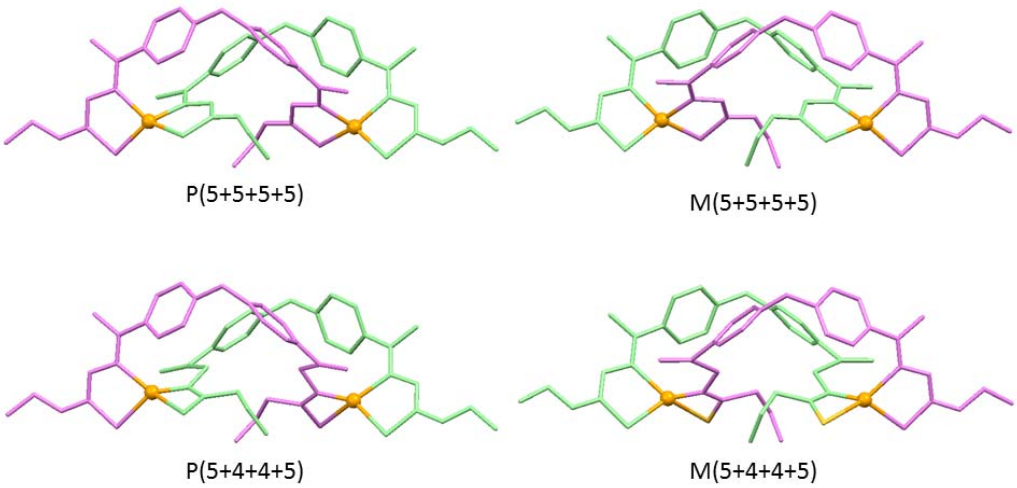


Figura 5.25. Representación en sticks de los isómeros de enlace en los enantiómeros M y P del helicato $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

Los confórmeros P/M(5+5+5+5) muestran el comportamiento normalmente observado en complejos tiosemicarbazonato,[4] con el ión metálico enlazado a los átomos de nitrógeno imínico y al átomo de azufre tioamídico. Este comportamiento da lugar a la formación de un entorno tetracoordinado que puede ser descrito como $[N_2S_2]$ tetraédrico distorsionado, tal como confirman los valores correspondientes de los ángulos de enlace [por ejemplo para el átomo de cinc Zn1: N4-Zn1-N3 104.7 (2), N4-Zn1-S2 87.68 (14), N3-Zn1-S1 86.70 (14), S2-Zn1-S1 121.62 (15)]. Esto da lugar a la formación de cuatro anillos quelato de cinco miembros (dos por cada átomo de zinc), que contribuyen a la estabilización del complejo. Las distancias de enlace Zn-Nim (tabla 5.37) están dentro de los valores habituales para helicatos dinucleares de Zn(II) derivados de *bis*tiosemicarbazonas con espaciador piridínico, [por ejemplo 2.3-2.5 Å para $[Zn_2(H_2DAPTsz\text{-}Me)_2]\cdot 2DMSO$ y 2.283-2.4682 Å para $[Zn_2(H_2DAPTsz\text{-}Et)_2]$,[7] por lo que no merecen mayor comentario. En cuanto a las distancias Zn-S debe señalarse que dos de ellas son notablemente más largas, del orden de 2.80 Å, lo que se puede atribuir a la conformación retorcida adoptada por el ligando para formar la estructura bishelicoidal.

$[Zn_2(DADFEt)_2]$					
Zn1-N4	2.061(5)	Zn1-N3	2.069(5)	Zn1-S2	2.257(3)
Zn1B-N2B	1.67(3)	Zn1B-N4	2.22(3)	Zn1B-S2	2.38(3)
Zn2-N10	2.087(6)	Zn2-N9	2.103(6)	Zn2-S4	2.239(4)
Zn2B-N8B	1.67(3)	Zn2B-N10	2.05(3)	Zn2B-S4	2.39(3)
Zn1-S1	2.290(2)	Zn2-S3	2.265(5)		
Zn1B-S1B	2.80(2)	Zn2B-S3B	2.80(2)		

Tabla 5.37. Principales distancias de enlace [Å] para el complejo $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

$[Zn_2(DADFEt)_2]$			
N8B—Zn2B—$N10^{i}$	132.7 (18)	N9—Zn2—S3	86.61 (19)
N8B—Zn2B—$S4^{i}$	137.8 (18)	$S4^{i}$—Zn2—S3	121.0 (2)
$N10^{i}$—Zn2B—$S4^{i}$	84.5 (7)	N2B—Zn1B—S1B	62.8 (10)
N8B—Zn2B—S3B	62.8 (10)	$N4^{ii}$—Zn1B—S1B	132.8 (16)
$N10^{i}$—Zn2B—S3B	128.7 (13)	$S2^{ii}$—Zn1B—S1B	123.0 (14)
N2B—Zn1B—$N4^{ii}$	127 (2)	$N4^{ii}$—Zn1—N3	104.7 (2)
$N10^{i}$—Zn2—N9	107.4 (3)	$N4^{ii}$—Zn1—$S2^{ii}$	87.68 (14)
N2B—Zn1B—$S2^{ii}$	140 (2)	N3—Zn1—$S2^{ii}$	125.41 (19)
$N10^{i}$—Zn2—$S4^{i}$	87.58 (17)	$N4^{ii}$—Zn1—S1	134.3 (2)
$N4^{ii}$—Zn1B—$S2^{ii}$	81.2 (7)	N3—Zn1—S1	86.70 (14
N9—Zn2—$S4^{i}$	124.2 (3)	$S2^{ii}$—Zn1—S1	121.62 (15)
$N10^{i}$—Zn2—S3	133.9 (3)		

Tabla 5.38. Principales ángulos [º] de enlace para el complejo $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

Sin embargo en cada par de isómeros de enlace P/M(5+4+4+5) cada uno de los dos dominios de enlazantes del ligando tiosemicarbazona utilizan diferentes átomos de nitrógeno en la coordinación: uno de ellas emplea los átomos de nitrógeno imínico, de forma similar a como lo hacen los isómeros P/M(5+5+5+5), pero el segundo dominio enlazante se enlaza al Zn(II) a través del átomo de nitrógeno hidracídico. Este modo de coordinación, que es menos frecuente en la química de coordinación de tiosemicarbazonas,[9] genera un anillo quelato de cinco y otro de cuatro miembros por cada átomo de cinc. Las distancias enlace Zn-Nhiz y Zn-S involucradas en la formación del anillo quelato de cuatro miembros sí que sufren modificaciones respecto a sus valores habituales. Así, como cabría esperar la distancia Zn-Nhiz es considerablemente menor que Zn-Nim [véanse por ejemplo los valores Zn1B-N2B 1.67(3) Å, Zn2B-N8B 1.67(3) Å], lo que concuerda con la mayor tensión anular de los quelatos de cuatro miembros, mientras que las distancias Zn-S son notablemente superiores [Zn1B-S1B 2.80(2), Å, Zn2B-S3B 2.80(2) Å]. En cuanto a los ángulos de enlace, aquellos implicados en la formación del anillo quelato de cuatro miembros sufren una gran distorsión [N8B-Zn2B-S3B 68.8(10)º para uno de los enantiómeros]. La distancia Zn-Zn es ligeramente menor.

El ratio de los isómeros de enlace en cada uno de los enantiómeros del racemato (50%) es diferente: 34% para el isómero [5+5+5+5] y 16% para el [5+4+4+5] en el enantiómero P; 40% para el isómero [5+5+5+5] y 16% para el [5+4+4+5] en el enantiómero M. El menor porcentaje que tienen los isómeros que contienen anillos quelato de cuatro miembros debe ser atribuido a la menor contribución energética de los metalaciclos de cuatro miembros, como consecuencia de la tensión de anillo termodinámicamente desfavorable. La diferencia energética entre los anillos quelato de cinco y cuatro miembros ha sido calculada por Chattopadhyay y colaboradores[10] mediante cálculos DFT estando en torno a 20 KJ. Esta pequeña barrera energética podría explicar la coexistencia de los isómeros de enlace en la mezcla racémica de helicatos y sugiere que el control completo y simultáneo

[9] R. Pedrido, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10862.

[10] D. Mishra, S. Naskar, M. G. B. Drew, S. K. Chattopadhyay, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 1861.

de los numerosos parámetros que intervienen en el proceso de cristalización es complicado.

La isomería de enlace es uno de los tipos de isomería estructural que se observa en compuestos de coordinación derivados de ligandos potencialmente ambidentados. La isomería de enlace puede ser estimulada mediante factores externos como son cambios redox en el ión metálico,[11] fotoirradiación,[12] cambio de temperatura[13] o solvatación[14] y lo que abre las puertas a que los isómeros estructurales puedan ser utilizados como interruptores ópticos o dispositivos holográficos para el almacenamiento de información.[15] La isomería de enlace también ha sido estudiada en relación con el desarrollo de celdas solares[16] o de metalofármacos anticancerígenos,[17] lo que pone de manifiesto que es un fenómeno estructural que debe ser estudiado.

La existencia de un espaciador aromático largo como *bis*fenilmetano evita el establecimiento de interacciones intermetálicas ya que la distancia entre los átomos de cinc situados a lo largo del eje de la hélice está en torno a 9 Å. Esta distancia se modifica ligeramente en los diferentes isómeros de enlace, con una disminución progresiva a medida que aumenta el número de metalaciclos de cuatro miembros: P/M (5+5+5+5) 9.296/9.391 Å > P/M (5+4+4+5) 9.142/9.119 Å.

[11] Ver por ejemplo a) O. Johansson, L. O. Johannissen, R. Lomoth, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1195; b) J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, S. Wiesner, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3315; c) P. O. Atolagbe, K. N. Taylor, S. E. Wood, A. L. Rheingold, L. K. Harper, C. A. Bayse, T. J. Brunker, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1170.

[12] Ver por ejemplo a) N. V. Mockus, D. Rabinovich, J. L. Petersen, J. J. Rack, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 1458; b) B. A. McClure, E. R. Abrams, J. J. Rack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5428; c) M. R. Warren, S. K. Brayshaw, L. E. Hatcher, A. L. Johnson, S. Schiffers, A. J. Warren, S. J. Teat, J. E. Warren, C. H. Woodall, P. R. Raithby, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13173; d) A. W. King, Y. Jin, J. T. Engle, C. J. Ziegler, J. J. Rack, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 2086.

[13] a) M. A. Hortala, L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Licchelli, A. Poggi, M. Zema, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 664; b) M. Tamura, M. Yamagishi, T. Kawamoto, A. Igashira-Kamiyama, K. Tsuge, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8998; c) T. P. Brewster, W. D. Ding, N. D. Schley, N. Hazari, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11938.

[14] J. L. Burmeister, R. L. Hassel, R. J. Phelan, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 2032.

[15] a) M. Goulkov, D. Schaniel, T. J. Woike, *Opt. Soc. Am. B*, **2010**, *27*, 927; b) D. Schaniel, M. Imlau, T. Weisemoeller, T. Woike, K. W. Kraemer, H.-U. Guedel, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 723.

[16] a) O. Kohle, S. Ruile, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4779−4787; (b) O. Kohle, M. Gratzel, A. F. Meyer, T. B. Meyer, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 904.

[17] a) B. Serli, E. Zangrando, E. Iengo, G. Mestroni, L. Yellowlees, E. Alessio, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4033; b) S. Komeda, Y. L. Lin, M. Chikuma, *ChemMedChem*, **2011**, *6*, 987; c) M. Uemura, T. Suzuki, K. Nishio, M. Chikuma, S. Komeda, *Metallomics*, **2012**, *4*, 686.

En la estructura se establecen numerosas interacciones de enlace de hidrógeno intra e intermoleculares (tabla 5.39). Se encuentran interacciones intramoleculares entre los átomos de nitrógeno tioamídico como dador y los átomos de nitrógeno hidrazídico como aceptor, así como interacciones intermoleculares entre con los átomos de nitrógeno tioamídico como dador y los átomos de azufre de moléculas vecinas como aceptores (figura 5.27). Estas últimas conectan a los enantiómeros M/P a lo largo de la celda cristalina en forma de cadenas en zig-zag. A su vez cada una de estas cadenas se alterna con otra cadena del correspondiente enantiómero lo que genera una estructura 2D de capas alternas (figura 5.28).

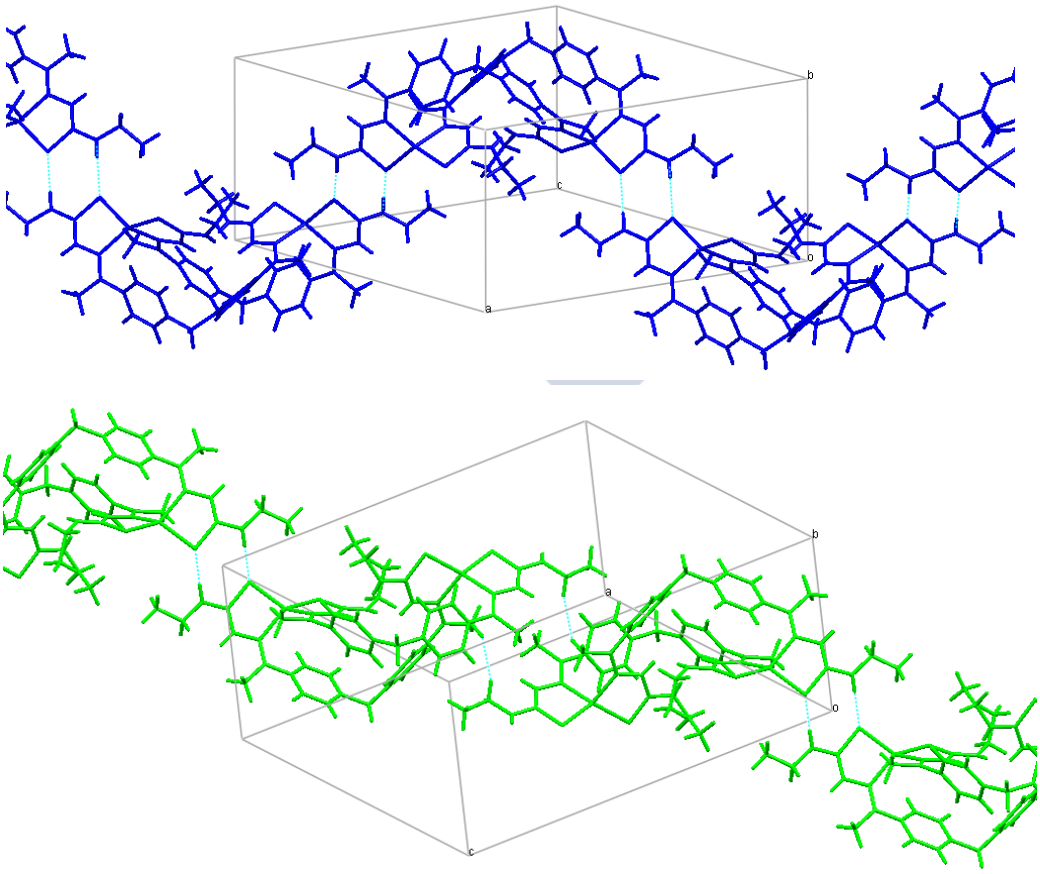


Figura 5.27. Enlaces de hidrógeno N-H···S en los enantiómeros del complejo $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

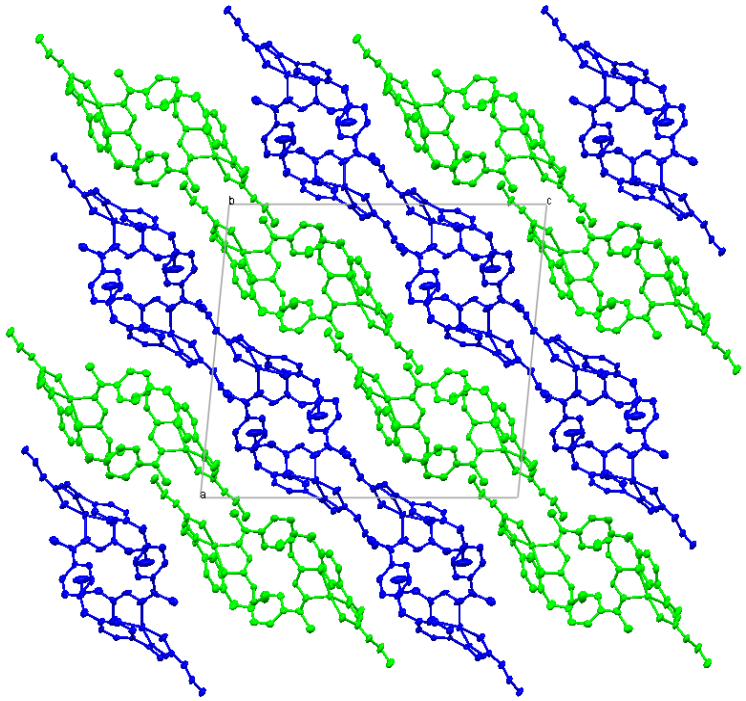


Figura 5.28. Empaquetamiento de las cadenas de enántiomeros en la celda cristalina del complejo $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

$[Zn_2(DADFEt)_2]$				
D-H···A	**D-H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D-H···A (<)**
N(1)-H(1N)···N(3B)^{i}	0.80(5)	2.49(7)	3.21(5)	151(5)
N(1)-H(1N)···N(2)^{i}	0.80(5)	2.44(5)	3.157(6)	151(5)
N(6)-H(6N)···S(2)^{ii}	0.87(5)	2.60(5)	3.400(5)	155(5)
N(7)-H(7N)···N(8)^{iii}	0.82(5)	2.35(5)	3.119(6)	157(5)
N(7)-H(7N)···N(9B)^{iii}	0.82(5)	2.52(6)	3.29(3)	158(5)
N(12)-H(12N)···S(4)^{iv}	0.82(5)	2.56(5)	3.345(5)	160(5)

Operaciones de simetría: i =−*x+1/2*, *y*, −*z+1/2*; ii= −*x*, -*y*, −*z*; iii=−*x*+3/2, *y*, −*z*+1/2; iv= −*x*+2, −*y*+1, −*z*+1.

Tabla 5.39. Parámetros [Å, º] de las interacciones de enlace de hidrógeno en $[Zn_2(DADFEt)_2]$.

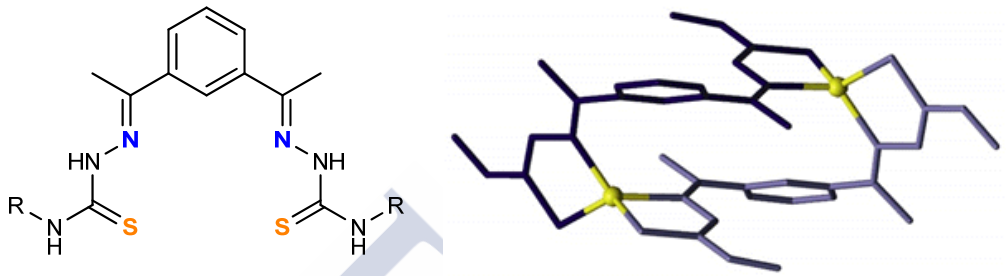


Figura 5.29. (Izqda.) Serie H_2DABR de ligandos tiosemicarbazona tetradentados [N_2S_2] derivados de un espaciador corto fenilo previamente estudiados por el grupo de investigación; (Dcha.) Representación en sticks del mesocato [Zn_2(DABMe)$_2$] derivado del ligando H_2DABMe.

Si comparamos las estructuras obtenidas con aquellas derivadas de ligandos tiosemicarbazona tetradentados [N_2S_2] derivadas de un espaciador corto fenilo con la estructura aquí presentada de [Zn_2(DADFEt)$_2$] podemos establecer algunas pautas de comportamiento:

- La introducción de un espaciador largo como *bis*fenilmetano en un ligando tiosemicarbazona tetradentado [N_2S_2] no modifica la nuclearidad de los complejos formados, pero sí la disposición de los ligandos alrededor de los centros metálicos: cuando el ligando incorpora un espaciador corto se forma un mesohelicato (figura 5.29), mientras que cuando se introduce un espaciador más largo se forma un dihelicato (figura 5.23).
- La distancia entre los dos centros metálicos se incrementa notablemente cuando se introduce un espaciador largo entre los dominios enlazantes [NS] de las ramas tiosemicarbazona pasando de ~ 4 Å a 9.3 Å.
- La considerable longitud del espaciador *bis*fenilmetano hace poco probable la coordinación de los dos dominios enlazantes a un mismo ión Zn(II), lo que sin duda favorece la formación de una estructura bishelicoidal frente al derivado aquiral.

5.2.2.4.2. Estructura del complejo $[Zn_2(DADFMe)_2]$

Mediante recristalización lenta de las aguas madres obtenidas de la síntesis del complejo de Zn(II) con el ligando H_2DADFMe se obtuvieron cristales de baja calidad, a partir de los cuales cuales se intentó determinar su estructura por difracción de Rayos X. Desafortunadamente la calidad de los datos no nos permitió llevar a cabo el refinamiento de los mismos hasta un nivel satisfactorio en los varios intentos realizados. A pesar de ello hemos podido obtener la estructura "*gruesa*" del complejo a partir de dos cristales **1** y **2**, que presentaban celdillas unidad diferente, aunque no se han podido obtener parámetros estructurales como distancias y ángulos de enlace.

En las figuras 5.30 y 5.31 se muestran las estructuras de los complejos obtenidas de los datos de los cristales con celdilla unidad diferente que hemos denominado **1** y **2**. En ellas se observa que el complejo posee una estructura dinuclear similar en los dos casos. Debemos señalar además que el espectro de RMN de ^{1}H del material cristalizado y el del sólido obtenido fueron semejantes.

Las estructuras muestran que el complejo es un compuesto dinuclear bishelicoidal de cinc(II). Cada unidad de ligando dianiónico $[DADFMe]^{2-}$ emplea los átomos de nitrógeno imínico y al azufre tioamídico de dos dominios enlazantes pertenecientes a moléculas diferentes para coordinarse a cada uno de los dos átomos metálicos. El entorno tetracoordinado que se genera para estos átomos puede ser descrito como $[N_2S_2]$ tetraédrico distorsionado. Por lo tanto, resulta obvio que la introducción de un sustituyente menos voluminoso en la posición 4-N terminal no modifica la estructura del compuesto formado, tal como ya se había encontrado anteriormente en las serie correspondiente del ligando tiosemicarbazona con espaciador etilo.

Debe señalarse aquí que mientras que el cristal **1** muestra sólo uno de los enantiómeros en la unidad asimétrica, el cristal **2** muestra una mezcla de cuatro helicatos que se corresponden con los isómeros conformacionales de la pareja de enantiómeros P y M. La existencia de isómeros conformacionales surge de la diferente orientación espacial adoptada por los grupos metilo tioamídico terminales en la hebra del ligando (ver figura 5.31).

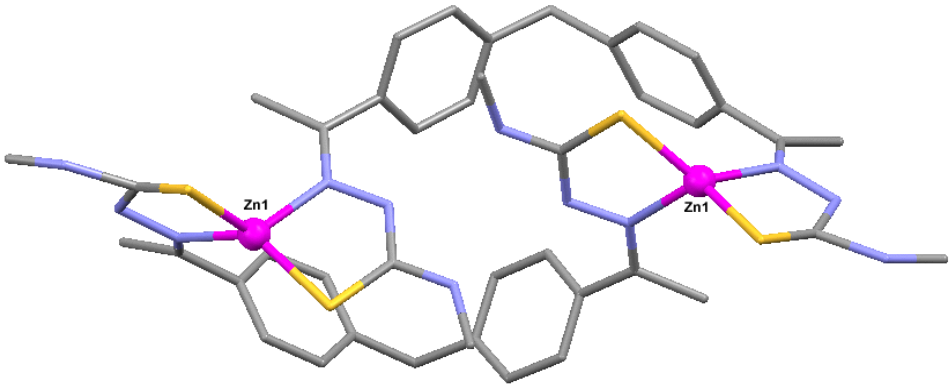


Figura 5.30. Estructura molecular del complejo $[Zn_2(DADFMe)_2]$ obtenida a partir del cristal **1** (arriba).

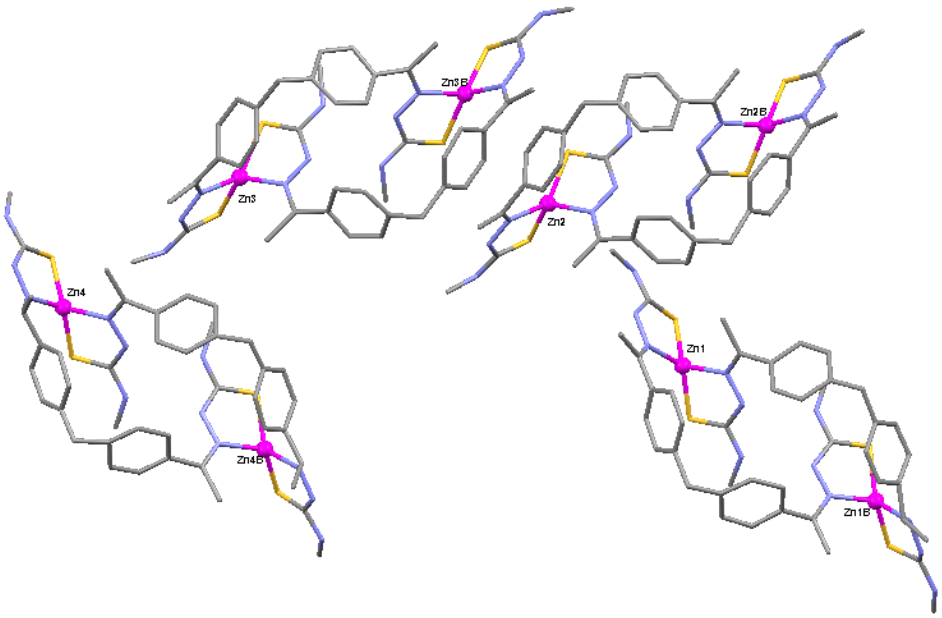


Figura 5.31. Estructura del complejo $[Zn_2(DADFMe)_2]$ obtenida a partir del cristal **2**.

El fenómeno de la isomería conformacional en complejos derivados de tiosemicarbazona no es sorprendente puesto que en la bibliografía se ha descrito un caso que muestra la existencia de isómeros conformacionales e

isómeros de enlace en un mesocato dinuclear derivados de tiosemicarbazona.[9]

Además las dos hebras de ligando se disponen de forma asimétrica alrededor de los átomos metálicos, lo que permite explicar la aparición de señales desdobladas para algunos protones en el espectro de RMN de ^{1}H.

5.2.2.5. Espectrometría de masas

La formación de los complejos metálicos derivados de los ligandos H_2DADFR (R= H, Me, Et, Ph, PhM y PhN), obtenidos tanto por síntesis electroquímica como por síntesis química, ha sido confirmada mediante las técnicas de ESI+ o MALDI. Las señales más significativas observadas en los espectros se recogen en las tablas 5.40-5.45. A modo de ejemplo en la figura 5.32 se muestra el espectro del complejo $[Zn_2(DADFMe)_2]$ obtenido mediante síntesis electroquímica y en la figura 5.33 el espectro del complejo $[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2]\cdot 3H_2O$ obtenido mediante síntesis química.

La coordinación de los ligandos a los iones metálicos se confirmó por la presencia en todos los casos de fragmentos $[(ML)_n+H]^+$ o $[(ML)_n]$. En alguno de los complejos no se ha podido detectar la especie correspondiente a la nuclearidad propuesta pero sí la correspondiente a fragmentos inferiores. Ello podría ser debido a la baja solubilidad de muchos de los complejos metálicos aislados.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Cu_4(DADFH)_2\cdot 6H_2O$	461.06 $[ML+H]^+$, 923.15 $[M_2L+H]^+$
$Ag_4(HDAFH)_2\cdot 2H_2O$	507.03 $[M(HL)+H]^+$, 905.17 $[M(HL)_2+H]^+$, 1152.8 $[M_3(HL)_2+H]^+$
$Zn_2(DADFH)_2\cdot H_2O$	461.05 $[ML+H]^+$, 859.19 $[ML_2+H]^+$ 925.03 $[M_2L_2+H]^+$
$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2]\cdot 5H_2O$	595.10 $[ML+H]^+$, 1225.46 $[M_2(H_2L)_2Cl+H]^+$

Tabla 5.40. Principales fragmentos en los espectros de masas de los complejos derivados de H_2DADFH.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Co_2(DADFMe)_2$	910.26 $[ML_2+H]^+$, 969.02 $[M_2L_2+H]^+$
$Ni_2(DADFMe)_2 \cdot H_2O$	909.26 $[ML_2+H]^+$, 967.56 $[M_2L_2+H]^+$
$Cu_4(DADFMe)_2 \cdot CH_3CN$	489.10 $[ML+H]^+$, 747.16$[M_3L+H]^{2+}$, 979.18 $[M_2L_2+H]^+$, 1040.80 $[M_3L_2+H]^+$, 1104.80 $[M_4L_2+H]^+$
$Ag_4(DADFMe)_2$	535.07 $[ML+H]^{2+}$, 961.23 $[ML_2+H]^+$, 1174.82 $[M_3L_2+H]^+$, 1281.21 $[M_4L_2+H]^+$
$Zn_2(DADFMe)_2$	489.08 $[ML]^{2+}$, 915.25 $[ML_2+H]^+$
$Cd_2(DADFMe)_2$	539.06 $[ML+H]^+$, 965.22 $[ML_2+H]^+$, 1075.12 $[M_2L_2+H]^+$
$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$	623.13 $[M(H_2L)+H]^{2+}$

Tabla 5.41. Principales fragmentos en los espectros de masas de los complejos derivados de H_2DADFMe.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Co_2(DADFEt)_2$	512.12 $[ML+H]^+$, 966.32 $[ML_2+H]^+$
$Ni_2(DADFEt)_2 \cdot H_2O$	513.12 $[ML+H]^+$, 965.32 $[ML_2+H]^+$, 1021.21 $[M_2L_2+H]^+$
$Cu_4(DADFEt)_2 \cdot 0.5CH_3CN$	517.13 $[ML+H]^+$, 971.32 $[ML_2+H]^+$, 1097.3 $[M_3L_2+H]^+$
$Ag_4(DADFEt)_2$	563.10 $[ML+H]^+$, 1017.29 $[ML_2+H]^+$, 1123.20 $[M_2L_2+H]^+$, 1231.09 $[M_3L_2+H]^+$
$Zn_2(DADFEt)_2$	517.12 $[ML+H]^+$, 971.32 $[ML_2+H]^+$, 1037.02 $[M_2L_2+H]^+$,
$Cd_2(DADFEt)_2$	567.10 $[ML+H]^+$, 1021.29 $[ML_2+H]^+$
$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	651.16 $[M(H_2L)]^{+2}$

Tabla 5.42. Principales fragmentos en los espectros de masas de los complejos derivados de H_2DADFEt.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Co_2(DADFPh)_2 \cdot 3H_2O$	608.0 $[ML+H]^+$, 667.2 $[M_2L+H]^+$
$Ni_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	613.0 $[ML+H]^+$, 667.0 $[M_2L+H]^+$, 1215.3 $[M_2L_2+H]^+$
$Cu_4(DADFPh)_2 \cdot 4H_2O$	613.0 $[ML+H]^+$, 676.32 $[M_2L+H]^+$, 1289.6 $[M_3L_2+H]^+$
$Ag_4(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$	1446.40 $[M_3L_2+Na+H]^+$, 1530.9 $[M_4L_2+H]^+$
$Zn_2(DADFPh)_2$	1165.31 $[ML_2+H]^+$, 1228.02 $[M_2L_2+H]^+$
$Cd_2(DADFPh)_2 \cdot H_2O$	662.5 $[ML+H]^+$, 1323.4 $[M_2L_2+H]^+$
$[Au_4(H_2DADFPh)\ (HDADFPh)Cl_3]$	747.16 $[ML+H]^+$

Tabla 5.43. Principales fragmentos en los espectros de masas de los complejos derivados de H_2DADFPh.

Complejo	m/z [Fragmento]
$Co_2(DADFPhM)_2$	667.3 [ML], 1277.5 $[ML_2]$, 1335.5 $[M_2L_2]$
$Ni_2(DADFPhM)_2 \cdot 4H_2O$	667.14 [ML], 1335.15 $[M_2L_2]$
$Cu_4(DADFPhM)_2$	673.3 [ML], 735.2 $[M_2L]$, 799.2 $[M_3L]$, 1472.3 $[M_4L_2]$, 1533.2 $[M_5L_2]$
$Ag_4(DADFPhM)_2$	717.1 [ML], 827.4 $[M_2L]$, 932.4 $[M_3L]$, 1543.2 $[M_3L_2]$, 1649.0 $[M_4L_2]$, 1754.9 $[M_5L_2]$
$Zn_2(DADFPhM)_2 \cdot 2H_2O$	673.1 [ML], 740 $[M_2L]$, 1347.6 $[M_2L_2]$
$Cd_2(DADFPhM)_2 \cdot 3H_2O$	1441.3 $[M_2L_2]$
$[Au_3(H_2DADFPhM)_2Cl_3] \cdot 2H_2O$	807.2 $[M(H_2L)]$, 1613.3 $[M_2(HL)_2]$, 1809.3 $[M_3(HL)(L)]$

Tabla 5.44. Principales fragmentos en los espectros de masas de los complejos derivados de H_2DADFPhM.

Complejo	m/z
$Cu_4(DADFPhN)_2 \cdot 2H_2O$	1593.2 [M_5L_2]
$Ag_4(DADFPhN)_2$	749.0 [ML]
$Zn_2(DADFPhN)_2$	701.41 [ML], 1343.25 [ML_2], 1409.22 [M_2L_2]
$[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$	1479.3[$M(H_2L)_2$], 1673.2[M_2L_2], 1869.2[M_3L_2]

Tabla 5.45. Principales fragmentos en los espectros de masas de los complejos derivados de H_2DADFPhN.

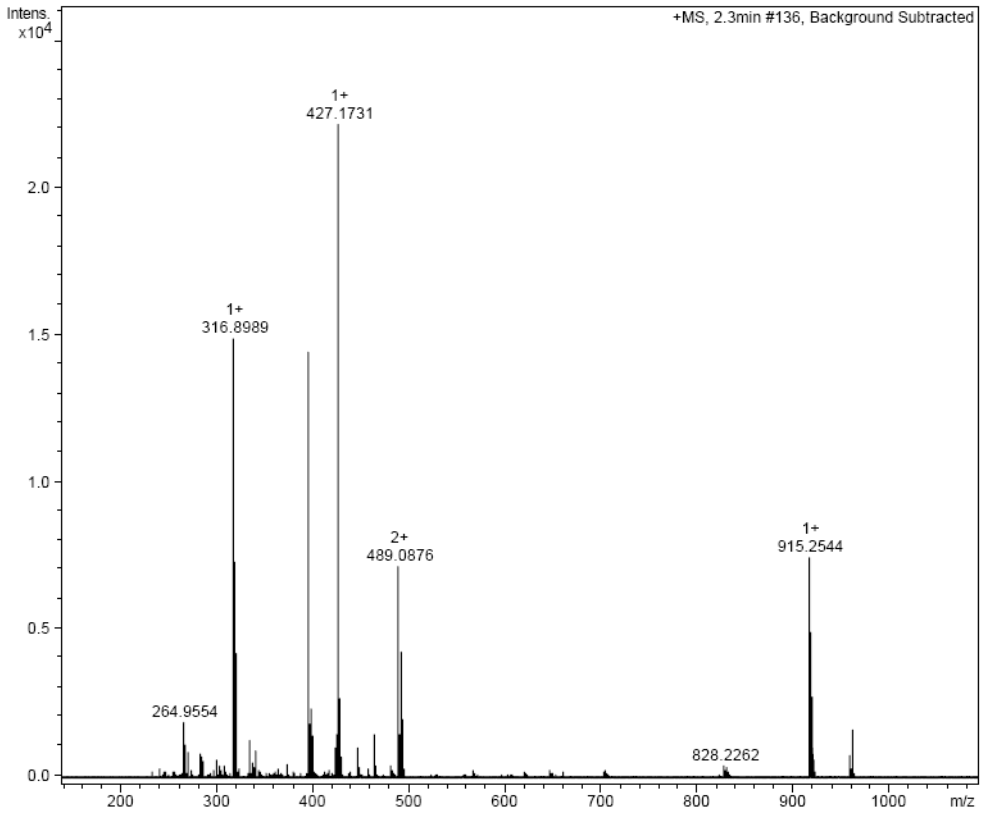


Figura 5.32. Espectro de masas ESI+ del complejo [$Zn_2(DADFMe)_2$] obtenido mediante síntesis electroquímica.

La dinuclearidad propuesta para los complejos de Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II) se ve confirmada por la presencia del pico asignable a la especie $[M_2L_2]$ o $[M_2L_2+ H]^+$. En el caso de los complejos de Ag(I) y Cu(I) se han detectado en la mayoría de los espectros de masas las señales correspondientes a los iones $[M_4L_2]^+$, o aquellas correspondientes a fragmentos inferiores, lo que apunta a la tetranuclearidad de estos metalocompuestos.

En el caso de los complejos de Au(I), en todos los casos se detectó el fragmento asignable a la nuclearidad propuesta, salvo en el caso del complejo $[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$ en el que sólo se pudo detectar la especie [AuL], probablemente debido a su menor solubilidad.

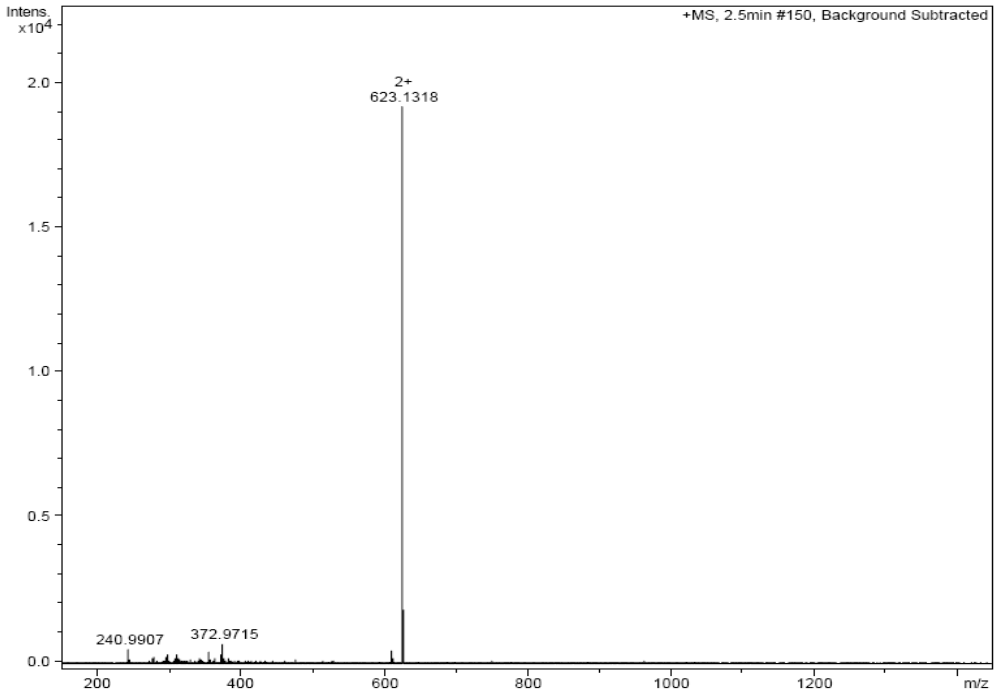


Figura 5.33. Espectro de masas ESI+ del complejo $[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2]\cdot 3H_2O$ obtenido mediante síntesis química.

5.2.2.6. Medidas de conductividad molar

Las medidas de conductividad molar de los complejos de Au(I) obtenidos mediante síntesis química en los que se propuso la existencia de un contraión se realizaron utilizando DMF como disolvente. Los valores de conductividad resultantes se recogen en la tabla 5.46.

Los valores obtenidos para los complejos de oro(I) varían dentro del intervalo 31-42 $\mu S \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$, correspondiendo a compuestos no electrolitos.[18] Estos valores indican que las cargas de los iones metálicos fueron compensadas con los correspondientes aniones cloruro, y que por lo tanto éstos se encuentran coordinados a los iones metálicos.

Complejo	Λ_M ($\mu S \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)
$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2] \cdot 5H_2O$	33.5
$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$	28.8
$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	38.6
$[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$	39.8
$[Au_3(H_2DADFPhM)_2Cl_3] \cdot 2H_2O$	31.3
$[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$	41.8

Tabla 5.46. Valores de conductividad molar ($\mu S \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) de los complejos de Au(I) obtenidos a partir de la serie de ligandos H_2DADFR.

5.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ^{1}H

Los complejos diamagnéticos de Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) derivados de la serie de ligandos H_2DADFR, todos ellos obtenidos mediante síntesis electroquímica, y los de Au(I) obtenidos mediante síntesis química, se han

[18] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.

caracterizado por resonancia magnética nuclear de ^{1}H, utilizando DMSO-d_6 como disolvente.

Los espectros de los complejos de tetranucleares de Cu(I) no mostraron ninguna señal, lo que es indicativo de que sus disoluciones en DMSO-d_6, de color verde, han experimentado oxidación a Cu(II). En el caso de los complejos de Ag(I), éstos presentan, en la mayoría de los casos, señales totalmente coincidentes con las de los ligandos precursores, lo cual indica que los metalocompuestos no son estables en disoluciones de este disolvente dando lugar a procesos de descomposición y/o desmetalación. En estos dos casos no se ha podido utilizar otros disolventes deuterados debido a la baja solubilidad de los complejos.

En las figuras 5.34-5.40 se muestran las superposiciones de la región aromática de los espectros de los ligandos con algunos de sus correspondientes complejos de Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Au(I). Debemos señalar aquí que en el caso de algunos complejos de Ag(I), Zn(II) y Cd(II) la asignación de señales fue imposible debido al ensanchamiento de sus espectros. En esos casos no se ha podido obtener un listado de desplazamientos químicos.

La desaparición de la señal correspondiente al NH hidracídico (H1) en la mayoría de los espectros de los complejos de cinc y cadmio indica que el ligando actúa como bidesprotonado $[DADFR]^{2-}$ (R= H, Me y Et). Además en algunos de los espectros de estos complejos se observa una gran cantidad de señales en la zona de los protones aromáticos que puede ser debida a la presencia de una mezcla de diferentes especies en disolución. Esto puede indicar la existencia de diferentes isómeros, cómo se demostró mediante difracción de rayos X en el caso de los complejos $Zn_2(DADFMe)_2$ y $Zn_2(DADFEt)_2$ (apartado 5.2.2.4).

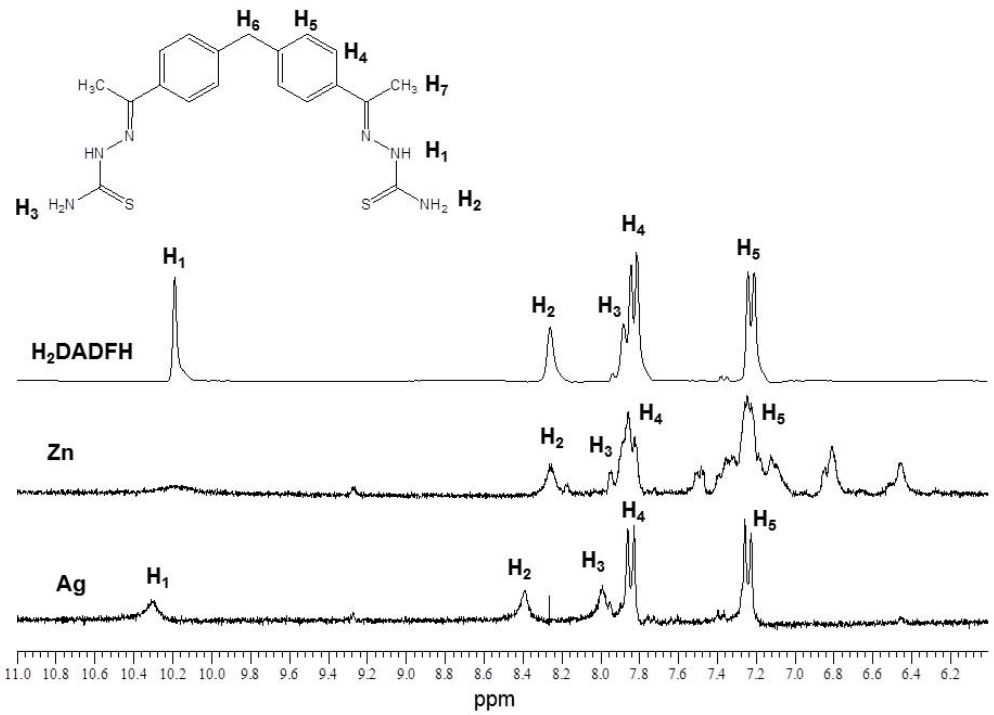


Figura 5.34. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H de los complejos de $Zn_2(DADFH)_2 \cdot H_2O$, $Ag_2(HDADFH)_2 \cdot 2H_2O$ derivados del ligando H_2PTSCH. El espectro del complejo de plata permite observar el proceso de desmetalación que este complejo ha experimentado.

En el caso de los complejos de oro(I) obtenidos por síntesis química podemos observar un claro desapantallamiento de los hidrógenos hidracídicos (H1) y tioamídico (H2) así como un ensanchamiento de estas señales. Esto indica que los ligandos se coordinan al ión metálico en su forma neutra [H_2DADFR] (R=H, Me y Et). Además el fuerte desapantallamiento que experimentan estas señales podría ser indicativa del establecimiento de interacciones tipo enlace de hidrógeno o de tipo agóstico.

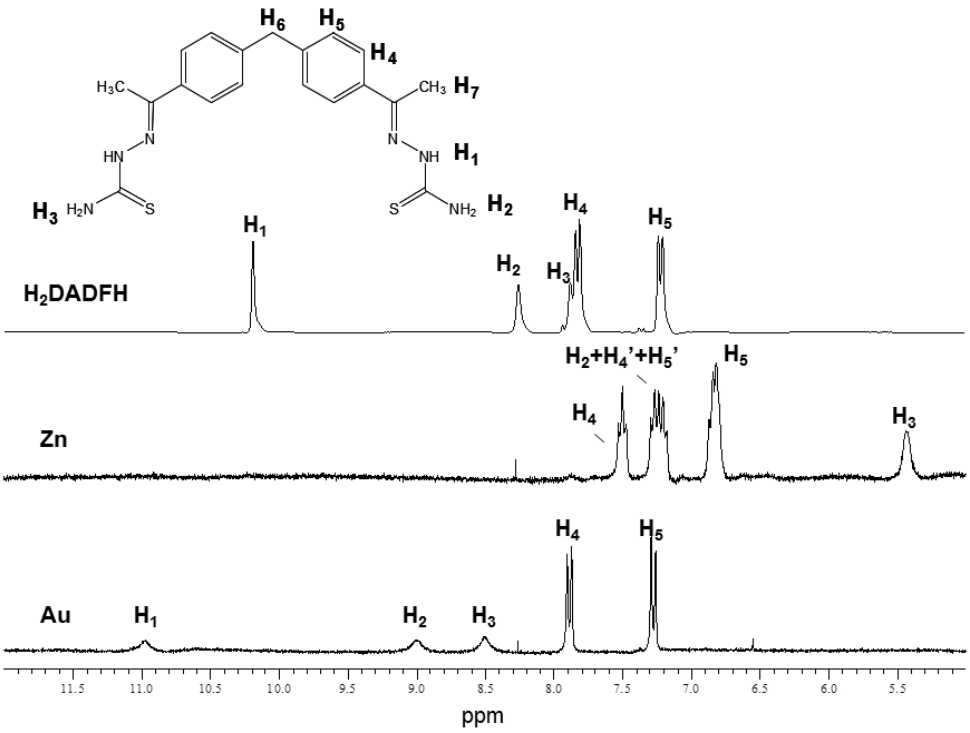


Figura 5.35. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H de los complejos $Zn_2(DADFH)_2{\cdot}H_2O$, $[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2]{\cdot}5H_2O$ derivados del ligando H_2DADFH.

$Zn_2(DADFH)_2{\cdot}H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 7.50 (m, 2H4), 7.28 (m, $2H_2$+$2H_4$'+$2H_5$'), 6.70 (m, $2H_5$), 5.44 (s, $2H_3$), 3.91 (s, $2H_6$), 2.17 (s, $6H_7$).

$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2]{\cdot}5H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.98 (s, $2H_1$), 9.00 (s, $2H_2$), 8.50 (s, $2H_3$), 7.89 (d, $4H_4$), 7.28 (d, $4H_5$), 4.03 (s, $2H_6$), 2.29 (s, $6H_7$).

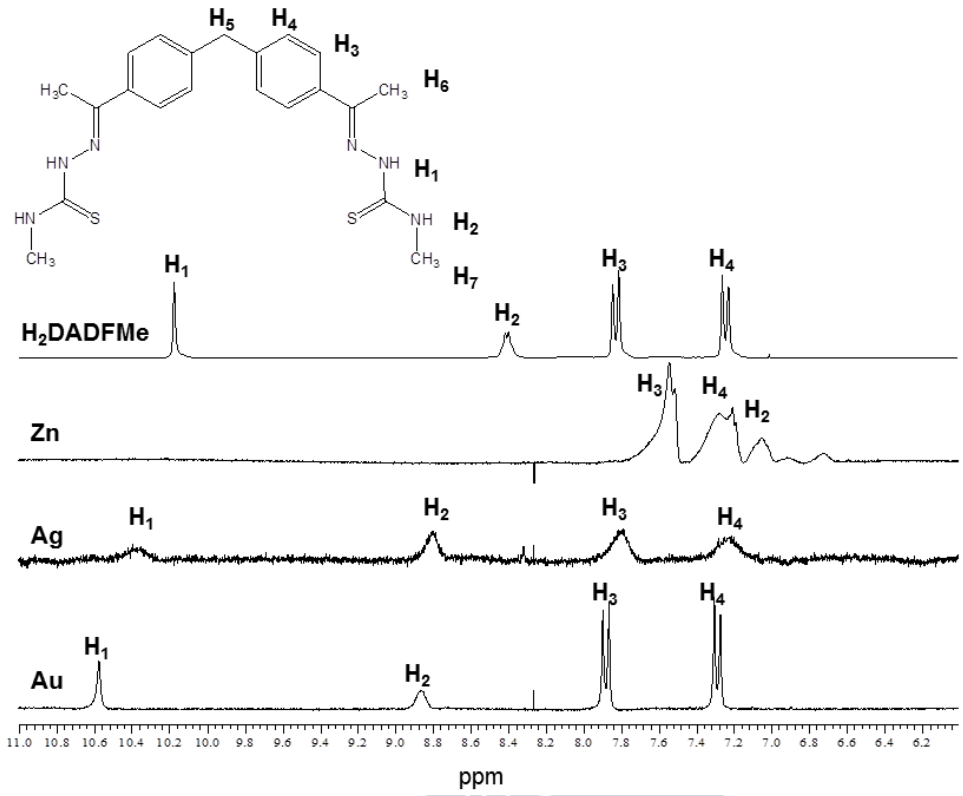


Figura 5.36. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H de los complejos $Zn_2(DADFMe)_2$, $[Ag_4(H_2DADFMe)_2]$, $[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2]\cdot 3H_2O$ derivados del ligando $H_2DADFMe$.

$Ag_4(DADFMe)_2$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.39 (s, 2H_1), 8.80 (s, 2H_2), 7.85 (m, 4H_3), 7.23 (m, 4H_3), (3.95, 4H_4), 3.09 (s, 6H_7), 2.10 (s, 6H_6).

$Zn_2(DADFMe)_2$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 7.58 (m, 2H_3), 7.23 (m, 2H_4), 7.08 (m, 2H_2), 3.51 (s, 2H_5), 3.44 (s, 2H_5), 2.08 (s, 6H_6).

$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2]\cdot 3H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.57 (s, 2**H_1**), 8.86 (d, 2**H_2**), 7.88 (d, 4**H_3**), 7.29 (d, 4**H_4**), 4.03 (s, 2**H_5**), 3.08 (s, 6**H_7**), 2.32 (s, 6**H_6**).

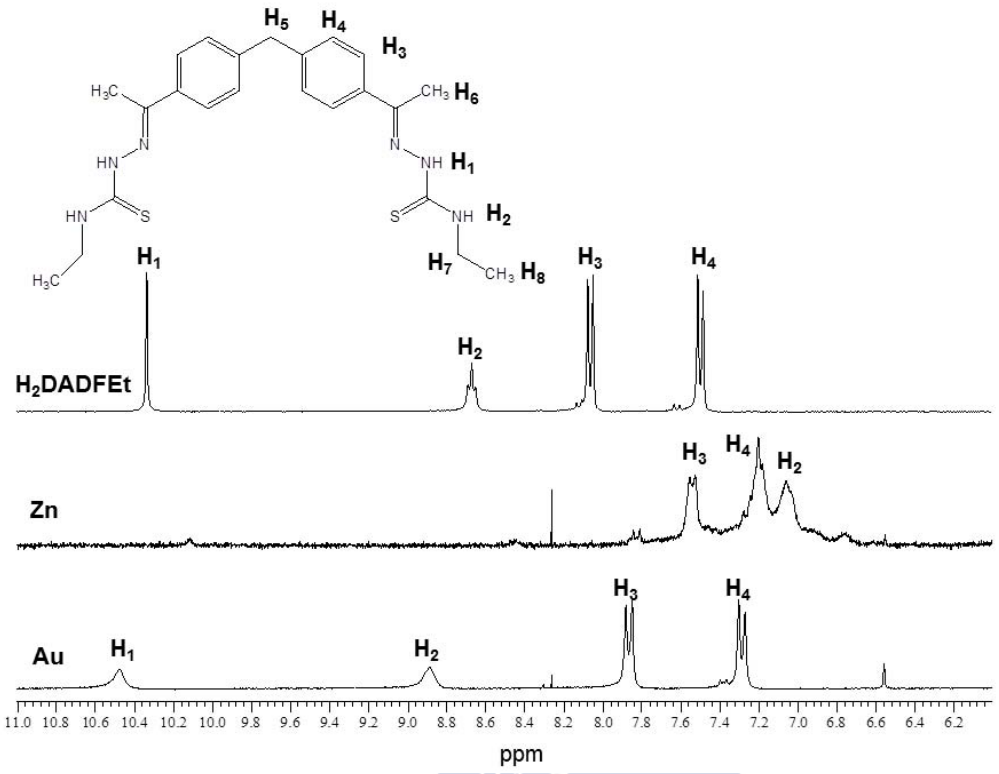


Figura 5.37. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H de los complejos $Zn_2(DADFEt)_2$ y $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$ obtenidos a partir del ligando $H_2DADFEt$.

$Zn_2(DADFEt)_2$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 7.54 (m, $4H_3$), 7.21 (m, $4H_4$), 7.18 (m, $4H_2$), 3.94 (s, $2H_5$), 3.55 (s, $2H_7$), 2.77 (s, $6H_8$), 2.08 (s, $6H_6$).

$Cd_2(DADFEt)_2$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 7.72 (m, $2H_3$), 7.50 (m, $2H_4$), 7.17 (m, $2H_2$), 3.92 (s, $2H_5$), 3.55 (s, $2H_7$), 2.40 (m, $6H_8$), 2.08 (s, $6H_6$).

$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.47 (s, $2H_1$), 8.89 (s, $2H_2$), 7.87 (d, $4H_3$), 7.28 (d, $4H_4$), 4.03 (s, $2H_5$), 3.64 (q, $4H_7$), 2.32 (s, $6H_6$), 1.14 (s, $6H_8$).

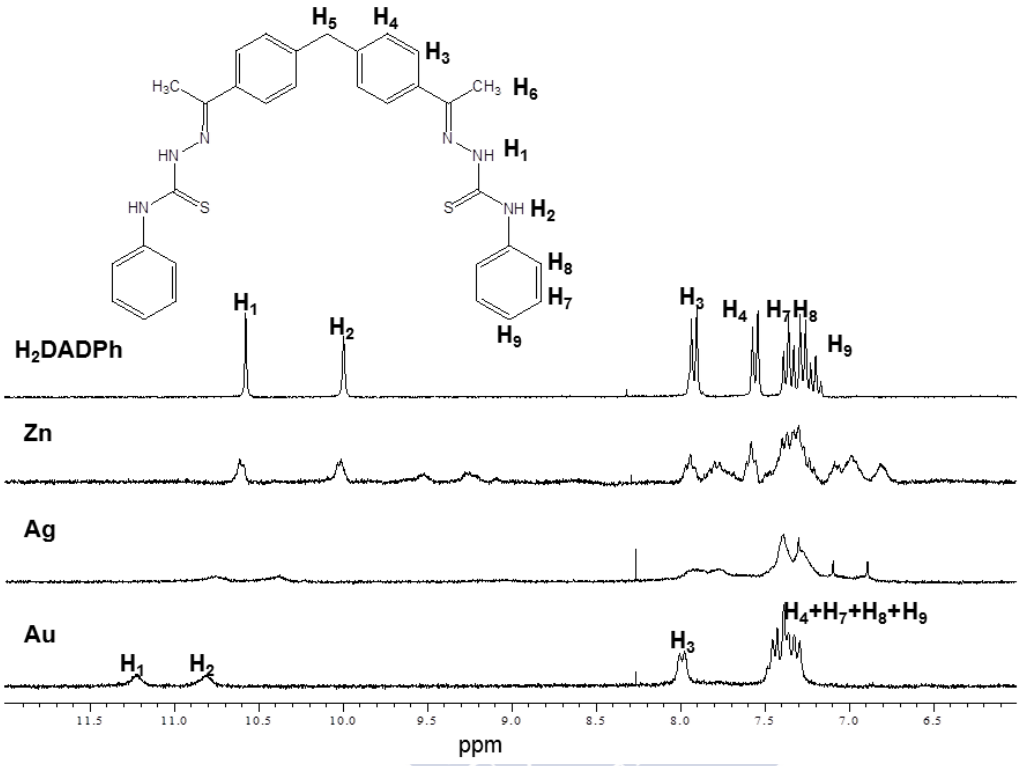


Figura 5.38. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H de los complejos $Zn_2(DADFPh)_2$, $Ag_4(DADFPh)_2 \cdot 2H_2O$ y $[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$ derivados del ligando $H_2DADFPh$. La mala calidad de los espectros de cinc, cadmio y plata no ha permitido obtener el listado de picos en el caso de estos complejos.

$[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 11.21 (s, $2H_1$), 10.81 (s, $2H_2$), 7.99 (d, $4H_3$), 7.25-7.50 (m, $4H_4$+$4H_7$+$4H_8$+$2H_9$), 4.05 (s, $2H_5$), 2.09 (s, $6H_6$).

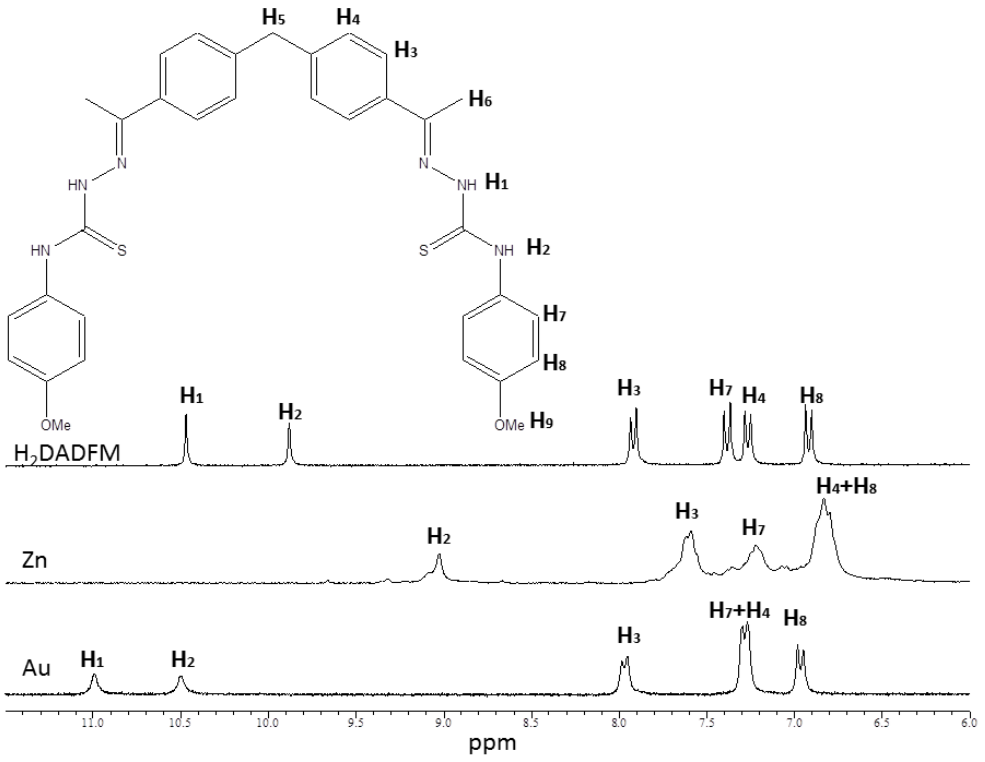


Figura 5.39. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H del ligando $H_2DADFPhM$ y de sus complejos $Zn_2(DADFPhM)_2{\cdot}2H_2O$ y $[Au_3(H_2DADFPhM)_2Cl_3]{\cdot}2H_2O$.

$Zn_2(DADFPhM)_2{\cdot}2H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 9.03 (s, NH, $2H_2$), 7.59 (m, $4H_3$), 7.21 (d, $4H_7$), 6.84 (m, $4H_4$+ $4H_8$), 3.70 (s, $2H_5$), 3.68 (s, $6H_9$), 2.09 (s, $6H_6$).

$Cd_2(DADFPhM)_2{\cdot}3H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 9.00 (s, NH, $2H_2$), 7.62 (m, $4H_3$), 7.23 (d, $4H_7$), 6.80 (m, $4H_4$+ $4H_8$), 3.73 (s, $2H_5$), 3.69 (s, $6H_9$), 2.11 (s, $6H_6$).

$[Au_3(H_2DADFPhM)_2Cl_3]{\cdot}2H_2O$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 10.99 (s, NH, $2H_1$), 10.51 (s, NH, $2H_2$), 7.97 (d, $4H_3$), 7.28 (m, $4H_7$+$4H_4$), 6.84 (d, $4H_8$), 4.02 (s, $2H_5$), 3.76 (s, $6H_9$), 2.08 (s, $6H_6$).

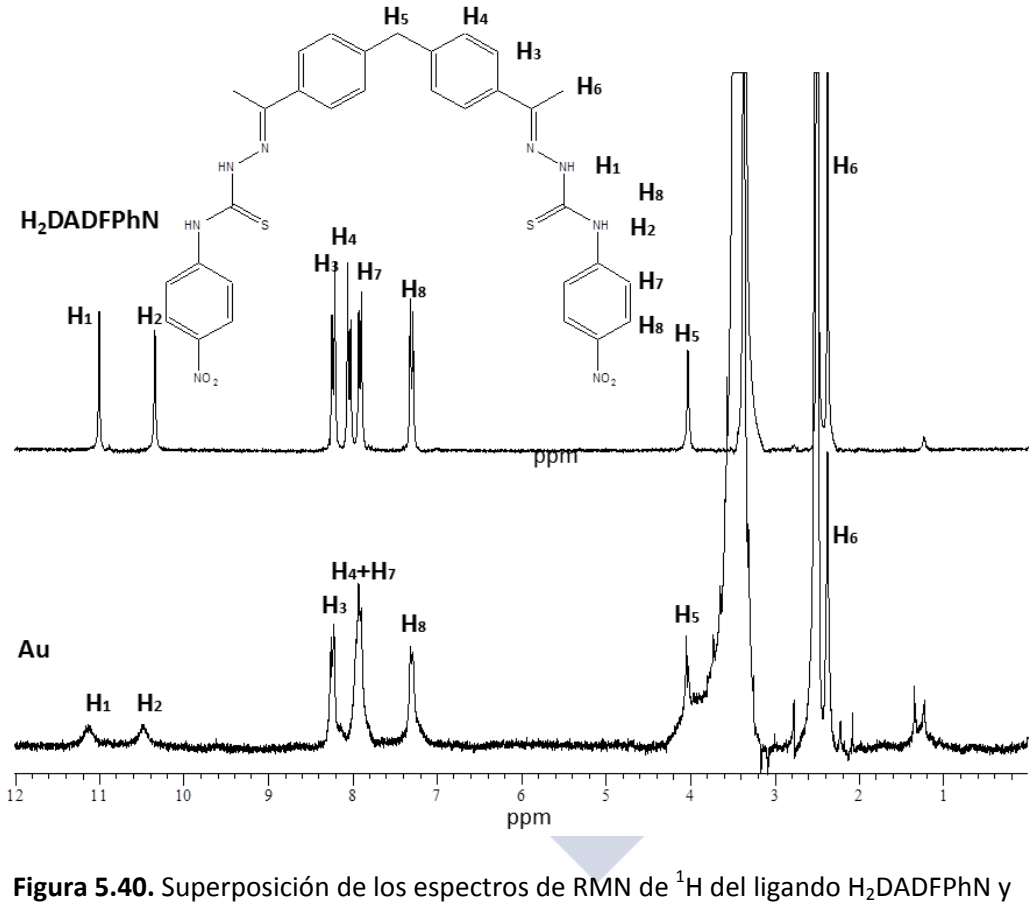


Figura 5.40. Superposición de los espectros de RMN de ^{1}H del ligando $H_2DADFPhN$ y del complejo $[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$.

$Zn_2(DADFPhN)_2$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 9.12 (s, NH, $2H_2$), 7.62 (m, $4H_3$), 7.29 (d, $4H_7$), 6.89 (m, $4H_4$+ $4H_8$), 3.82 (s, $2H_5$), 2.13 (s, $6H_6$).

$[Au_2(H_2DADFPhN)_2Cl_2]$ [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx)]: 11.33 (s, NH, $2H_1$), 10.55 (s, NH, $2H_2$), 8.23 (d, $4H_3$), 7.93 (m, $4H_7$+$4H_4$), 7.29 (d, $4H_8$), 3.56 (s, $2H_5$), 2.37 (s, $6H_6$).

5.2.2.8. Estudios de absorción UV-Visible y emisión de fluorescencia

Se realizaron estudios de absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia de los ligandos H_2DADFH, H_2DADFMe, H_2DADFEt y H_2DADFPh, así como de sus complejos metálicos derivados de cinc(II) y oro(I).

Ligando / Complejo	λ (nm)
H_2DADFH	225 (hombro), 276
$Zn_2(DADFH)_2 \cdot H_2O$	312
$[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2] \cdot 5H_2O$	312
H_2DADFMe	230 (hombro), 312
$Zn_2(DADFMe)_2$	272
$[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$	276
H_2DADFEt	230 (hombro), 312
$Zn_2(DADFEt)_2$	272
$[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$	276
H_2DADFPh	235 (hombro), 316
$Zn_2(DADFPh)_2$	272
$[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$	276

Tabla 5.47. Bandas observadas en los espectros de absorción UV-Vis para los ligandos H_2DADFR (R=H, Me, Et y Ph) y sus complejos de Zn(II) y Au(I).

5.2.2.8.1. Estudios de absorción UV-Visible

Los espectros de absorción UV-Visible de los cuatro ligandos tiosemicarbazona se registraron utilizando disoluciones $1x10^{-5}$ M en metanol. Los espectros de los complejos de cinc(II) y oro(I) se registraron empleando concentraciones dentro del intervalo 10^{-6}-10^{-7}M, en metanol y acetonitrilo respectivamente. Las bandas más significativas observadas en los espectros de absorción UV-Visible de los ligandos y los complejos se recogen en la tabla 5.47. En la figura 5.41 se muestra, a modo de ejemplo, la superposición de los espectros correspondientes al ligando H_2DADFEt y sus complejos de cinc(II) y oro(I).

Los espectros UV-vis de los ligandos presentan una banda ancha de transferencia de carga en torno a 290-300 nm. En el caso de los complejos se observa un desplazamiento de las bandas hacia longitudes de onda menores, lo cual es indicativo de la coordinación de los ligandos a los iones metálicos.[19]

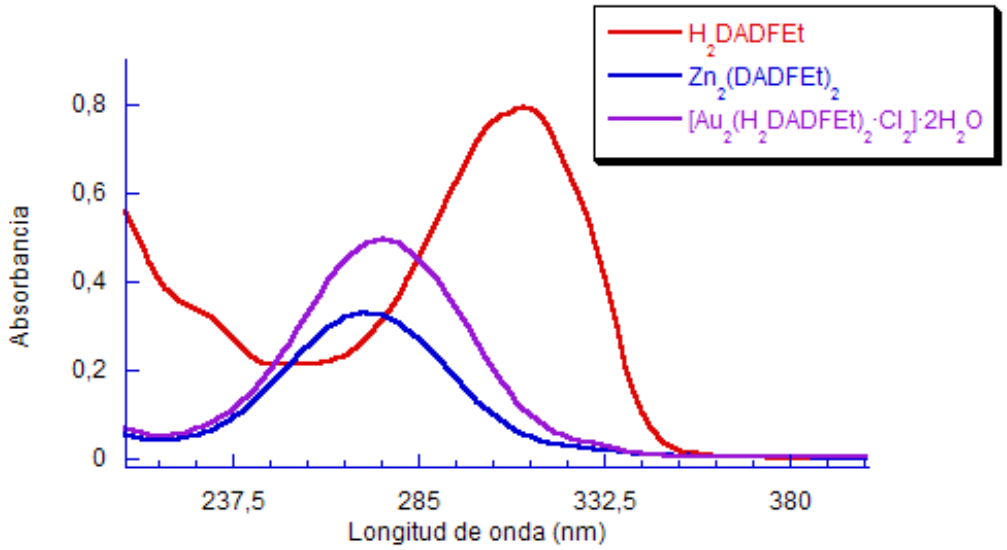


Figura 5.41. Superposición de los espectros de absorción UV-Vis del ligando H_2DADFEt y los complejos $Zn_2(DADFEt)_2$ y $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$.

[19] a) A. Castiñeiras, R. Pedrido, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5534; b) A. Castiñeiras, R. Pedrido, G. Pérez-Alonso, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *32*, 5106; c) A. Castiñeiras, R. Pedrido, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4847.

5.2.2.8.2. Estudios de emisión de fluorescencia

Los espectros de emisión de fluorescencia de los cuatro ligandos tiosemicarbazona se registraron utilizando concentraciones del orden de $5x10^{-5}$ M en metanol, observándose que dichos ligandos no dan lugar a emisión de fluorescencia.

Los espectros de los complejos de cinc(II) se registraron utilizando concentraciones en el intervalo 10^{-5}-10^{-6} M en metanol, mientras que para los complejos de oro se utilizaron concentraciones en el intervalo $1x10^{-7}$-$5x10^{-8}$M en acetonitrilo.

La excitación de los complejos metálicos derivados de los ligandos tiosemicarbazona en el correspondiente máximo de absorción dio lugar a una emisión de fluorescencia a λ_{em}= 410 nm, tanto en el caso de los complejos de Zn(II) (figura 5.42) como en los complejos de Au(I) (figura 5.43). Debemos señalar que el complejo de Zn(II) derivado del ligando H_2PTSCH resultó ser no emisivo.

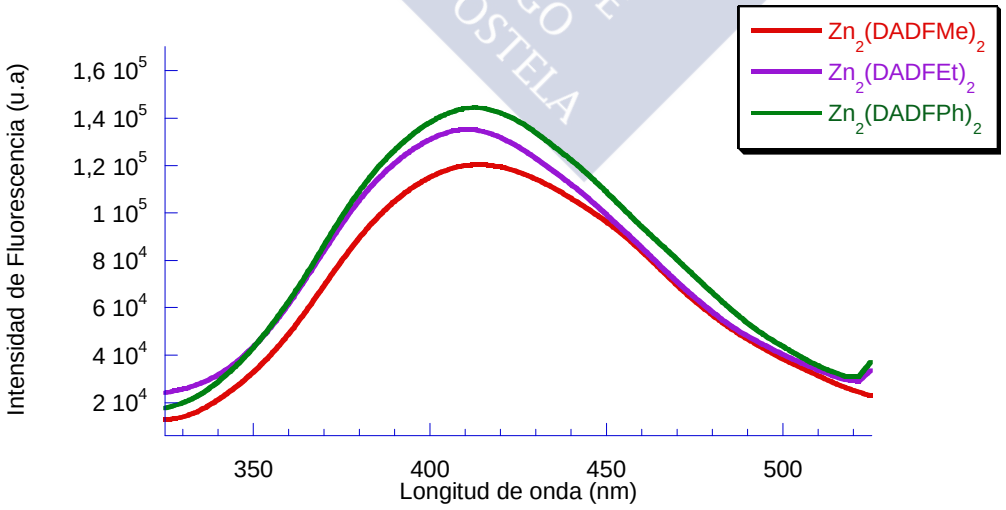


Figura 5.42. Superposición de los espectros de emisión de fluorescencia de los complejos de $Zn_2(DADFMe)_2$ (λ_{exc}=288 nm), $Zn_2(DADFEt)_2$ (λ_{exc}=272 nm), $Zn_2(DADFPh)_2$ (λ_{exc}=272 nm), en metanol (10^{-5}-10^{-6} M).

Las emisiones observadas a longitudes parecidas para los complejos de Zn(II) y Au(I) podrían ser debidas al mismo tipo de tránsitos electrónicos, del tipo transferencia de carga metal-ligando (MLCT).[19] Por otra parte el hecho de que los ligandos precursores no sean luminiscentes pone de manifiesto que el aumento de la rigidez estructural tras la coordinación del ligando al ión metálico así como la deslocalización de carga en el ligando son factores que afectan a la fluorescencia.[20] Finalmente debemos señalar que en el caso de los complejos de Au(I) es previsible una coordinación lineal del tipo S-Au-S, con los dos centros metálicos demasiado alejados para que se produzca el establecimiento de interacciones intermetálicas. Por lo tanto podemos afirmar que la existencia de interacciones aurofílicas no es un factor obligatorio para la existencia de luminiscencia en los complejos de Au(I).[21]

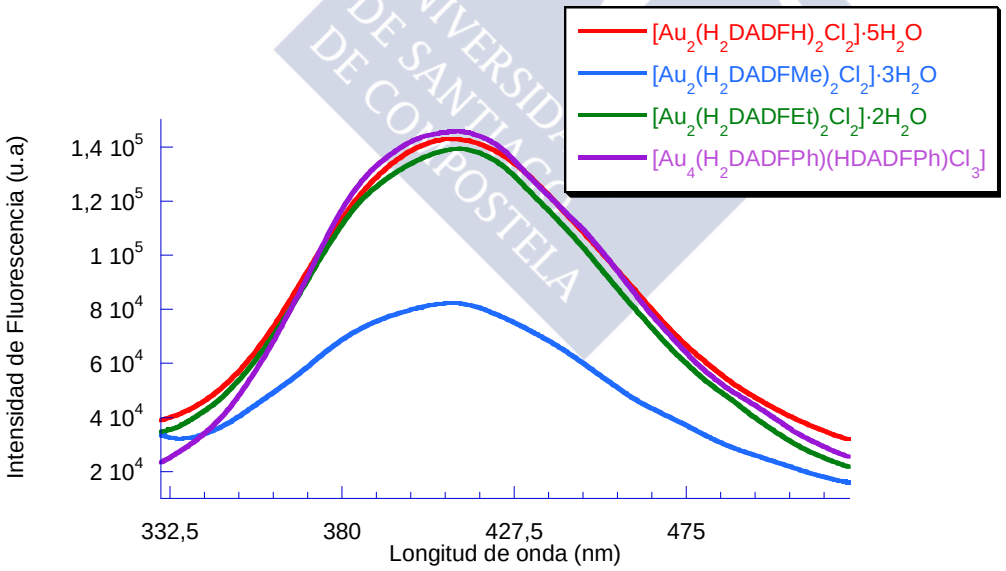


Figura 5.43. Superposición de los espectros de emisión de fluorescencia de los complejos de $[Au_2(H_2DADFH)_2Cl_2]\cdot 5H_2O$ (λ_{exc}=270 nm), $[Au_2(H_2DADFMe)_2Cl_2]\cdot 3H_2O$ (λ_{exc}=292 nm), $[Au_2(H_2DADFEt)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$ (λ_{exc}=276 nm), $[Au_4(H_2DADFPh)(HDADFPh)Cl_3]$ (λ_{exc}=276 nm), en acetonitrilo ($1x10^{-7}$-$5x10^{-8}$ M).

[20] C. Che and S. Lai, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1296.

[21] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López de Luzuriaga, M. Monje, M. Montiel, M. E. Olmos, R. C. Puelles, E. Sánchez Forcada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4001.

Los resultados obtenidos en los estudios de fluorescencia son indicativos de que los ligandos tiosemicarbazona H_2DADFMe, H_2DADFEt y H_2DADFPh son aptos como sensores fluorescentes de los iones metálicos Zn(II) y Au(I), mientras que el ligando H_2DADFH no es válido como quimiosensor de Zn(II).

5.2.3. Propuesta estructural para los complejos derivados de la serie de ligandos H_2DADFR

En el apartado 5.2.2.4 se han presentado y discutido las estructuras de los complejos $[Zn(DADFMe)]_2$ y $[Zn(DADFEt)]_2$, para los que se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal. Es por ello que se hace necesario realizar una propuesta estructural para el resto de los complejos obtenidos una vez analizados en conjunto los resultados procedentes del resto de las técnicas de caracterización.

Así, para los casos de los complejos derivados de Co(II), Ni(II) y Cd(II) todos los datos de caracterización (especialmente espectrometría de masas con la aparición de los fragmentos M_2L_2) apuntarían a la obtención de especies de tipo dímero con estructura helicoidal, semejante a la obtenida para los complejos de cinc(II) derivados de los ligandos metil y etil sustituidos (ver figuras 5.22, 5.28 y 5.29).

Sin embargo, en el caso de los complejos de Cu(I) y Ag(I) los resultados obtenidos (aparición de señal dímera en el espectro de masas) apuntan a la obtención de especies tetrámeras M_4L_2. En el caso de estas especies proponemos una estructura de helicato clúster, semejante a la obtenida por nuestro grupo de investigación con ligandos bistiosemicarbazona pentadentados/tetradentados (ver figura 1.32).

Para los complejos de oro(I) resulta más difícil el realizar una propuesta estructural conjunta, dadas las diferentes estequiometrías obtenidas para algunos de los complejos. Para todos ellos, a pesar de ser compuestos derivados de un metal monovalente, podemos descartar la formación de helicatos clúster, puesto que la desprotonación de los ligandos es un requisito imprescindible para la formación de este tipo de

arquitecturas. Será propable la formación de estructuras tipo caja que maximicen las interacciones aurofílicas y minimicen las repulsiones estéricas.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Capítulo 6

Estudio de ligandos *bis*tiosemicarbazona como sensores de aniones

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En los últimos años una de las líneas de trabajo de nuestro grupo de investigación se ha centrado en el estudio de los factores que influyen en la formación de las distintas estructuras metalosupramoleculares obtenidas a partir de ligandos tiosemicarbazona. Las tiosemicarbazonas presentan grupos tiourea, por lo que podrían ser candidatas adecuadas para actuar como receptores de aniones. De esta forma, nuestro grupo ha iniciado una nueva línea de investigación en la que se estudian las propiedades de

ligandos tiosemicarbazona y sulfonamida como sensores de aniones,[1,2] en colaboración con el grupo de investigación del Prof. L. Fabbrizzi.

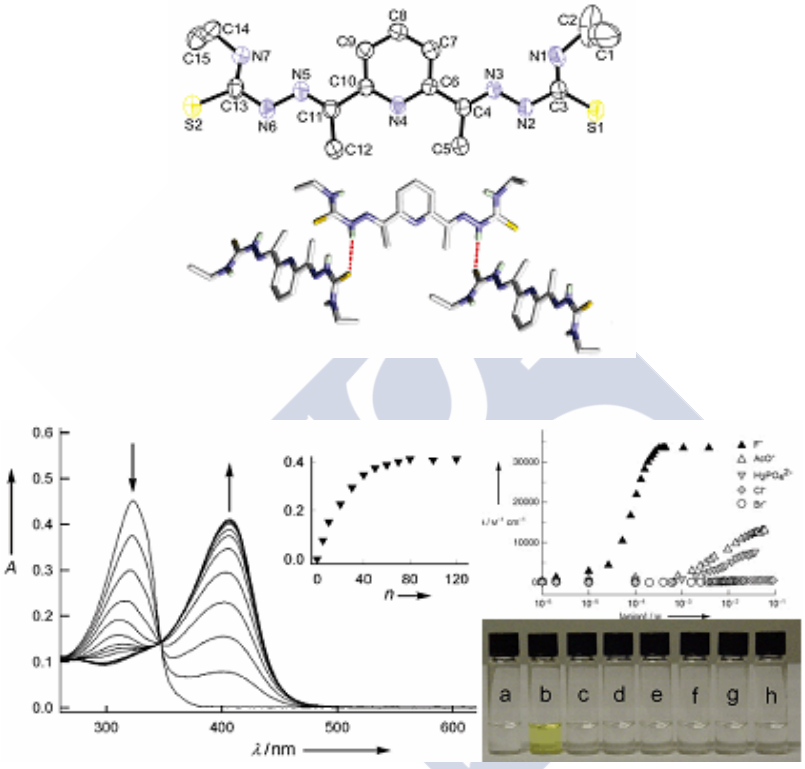


Figura 6.1. El ligando H_2DAPEt (arriba), sensor específico del anión fluoruro.[2]

En los primeros trabajos llevados a cabo en nuestro grupo de investigación se estudió el comportamiento del ligando *bis*tiosemicarbazona H_2DAPEt. En estos estudios iniciales se comprobó que este ligando es capaz de actuar como sensor específico de aniones fluoruro (figura 6.1).[2] Posteriormente se estudió el comportamiento del ligando fenil sustituido, H_2DAPPh.[3]

[1] M. Vázquez-López, M. R. Bermejo, M. E. Vázquez, A. Taglietti, G. Zaragoza, R. Pedrido, M. Martínez-Calvo, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 357.

[2] M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

[3] M. Martínez-Calvo. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. **2010**.

Teniendo en cuenta estos resultados, en esta Tesis se decidieron estudiar los ligandos *bis*tiosemicarbazona H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN, con grupos terminales como son el grupo fenilo, el grupo metoxifenilo y el grupo nitrofenilo, respectivamente. Estos ligandos poseen un espaciador más largo y flexible que los estudiados anteriormente.

Nuestro objetivo será comprobar si un cambio estructural y la introducción de grupos terminales dadores y aceptores de carga puede modificar las propiedades receptoras del sistema, así como su especificidad.

En el presente capítulo se comentarán los resultados más destacados obtenidos de los estudios llevados a cabo con los receptores H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN (figuras 6.2, 6.3 y 6.4). Se ha realizado un seguimiento de la capacidad receptora de estos sistemas mediante valoraciones de espectroscopia UV-vis, utilizando disoluciones de diferentes aniones como F^-, $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, ClO_4^-, HSO_4^-, NO_3^- y Br^-.

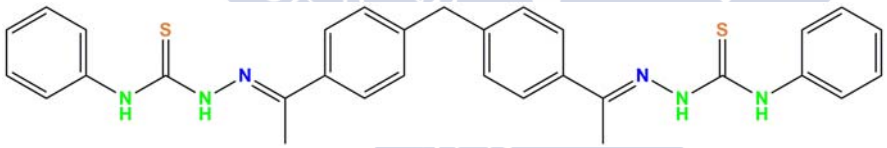


Figura 6.2. Receptor *bis*tiosemicarbazona H_2DADFPh.

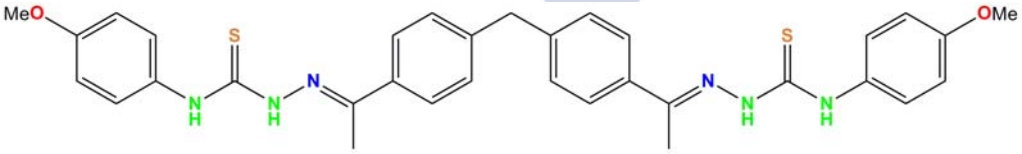


Figura 6.3. Receptor *bis*tiosemicarbazona H_2DADFPhM.

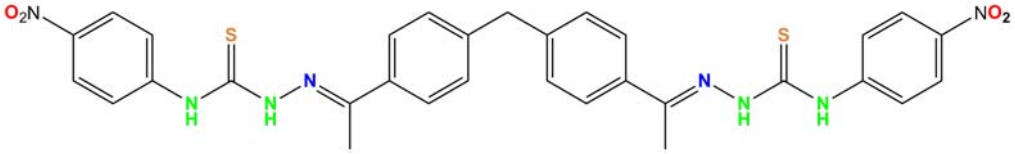


Figura 6.4. Receptor *bis*tiosemicarbazona H_2DADFPhN.

6.1. Estudio de las interacciones de los receptores H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN con aniones mediante UV-vis

Se realizaron estudios de las posibles interacciones de los receptores H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN frente a diferentes aniones. Para ello, se realizaron valoraciones mediante espectroscopia UV-vis empleando disoluciones de sales derivadas de tetrabutilamonio $[Bu_4N]X$ (X= F^-, $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, ClO_4^-, HSO_4^-, NO_3^- y Br^-). Cabe destacar que estos estudios son preliminares, y que necesitan ser completados con el cálculo de las constantes de equilibrio. Además, se podría hacer un seguimiento de la capacidad receptora de estos sistemas mediante valoraciones RMN de ^{1}H.

Las valoraciones de los ligando H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN con las distintas disoluciones de aniones (sustratos) se llevaron a cabo utilizando como disolvente CH_3CN. Las concentraciones de los ligandos utilizada en la cubeta fueron de $5\cdot10^{-7}$M, $1\cdot10^{-5}$M y $5\cdot10^{-5}$M, respectivamente, mientras que la concentración de la disolución de sustrato se varió en función de las propiedades básicas del mismo, siendo más concentrada cuanto menos básico sea el anión.

Se ha trabajado con un disolvente poco polar con la intención de favorecer la formación de complejos *receptor-sustrato* mediante enlaces de hidrógeno. Es sabido que una mayor polaridad del disolvente aumenta la tendencia del receptor a desprotonarse en presencia de aniones básicos.[4] En los sistemas derivados de urea, los grupos NH son los que tienen mayor tendencia a desprotonarse.

6.1.1. Valoraciones con $[Bu_4N]CH_3CO_2$

En las valoraciones de los receptores H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN con una disolución $3\cdot10^{-3}$ M de $[Bu_4N]CH_3CO_2$ en CH_3CN se obtuvieron una familia de espectros significativamente diferentes.

[4] V. Amendola, M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, L. Mosca, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9683.

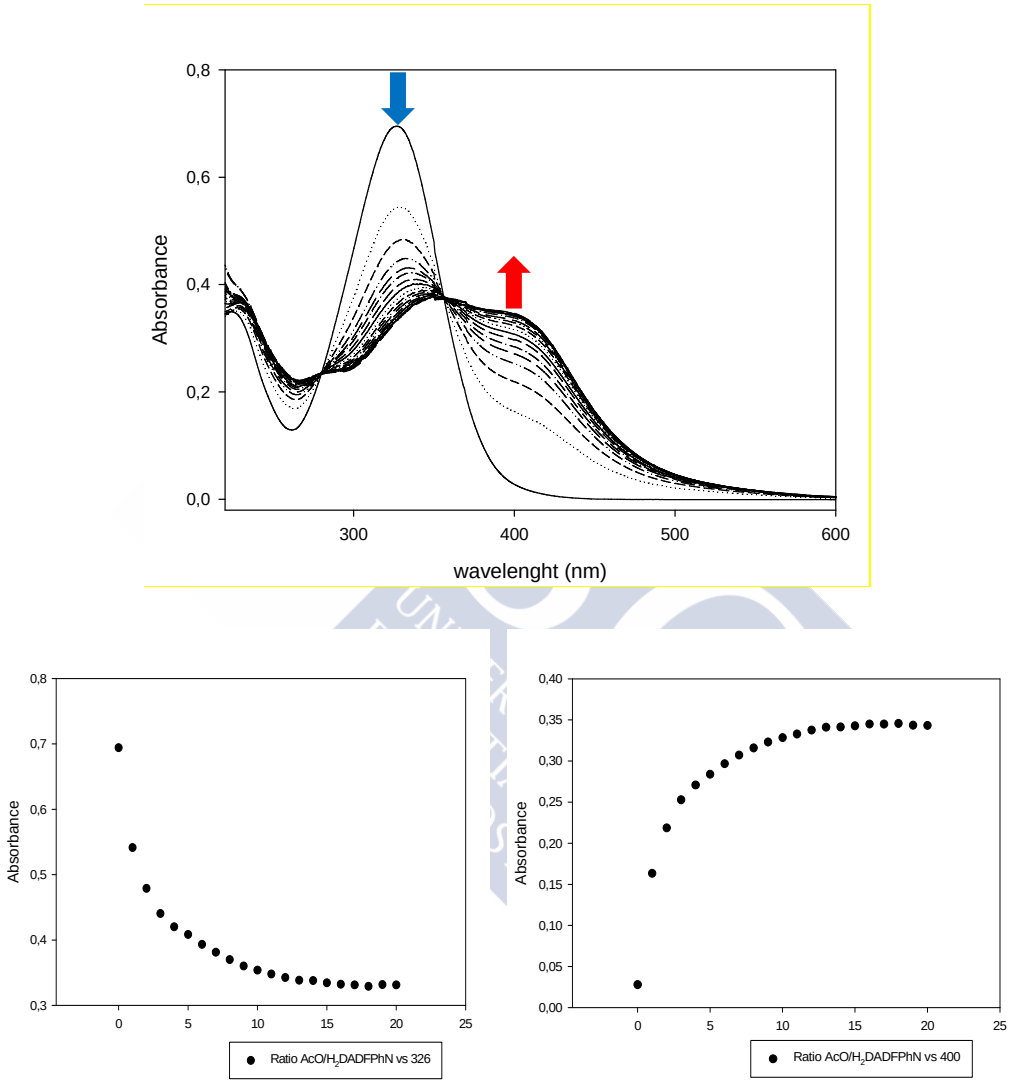


Figura 6.5. Valoración de H_2DADFPhN con $[Bu_4N]CH_3CO_2$ en CH_3CN.

En el caso de la valoración con H_2DADFPhN se observó una pronunciada disminución de la intensidad de la banda de transferencia de carga a 326 nm, hasta la adición de 5 equivalentes de ión acetato (figura 6.5). Cabe destacar la formación de una nueva banda a 400 nm que es atribuible a la desprotonación de uno de los fragmentos NH de la tiosemicarbazona.[5,6] Esta

[5] V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Lichelli, F. Sancenón, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1451.

banda es asignable a un proceso de redistribución de carga mediante una conjugación π tras la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos.[7,8] La desprotonación de los grupos NH se percibe además por el cambio de color que experimenta la disolución del receptor, que al final de la valoración es amarilla, como es de esperar dada la posición de la banda a 400 nm.

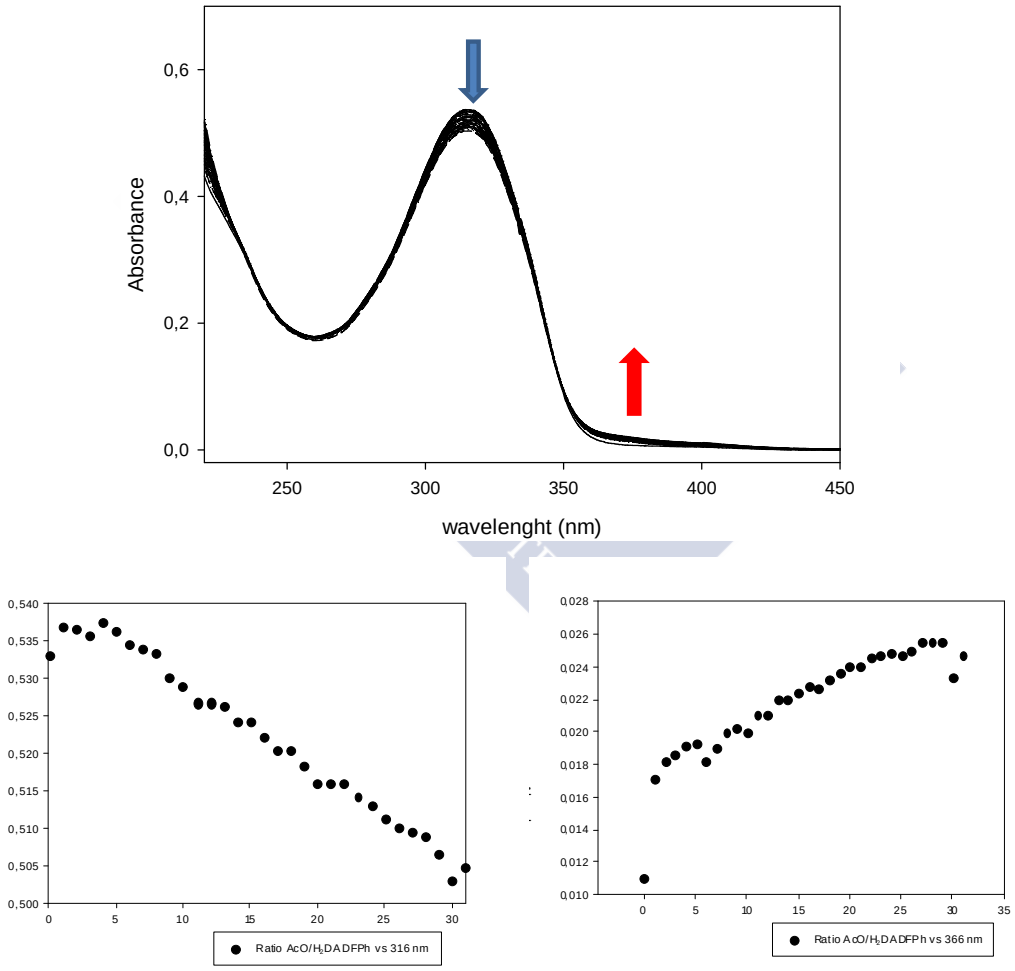


Figura 6.6. Valoración de H_2DADFPh con $[Bu_4N]CH_3CO_2$ en CH_3CN.

[6] a) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 16507; b) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *Chem. Eur J.*, **2005**, *11*, 3097; c) M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, F. Tiengo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3567.

Para el caso de las valoraciones de los sustratos H_2DADFPh y H_2DADFPhM se observó una disminución de la intensidad de esta banda por efectos de dilución alrededor de los 315 nm. La formación de una nueva banda a 366 nm y 380 nm, respectivamente, es atribuible a la desprotonación de uno de los fragmentos NH de la tiosemicarbazona.[7,8] A modo de ejemplo en la figura 6.6 se muestra el espectro de absorción de la valoración del receptor H_2DADFPh con el ión acetato.

6.1.2. Valoraciones con $[Bu_4N]F$

Para la valoración de H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN con una disolución $3{\cdot}10^{-3}$ M de $[Bu_4N]F$ en CH_3CN se ha obtenido una familia de espectros bastante similares. Se observó una disminución en la intensidad de las bandas de transferencia de carga a 316 nm, 312 nm y 330 nm, respectivamente, para cada receptor, mucho más pronunciada que en el caso de la valoración con el anión acetato, así como la formación de una nueva banda en torno a 377 nm, 382 nm y 400 nm, respectivamente, atribuible a la desprotonación de los fragmentos NH de los ligandos,[7,8] que alcanzan el punto de equivalencia tras la adición de 5 equivalentes de fluoruro en el caso de H_2DADFPh y H_2DADFPhN, y de 8 equivalentes de fluoruro en el caso de H_2DADFPhM. Esta banda es asignable a un proceso de redistribución de carga mediante una conjugación π tras la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos.[7,8] La desprotonación de los grupos NH se percibe también por el cambio de color que experimenta la disolución del receptor, que al igual que en el caso anterior es amarilla al final del proceso.

A modo de ejemplo se muestran las valoraciones de H_2DADFPh (figura 6.7) y la de H_2DADFPhM (figura 6.8)

[7] V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Lichelli, F. Sancenón, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1451.

[8] a) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 16507; b) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *Chem. Eur J.*, **2005**, *11*, 3097; c) M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, F. Tiengo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3567.

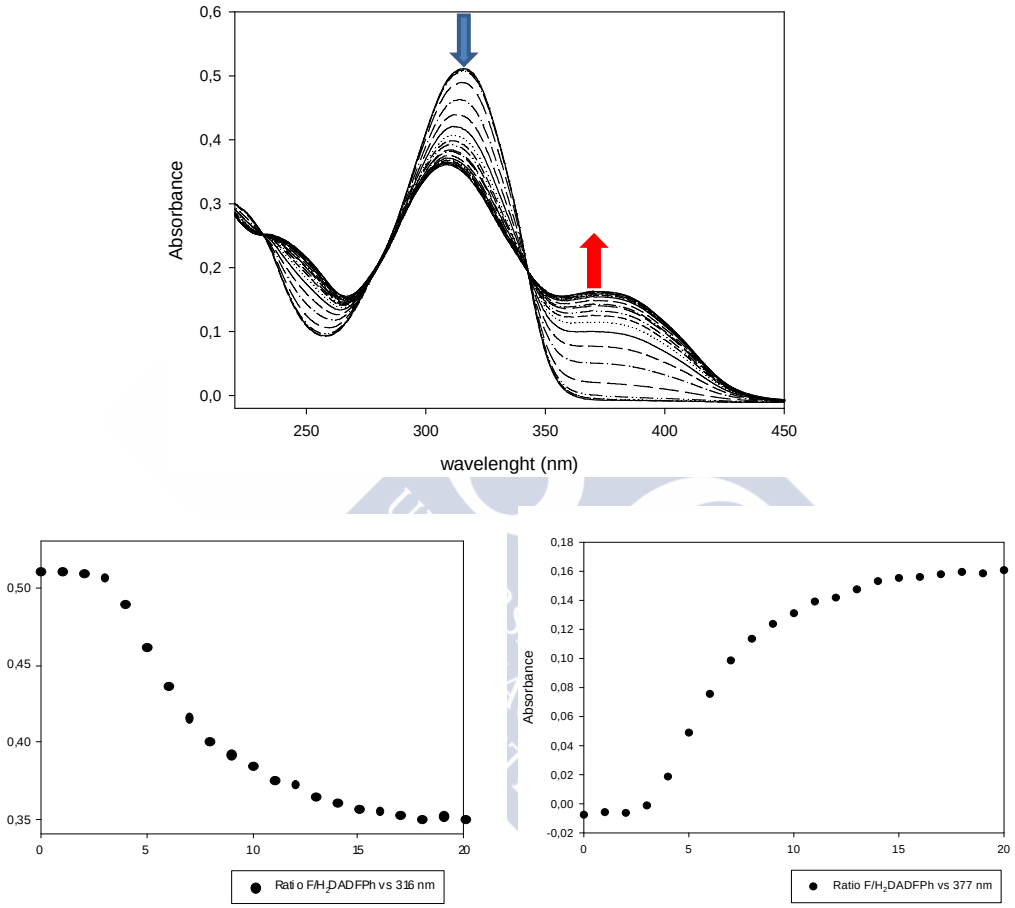


Figura 6.7. Valoración de H_2DADFPh con $[Bu_4N]F$ en CH_3CN.

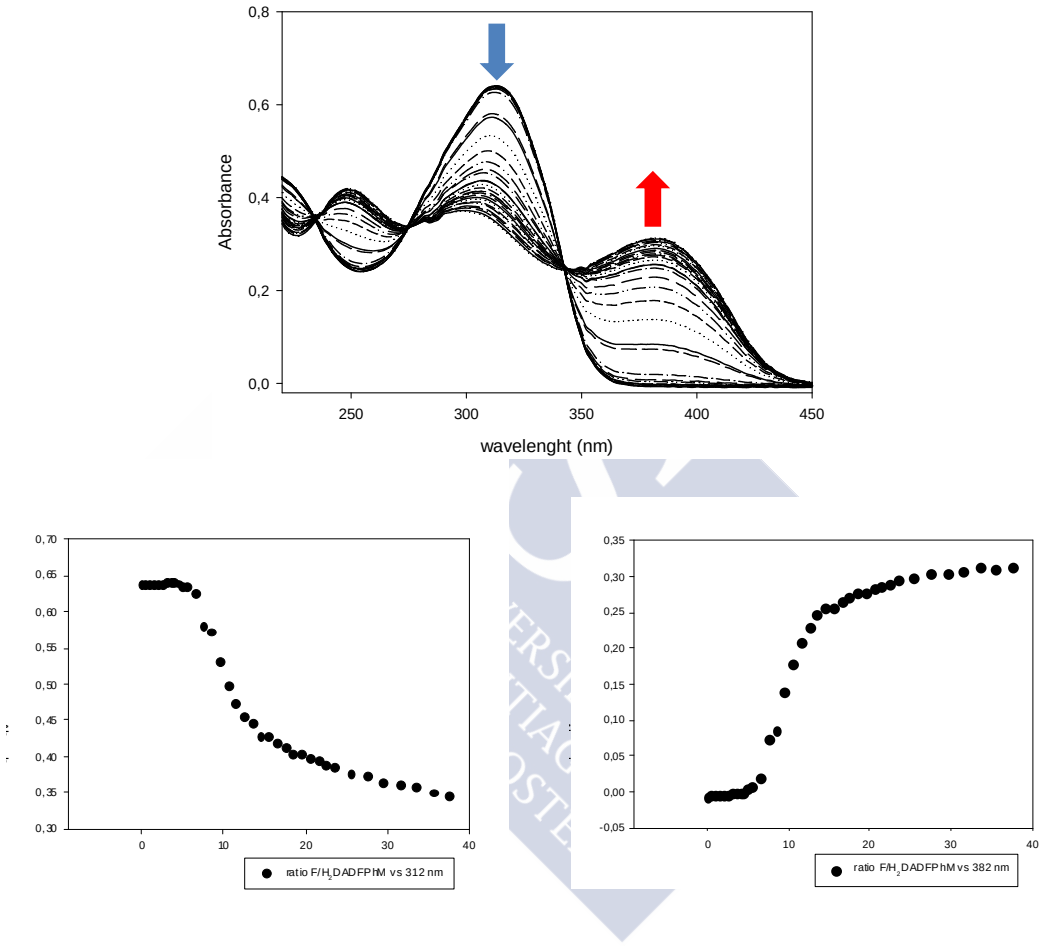


Figura 6.8. Valoración de H_2DADFPhM con $[Bu_4N]F$ en CH_3CN.

6.1.3. Valoraciones con $[Bu_4N]H_2PO_4^-$

Para la valoración de H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN con una disolución $4{,}1x10^{-2}$ M de $[Bu_4N]H_2PO_4^-$ en CH_3CN, al igual que con el anión acetato se ha obtenido una familia de espectros significativamente diferentes. Se observó una disminución en la intensidad de las bandas de transferencia de carga a 316 nm, 312 nm y 327 nm, respectivamente, para cada receptor, mucho más pronunciada en el caso de la valoración con el receptor H_2DADFPhN, así como la formación de una nueva banda en torno a 382 nm,

380 nm y 400 nm, respectivamente, atribuible a la desprotonación de los fragmentos NH de los ligandos,[7,8] que alcanzan el punto de equivalencia tras la adición de 25 equivalentes de dihidrógenofosfato en el caso de H_2DADFPh y H_2DADFPhN, y de 200 equivalentes de dihidrógenofosfato en el caso de H_2DADFPhM. Esta banda es asignable a un proceso de redistribución de carga mediante una conjugación π tras la desprotonación de los grupos NH hidrazídicos.[7,8] Esta desprotonación de los grupos NH se percibe también por el cambio de coloración que experimenta la disolución del receptor.

A modo de ejemplo se muestran las valoraciones de H_2DADFPhN (figura 6.9) y la de H_2DADFPh (figura 6.10).

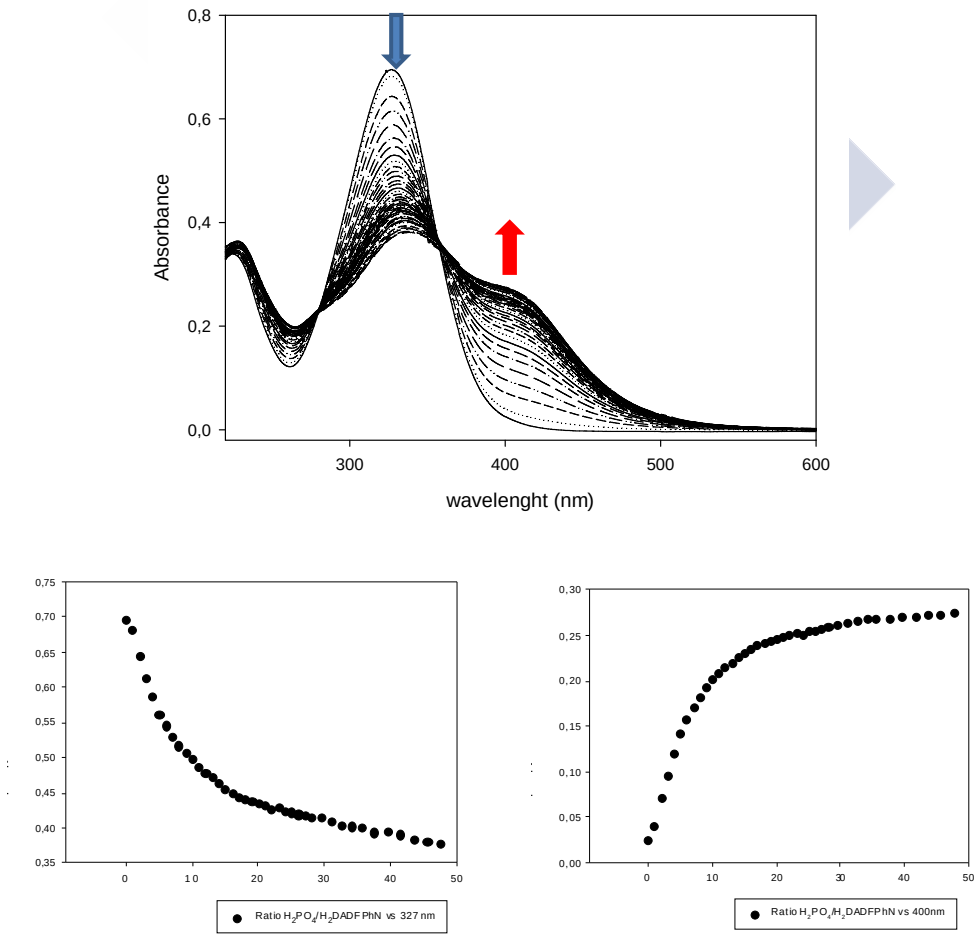


Figura 6.9. Valoración de H_2DADFPhN con $[Bu_4N]H_2PO_4^-$ en CH_3CN.

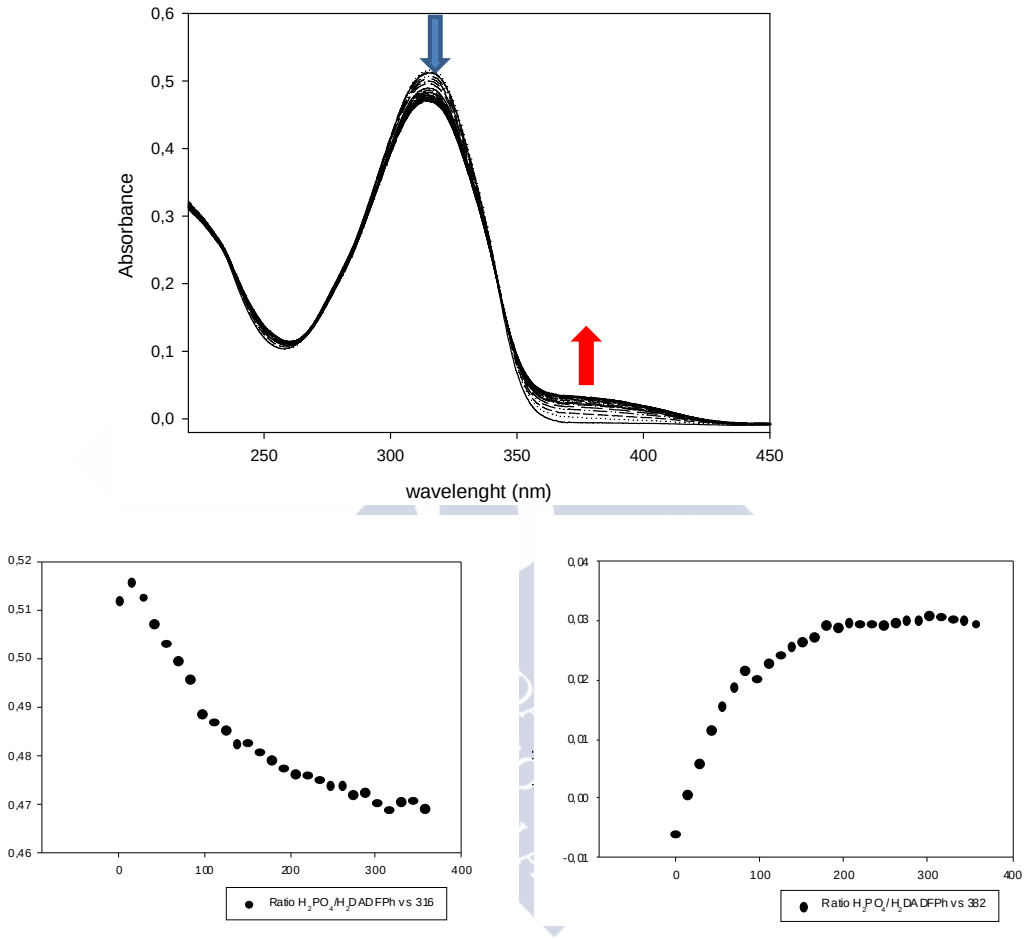


Figura 6.10. Valoración de H_2DADFPh con $[Bu_4N]H_2PO_4^-$ en CH_3CN.

6.1.4. Valoraciones con $[Bu_4N]X$ (X= ClO_4^-, HSO_4^-, NO_3^- y Br^-)

Las valoraciones de los receptores H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN con disoluciones 0,1 M, 0,099 M, 0,103 M, 0,108 M, respectivamente, de los sustratos $[Bu_4N]ClO_4^-$, $[Bu_4N]HSO_4^-$, $[Bu_4N]NO_3^-$ y $[Bu_4N]Br^-$ en CH_3CN sólo da lugar a una disminución de la intensidad de la banda de transferencia de carga del receptor en torno a 316 nm, por el efecto de la dilución.

A modo de ejemplo se muestran la valoración de H_2DADFPhN con perclorato (figura 6.11)

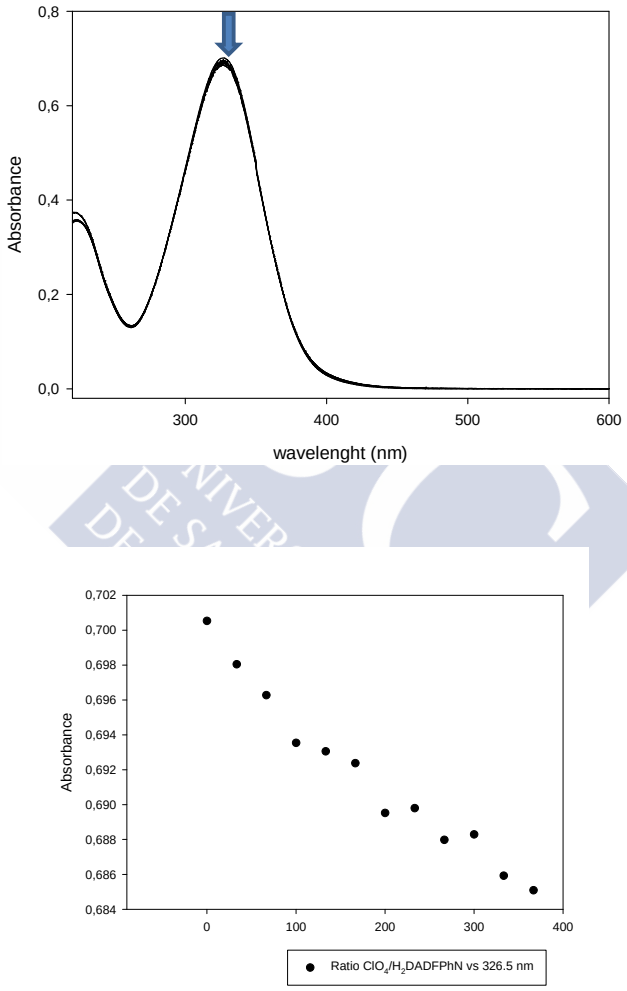


Figura 6.11. Valoración de H_2DADFPhN con $[Bu_4N]ClO_4^-$ en CH_3CN.

6.2. Conclusiones de los estudios de reconocimiento de aniones

Del seguimiento realizado de la capacidad receptora de los ligandos H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN, mediante valoraciones de espectroscopia UV-vis, utilizando disoluciones de los aniones F^-, $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, ClO_4^-, HSO_4^-, NO_3^- y Br^- se pueden extraer las siguientes conclusiones:

i) Los tres receptores H_2DADFPh, H_2DADFPhM y H_2DADFPhN actúan como sensores del anión F^- en CH_3CN.

ii) El receptor H_2DADFPhN también actúa como sensor para el anión acetato y dihidrógenofosfato.

iii) En todos los casos, la detección de los diferentes aniones se produce mediante procesos de desprotonación de fragmentos NH.

iv) El comportamiento de los receptores H_2DADFPh y H_2DADFPhM es similar al observado con H_2DAPEt, que resultó ser un sensor específico de fluoruro. Sin embargo, H_2DADFPhN no es tan específico y presenta un comportamiento más próximo al de H_2DAPPh. Esta variación de especificidad puede ser debida a una conjugación de diferentes factores estructurales del ligando receptor: la naturaleza del espaciador y la diferente sustitución terminal de las ramas.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Conclusiones

1 Se han sintetizado con éxito seis ligandos potencialmente precursores de especies tipo helicato. Uno de ellos, pentadentado [ONNNO] y dianiónico, del tipo *bis*carbamato (H_2DAPMBC), y seis tetradentados [SNNS] y dianiónicos, derivados de *bis*tiosemicarbazona (H_2DADFR, R=H, Me, Et, Ph, PhM, PhN). El primero incorpora el espaciador rígido 2,6-diacetilpiridina y los demás el espaciador largo y semiflexible 2,2'-*bis*fenilmetano. Los siete ligandos fueron aislados con elevada pureza y rendimientos altos.

2 La estructura de los ligandos *bis*tiosemicarbazona H_2DADFR (R= Me, Et, Ph) ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Las estructuras de los tres ligandos muestran que los enlaces imímicos presentan una conformación tipo *E*. Dicha conformación permite maximizar las interacciones estabilizantes, particularmente aquellas de tipo enlace de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares.

3 Se sintetizaron los complejos derivados de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) con el ligando *bis*carbamato H_2DAPMBC, utilizando un procedimiento electroquímico. Mediante este método se aislaron compuestos del tipo $M_nL_n{\cdot}xH_2O$.

4 Las estructuras cristalinas de los complejos $[Ni(DAPMBC)]_2$ y $[Cu(DAPMBC)]_2{\cdot}2H_2O$ muestran que ambos compuestos presentan una estructura tipo helicato asimétrico. Ambos compuestos son especies dinucleares, con dos ligandos dianiónicos extendiéndose interlazados, dando lugar en los dos casos a una doble hélice. En la celda unidad están presentes los dos enantiómeros del helicato.

5 Los estudios de magnetismo a temperatura variable permiten establecer la existencia de un débil acoplamiento antiferromagnético intramolecular en el caso del complejo cristalino $[Cu(DAPMBC)]_2$. Este hecho concuerda con el hecho de que la distancia de enlace entre los dos iones cobre(II) en este helicato sea larga, por lo que las rutas de intercambio magnético a través de los nitrógenos piridínicos no enlazados en este compuesto tengan escaso éxito. La sustitución de los iones Cu(II) por Ni(II) en el compuesto cristalino $[Ni(DAPMBC)]_2$ acorta la distancia intermetálica, provocando un fortalecimiento del acoplamiento magnético por intercambio en este helicato debido a la existencia de enlaces puente con los nitrógenos piridínicos.

6 La elección adecuada de centros metálicos con unas preferencias geométricas determinadas nos permite modular la fuerza del intercambio magnético en un helicato dinuclear autoensamblado. Hasta donde sabemos, esta memoria presenta el primer caso de una entidad supramolecular helicoidal con propiedades magnéticas controlables.

7 Se abordó la síntesis química de los complejos metálicos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) derivados del ligando *bis*carbamato (H_2DAPMBC), utilizando un cloruro metálico como sal de partida. La caracterización de los complejos nos muestra que el ligando de partida presenta, frente a las sales metálicas utilizadas, un comportamiento totalmente diferente al mostrado en la síntesis electroquímica, puesto que ha experimentado una rotura del enlace NH-CO, generando un nuevo ligando denominado DAPN, que es el que finalmente se coordina a los centros metálicos.

8 Los complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Zn(II) y Cd(II) con el nuevo ligando DAPN responden a fórmulas estequiométricas del tipo $M(DAPN)(Cl)_2(H_2O)n$ (n=0-3). Los dos iones cloruro, procedentes de la sal metálica utilizada, se encuentran siempre coordinados al átomo metálico.

9 Mediante difracción de rayos X de monocristal se ha establecido la estructura de los complejos $[Zn(DAPN)(Cl)_2]$ y $[Cd(DAPN)(Cl)_2]$. Se trata de complejos neutros mononucleares de Zn(II) y Cd(II) que contienen una unidad del nuevo ligando DAPN, un centro metálico y dos aniones cloruro. Cada molécula de ligando, actuando de forma tridentada y neutra, se coordina al centro metálico a través de un sistema N_3 dador, formado por un átomo de nitrógeno piridínico y ambos átomos de nitrógeno imínicos. La esfera de coordinación del centro metálico se completa con dos aniones cloruro.

10 En el caso del complejo de Cu(II) se determinó la estructura del complejo $[Cu(DAPN)(Cl)_2]\cdot 0.5H_2O$. A diferencia de los derivados de Zn(II) y Cd(II), la unidad asimétrica de este compuesto contiene dos unidades de complejo monomérico y una molécula de agua. En ambas unidades de complejo monomérico el ligando se coordina de forma tridentada y neutra al ión Cu(II) a través de los átomos de nitrógeno piridínico y ambos átomos de nitrógeno imínicos. Los aniones cloruro completan la esfera de coordinación del centro metálico. Además cabe destacar que las dos unidades de complejo en la unidad asimétrica presentan una disposición antiparalela debida, muy probablemente, al establecimiento de interacciones Cl···π entre el átomo de cloro apical de una unidad y el anillo aromático de la unidad vecina.

11 El método de síntesis es pues un factor clave para la obtención de helicatos con el ligando *bis*carbamato H_2DAPMBC. Así, la síntesis electroquímica da lugar a especies dihelicato en las que el ligando se encuentra bisdesprotonado, mientras que la síntesis química con sales tipo cloruro no conlleva la desprotonación del ligando, lo que conduce a un proceso de hidrólisis del ligando original que genera compuestos mononucleares.

12 Se trataron de preparar los complejos derivados de Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II) y Cd(II) con los ligandos *bis*tiosemicarbazona H_2DADFR (R=H, Me, Et, Ph, PhM y PhN). Se aislaron con elevada pureza y rendimiento los complejos metálicos neutros de: Cu(I), Ag(I) y Zn(II) para H_2DADFH; Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) con H_2DADFMe; Co(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II) y Cd(II) para H_2DADFEt; Cu(I), Ag(I), Zn(II) con H_2DADFPh; todos los complejos para H_2DADFPhM; y Cu(I), Ag(I) y Zn(II) para H_2DADFPhN. Se utilizó siempre el procedimiento electroquímico y sólo la síntesis química con acetatos cuando la metodología anterior no dio lugar al compuesto requerido. Los compuestos de Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II) presentaron estequiometrías del tipo $[M_2L_2]$, mientras que los complejos de

cobre y plata son concordantes con estequiometrías $[M_4L_2]$ y, por lo tanto, con la formación de complejos tetranucleares.

13 Se obtuvieron mediante síntesis química los complejos de Au(I) con los cinco ligandos tiosemicarbazona. Estos complejos presentan estequiometrías $[Au_x(H_2L)]_2Cl_n]$, x= 2, 3 en todos los casos.

14 Las diferentes técnicas de caracterización empleadas confirmaron la bidesprotonación del ligando en los derivados de iones divalentes y monovalentes y la no desprotonación en el caso de los complejos de Au(I).

15 Se obtuvieron las estructuras cristalinas de $[Zn_2(DADFEt)_2]$ y $[Zn_2(DADFMe)_2]$, aunque en el segundo caso la calidad de los datos no nos permitió llevar a cabo el refinamiento de los mismos hasta un nivel satisfactorio, aunque sí se ha podido determinar cualitativamente la estructura. Ambas estructuras muestran complejos dinucleares *bis*helicoidales de cinc(II). Cada unidad de ligando dianiónico $[DADFR]^{2-}$ emplea los átomos de nitrógeno imínico y al azufre tioamídico de dos dominios enlazantes pertenecientes a moléculas diferentes para coordinarse a cada uno de los dos átomos metálicos. El entorno tetracoordinado que se genera para estos átomos puede ser descrito como $[N_2S_2]$ tetraédrico distorsionado.

16 Las estructuras cristalinas de $[Zn_2(DADFEt)_2]$ y $[Zn_2(DADFMe)_2]$ contienen en la unidad asimétrica los dos enantiómeros P y M del helicato. Además en el caso del helicato etil-sustituido la estructura contiene dos isómeros de enlace por cada enantiómero, denominados [5+5+5+5] y [5+4+4+5], que surgen del tamaño de uno de los dos anillos quelato que forman cada uno de los dos átomos de cinc en la molécula de helicato.

17 La introducción de un espaciador largo, como *bis*fenilmetano, en un ligando tiosemicarbazona tetradentado [N_2S_2] no modifica la nuclearidad de los complejos formados, pero sí la disposición de los ligandos alrededor de los centros metálicos: cuando el ligando incorpora un espaciador corto se forma un mesohelicato, mientras que cuando se introduce un espaciador más largo se forma un dihelicato. Además la considerable longitud de este espaciador hace poco probable la coordinación de los dos dominios enlazantes a un mismo ión Zn(II), lo que sin duda favorece la formación de una estructura *bis*helicoidal frente al derivado tipo mesocato aquiral.

18 Los estudios preliminares de emisión de fluorecencia demuestran que los ligandos *bis*tiosemicarbazona son no emisivos, mientras que sus complejos de cinc(II) y oro(I) sí que lo son. Las emisiones observadas a longitudes de onda parecidas para ambos iones metálicos podrían ser debidas al mismo tipo de tránsitos electrónicos, del tipo transferencia de carga metal-ligando (MLCT).

19 Se estudiaron tres de los ligandos *bis*tiosemicarbazona H_2DADFR (R= Ph, PhM, PhN) como potenciales sensores de aniones. Los estudios preliminares realizados muestran que los tres ligandos actúan como sensores de F^- en CH_3CN, mientras que H_2DADFPhN también es receptor para los aniones acetato y dihidrógenofosfato.

Apéndice

A.1. Ligandos

Los ligandos utilizados en esta Tesis son del tipo base de Schiff derivados de carbamatos y tiosemicarbazonas. Las bases de Schiff son compuestos orgánicos que contienen, al menos, un grupo imino -C=N-, que se origina por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria o directamente con amoníaco. Se llaman así en honor a su descubridor, Hugo Schiff.[1] Sin embargo, fue Pfeiffer con sus trabajos el que despertó el interés por este tipo de compuestos, apareciendo una revisión bibliográfica sobre los mismos en el año 1940.[2] Posteriormente se han publicado otras revisiones[3] y algún libro[4] en los que se puede encontrar información útil sobre la síntesis y la caracterización de este tipo de ligandos.

[1] H. Schiff, *Ann. Phys.*, **1896**, *150*, 193.

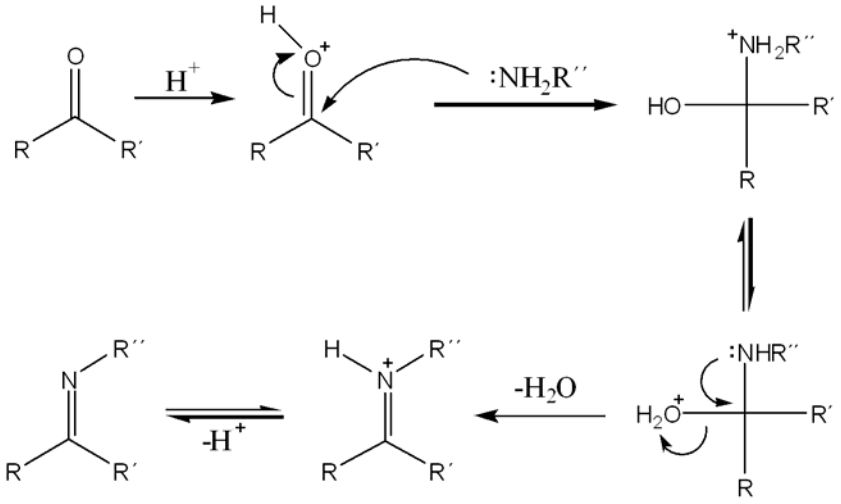
[2] D. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1940**, *53*, 93.

[3] a) B. O. West, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **1960**, *10*, 207; b) R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, **1966**, *7*, 83; c) L. F. Lindoy, *Quart. Rev.*, **1971**, *25*, 379.

A.1.1. Generalidades

Las aminas primarias reaccionan con compuestos carbonílicos para formar aductos que se pueden aislar hidratados o deshidratados. El mecanismo de la reacción de condensación consta de cinco etapas,[5] siendo la eliminación del agua del hemiacetal protonado la etapa limitante de la velocidad de formación (Esquema).

Cuando los grupos R son aromáticos las iminas formadas son más estables que las derivadas de grupos R alifáticos. Si se retira agua del medio de reacción el proceso progresa sin dificultad.



Esquema A.1. Mecanismo de la condensación de Schiff.

Estas reacciones están generalmente catalizadas por medio ligeramente ácido, aunque si el pH disminuye mucho la velocidad de reacción también desciende, como consecuencia de la protonación de la base nitrogenada. Así, en esas condiciones la concentración de nucleófilo formado es inversamente proporcional a la concentración de ácido. En algunos casos la reacción está lo bastante favorecida como para que se realice sin catálisis ácida.

[4] F. P. Dwyer, D. P. Mellor, *Chelating agents and metal chelates*, Academic Press, Londres, **1964**.
[5] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, I. E. Maxwell-McMillam, **1989**.

En las iminas derivadas de los aldehídos, al disponer del hidrógeno imínico, existe un equilibrio isomérico con la forma enamínica, aunque habitualmente está más favorecida a la forma imínica.

Dado que los aldehídos, cetonas o aminas de partida pueden contener otros átomos potencialmente dadores, ellos mismos o sus sustituyentes, al condensarse para formar las bases de Schiff, originan ligandos de extraordinaria versatilidad. Estos ligandos resultan muy apropiados para la formación de complejos metálicos, especialmente si los átomos dadores adicionales están lo bastante próximos al grupo imínico como para formar anillos quelato de cinco o seis eslabones.

La gran versatilidad que muestran las bases de Schiff, unida al interés que presentan por su participación en compuestos con importante actividad biológica, han hecho de su química de coordinación uno de los campos más estudiados durante las últimas décadas.[6,7]

A.1.2. Método general de síntesis de los ligandos

El carbamato y las tiosemicarbazonas descritas en esta memoria fueron preparadas mezclando diferentes compuestos carbonílicos con un carbazato y diferentes tiosemicarbazidas comerciales, respectivamente. El disolvente utilizando etanol absoluto como disolvente. Las reacciones se realizaron a reflujo, empleando un condensador Dean-Stark para realizar purgas periódicas de disolvente. El objeto de estas purgas es eliminar el agua del

[6] a) D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.*, **1988**, *17*, 69; b) D. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1940**, *53*, 93; c) B. O. West, *Rev. Pure. Appl. Chem.*, **1960**, *10*, 207; d) L. F. Lindoy, *Quart. Rev.*, **1971**, *25*, 379.

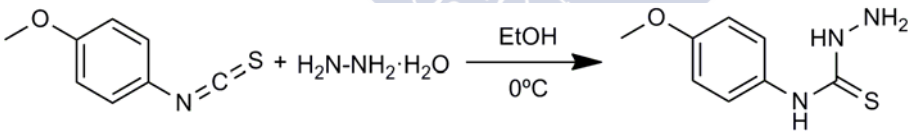
[7] a) M. A. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 31; b) O. L. Hoyos, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3122; c) M. Maneiro, M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, A. Sousa-Pedrares, C. A. McAuliffe, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 47; d) R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3193; e) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, V. Abad, M. I. Fernández, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3696; f) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182; g) M. R. Bermejo, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez, J. C. García-Monteagudo, B. Donnadieu, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 1470; h) R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

medio de reacción, al formar una mezcla azeotrópica con el etanol. El equilibrio se desplaza así hacia la derecha, favoreciendo la formación de la base de Schiff. Una vez finalizada la reacción, el precipitado formado se separa por filtración a vacío, se lava con éter etílico y se deja secar durante varias horas. En el caso del ligando tiosemicarbazona no sustituido, H_2PTSCH, se utilizó como disolvente DMF.

A.1.3. Síntesis y caracterización del precursor 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H_2PhM)

Para la obtención del ligando *bis*tiosemicarbazona metoxifenil sustituido se sintetizó previamente la tiosemicarbazida.

A una disolución de 4-metoxifenil-isotiocianato (15 mmol, 2.47 g) en 20 mL de etanol absoluto se añadió monohidrato de hidrazina (30 mmol, 1.48 mL) mediante goteo lento y bajo agitación a 0ºC, utilizando para ello un baño de hielo. Transcurrida una hora, se observó la formación de un precipitado blanco cristalino, que se aisló mediante filtración a vacío, se lavó con etanol y con éter etílico. Rendimiento: 2.55 g (85%).



Esquema A.1. Síntesis de 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida.

La tiosemicarbazida 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida (H_2PhM) se caracterizó mediante las técnicas habituales empleadas para compuestos orgánicos. Los resultados de su caracterización se detallan a continuación.

A.1.3.1. Propiedades físicas y análisis elemental

El precursor H_2PhM es un sólido cristalino de color blanco, estable frente a la acción de la luz y al aire a temperatura ambiente. Algunas de sus propiedades físicas se resumen en la Tabla A.1.

Compuesto	Fórmula molecular	Color	R (g, %)	Pf (ºC)
H_2PhM	$C_8H_{11}N_3OS$	Blanco	2.55, 85	144-146

Tabla A.1. Propiedades de H_2PhM.

Compuesto	%C	%H	%N	%S
H_2PhOMe	48.6 (48.7)	5.6 (5.6)	21.2 (21.3)	16.1 (16.2)

Experimental (Teórico)

Tabla A.2. Datos analíticos de H_2PhM.

Los datos analíticos obtenidos para la tiosemicarbazida se recogen en la Tabla A.2. La concordancia entre los datos experimentales y los teóricos revela el alto grado de pureza con el que se ha sido obtenida, hecho que también se ha visto confirmado por las demás técnicas de caracterización.

A.1.3.2. Espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo de la tiosemicarbazida H_2PhM se realizó en KBr. En la Tabla aparecen recogidas las bandas de vibración más significativas obtenidas de su espectro IR, que se muestra en la

Figura . La asignación de las bandas se realizó de acuerdo a nuestra experiencia[8] y a la bibliografía consultada.[9]

Las bandas correspondientes a la vibración de los grupos amino aparecen en el intervalo 3321-3109 cm^{-1}. También podemos observar la presencia de las bandas ν(C−N) entre 1529 y 1491 cm^{-1}. Las bandas correspondientes a la vibración ν(C=S) aparecen a 1105 y 833 cm^{-1}, mientras que las correspondientes a la vibración ν(N-N), se observan a 1034 cm^{-1}.

[8] M. J. Romero. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela. **2009**.

[9] a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.

Compuesto	ν(N-H)	ν(C–N)	ν(C=S)	ν(N-N)
H_2PhM	3321 m, 3275 d, 3167 m	1529 mf, 1512 f, 1491 m	1105 d, 833 d	1034 m

Tabla A.3. Bandas de vibración (cm^{-1}) más características de H_2PhM.

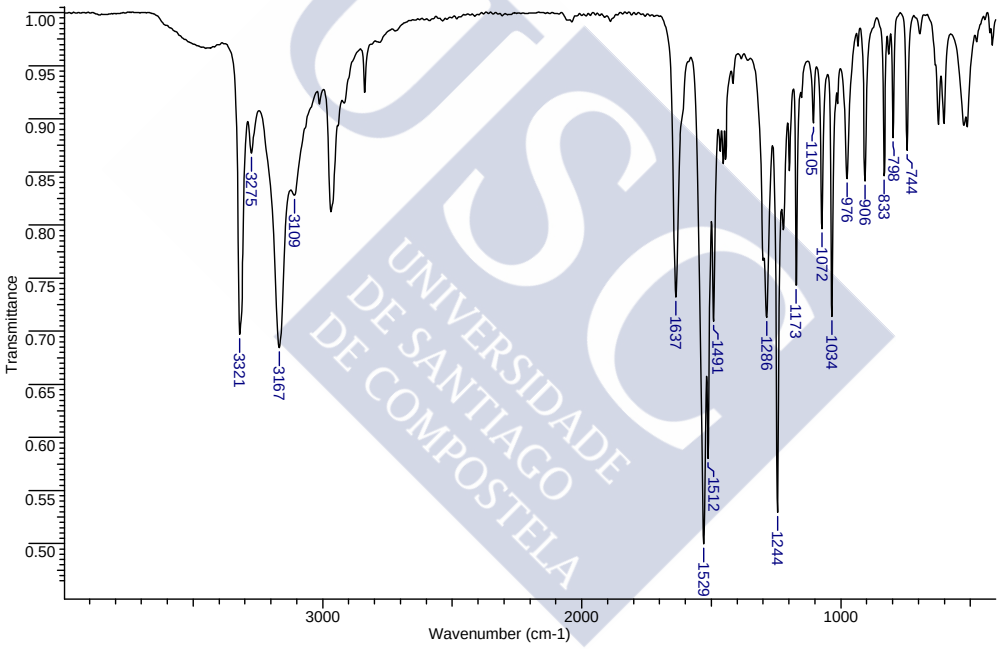


Figura A.1. Espectro IR (cm^{-1}) de la tiosemicarbazida H_2PhM.

A.1.3.3. Espectrometría de masas

El espectro de ESI(-) realizado a la tiosemicarbazida H_2PhM (figura A.2) muestra un fragmento a 196.1 m/z, asignable a la especie $[H_2PhM\text{-}H]^-$, lo que confirma su formación.

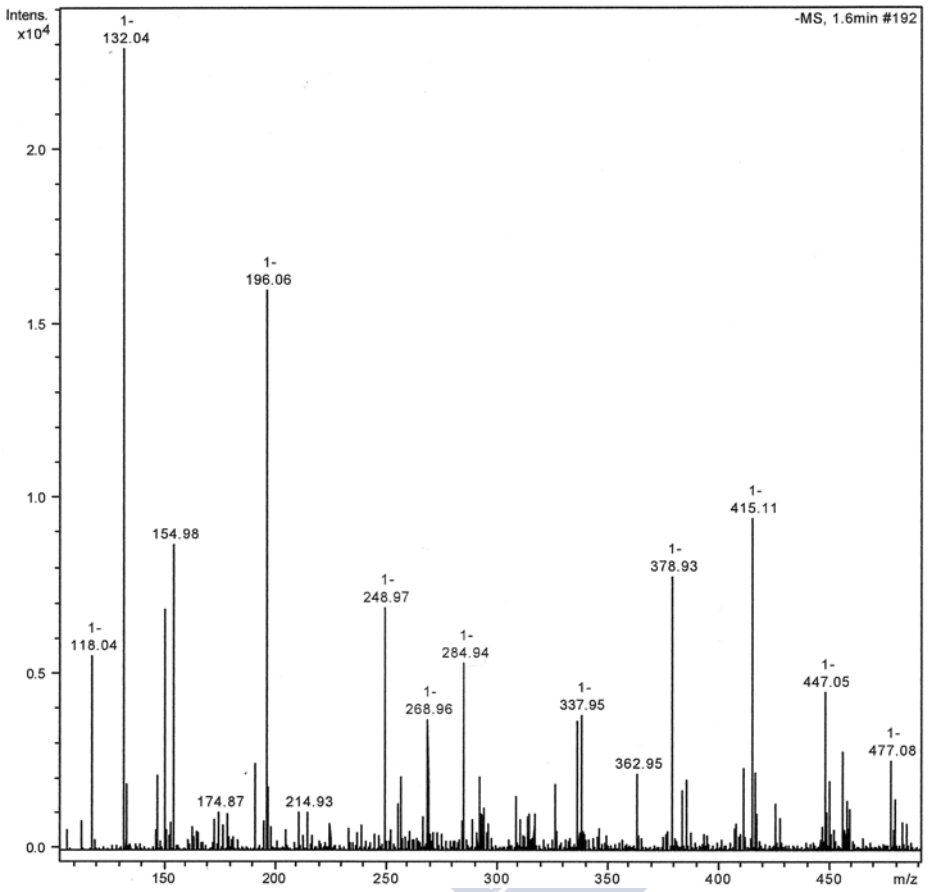


Figura A.1. Espectro ESI(-) de la tiosemicarbazida H_2PhM.

A.1.3.4. Espectroscopia de RMN de ^{1}H y ^{13}C/DEPT

La tiosemicarbazida H_2PhM se caracterizó mediante RMN de ^{1}H y ^{13}C/DEPT a temperatura ambiente y utilizando como disolvente DMSO-d_6.

En el espectro de RMN de ^{1}H (Figura A.2) se observa a 9.51 ppm un singlete ancho asignable al protón del grupo NH hidrazídico, mientras que a 8.97 se encuentra la señal correspondiente al protón del grupo NH tioamídico. En la zona aromática, a 7.42 y 6.84 ppm, aparecen como dos dobletes las señales correspondientes a los protones aromáticos H_3 y H_4, respectivamente. Los protones del grupo NH_2 aparecen a 4.72 ppm como un

singlete ancho. En la zona alifática del espectro se encuentra la señal correspondiente a los protones del grupo metoxi.

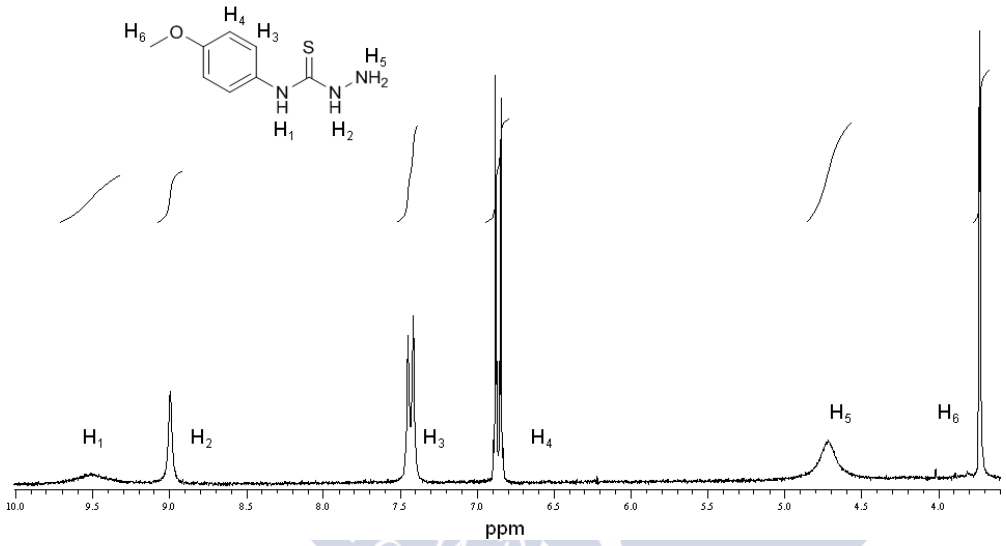


Figura A.2. Espectro de RMN de ^{1}H (DMSO-d_6) de H_2PhM.

RMN de ^{1}H [DMSO-d_6, δ (m, nH, Hx, J)]: 9.51 (sa, 1H, H_1), 8.97 (s, 1H, H_2), 7.42 (d, 2H, H_3, J= 8.4 Hz), 6.84 (d, 2H, H_4, J= 8.4 Hz), 4.72 (sa, 2H, H_5), 3.73 (s, 3H, H_6).

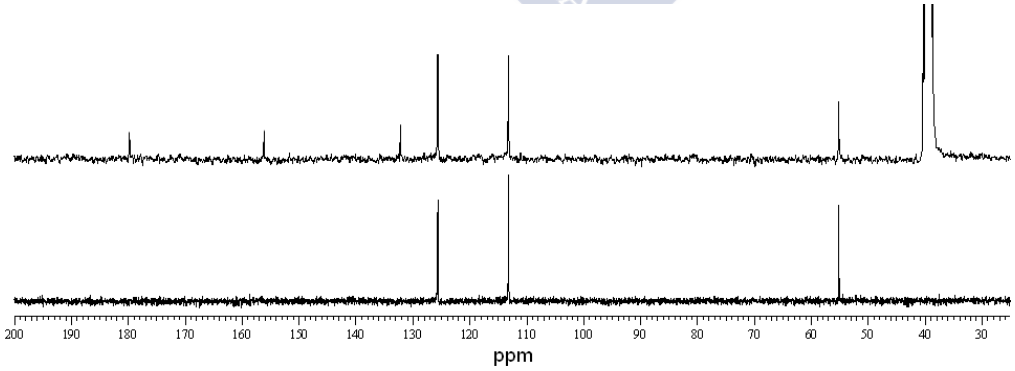


Figura A.3. Espectro de RMN de ^{13}C/DEPT (DMSO-d_6) de H_2PhM.

RMN de ^{13}C/ DEPT (DMSO-d_6, ppm): 179.77 (C=S), 156.14 (C_{ar}), 132.18 (C_{ar}), 125.60 (CH_{ar}), 113.20 (CH_{ar}), 55.18 (CH_3).

En el espectro de ^{13}C/DEPT (Figura A.3) la señal del carbono tioamídico se observa a 180 ppm, mientras las correspondientes a los átomos de carbono aromáticos aparecen en el intervalo 156-113 ppm. La señal asignable a los grupos metoxi se observa a 55 ppm.

A.2. Complejos metálicos

Para la síntesis de los complejos se utilizaron dos métodos: (i) un procedimiento electroquímico y (ii) una síntesis química tradicional, a partir de sales metálicas. La síntesis electroquímica nos permitirá obtener complejos neutros mientras que la química conducirá a complejos catiónicos.

A continuación haremos una breve discusión de los fundamentos de la técnica de síntesis electroquímica.

A.2.1. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica (SE)[10] representa uno de los métodos más sencillos y directos de llevar a cabo reacciones redox. Las aplicaciones de estas técnicas en procesos de síntesis son fundamentalmente de dos tipos:

a) Electrodos inertes: Se usan los electrodos con la única misión de servir de fuente o sumidero de electrones, necesarios para la oxidación o reducción de las especies presentes en disolución.

b) Electrodos consumibles: En este tipo de síntesis uno de los electrodos, además de conducir los electrones, participa en la reacción junto con las especies presentes en la disolución o aquellas generadas durante el proceso de electrólisis. Este proceso implica emplear el metal como punto de partida en forma de electrodo consumible, puesto que se gasta a medida que tiene lugar el proceso.

Esta técnica de síntesis presenta un gran número de ventajas frente a los procesos clásicos. Emplea aparatos sencillos de utilizar y reactivos puros. El hecho de que se parta del propio metal en lugar de emplear una de sus sales evita posibles competencias entre el anión de la sal y el ligando a la hora

[10] J. J Habeed, D. G. Tuck, F. H.Walters, *J. Coord. Chem*., **1978**, *8*, 27.

de participar en la esfera de coordinación del ión metálico. Por otro lado, permite la transformación selectiva de grupos específicos en un ligando o en un complejo metálico en condiciones suaves de reacción. Por este método, también se pueden llevar a cabo reacciones que pueden estar inhibidas por otras rutas debido a impedimentos cinéticos derivados de altas energías de activación. Se podría decir que el método electroquímico proporciona una ruta alternativa para obtener compuestos que son difíciles de aislar por métodos tradicionales.

A.2.1.1. Montaje de la síntesis electroquímica

El montaje eléctrico de toda síntesis electroquímica implica una fuente de alimentación de voltaje variable (F), un amperímetro (A) y una celda electroquímica (C) (Figura).



Figura A.5. Montaje eléctrico de una síntesis electroquímica.

La celda electroquímica normalmente empleada en las síntesis de los complejos está constituida por un vaso de precipitados de 100 mL (V), un tapón de goma (T) con dos agujeros para la entrada y salida del gas inerte (G) y dos pequeños orificios en los que insertamos los electrodos (O), el cátodo de platino (P) y el ánodo metálico (M) que consiste en un placa de metal sujeta a un hilo de platino (Figura A.4). La celda electroquímica contiene una disolución conductora (perclorato de tetraetilamonio en acetonitrilo) en la que disolveremos el ligando. El ánodo metálico consumible se encargará de suministrar los iones metálicos necesarios para la formación de los complejos una vez conectada la corriente eléctrica. En algunos casos es necesario hacer pasar una corriente de $N_{2(g)}$ a través de la disolución durante el proceso de síntesis, con el objeto de eliminar el oxígeno presente en el medio y evitar, en

lo posible, procesos de oxidación no deseados. En el caso de metales que puedan presentar más de un estado de oxidación estable, la atmósfera de nitrógeno permite evitar la oxidación al estado más elevado.

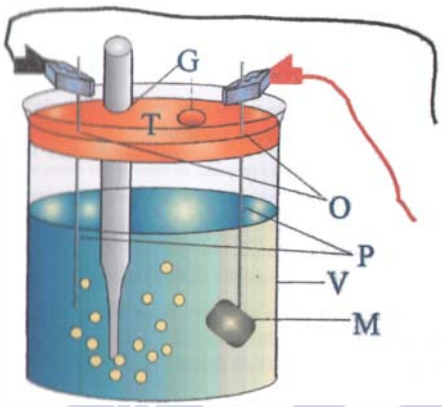


Figura A.4. Celda electroquímica empleada en las síntesis de los complejos.

7.2.1.2. Método general de síntesis[11]

Al comienzo de cada síntesis se procedió a limpiar los electrodos de platino y la placa de metal utilizada como ánodo con una disolución diluida de ácido clorhídrico y, posteriormente, con agua destilada teniendo especial cuidado en dejarlos bien secos.

En la celda se pesa la cantidad de ligando que corresponda (normalmente 0.1 g) y se disuelve en aproximadamente 80 mL de acetonitrilo bajo agitación magnética, calentando suavemente si fuese necesario. A continuación (y sólo cuando la mezcla esté a temperatura ambiente) se añaden aproximadamente 10 mg del electrolito conductor, perclorato de tetraetilamonio, y se conecta el sistema a la fuente de alimentación (**Precaución**: *El perclorato de tetraetilamonio es potencialmente explosivo, por lo que debe manejarse con precaución*). La celda puede representarse como Pt(-) | ligando + CH_3CN | M(+).

[11] a) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Fondo, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, O. L. Hoyos y M. Watkinson, *New. J. Chem.*, **2000**, *24*, 235; b) L. Luaces, M. R. Bermejo, J. A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3717.

El tiempo de síntesis (expresado en horas) en cada una de las reacciones se puede calcular en función de la cantidad de ligando disuelto en la celda electroquímica, empleando la siguiente ecuación:

$$t = \frac{m \times 96500}{I \times Pm/n}$$

siendo:

m Masa del ligando, expresada en gramos.

P_m Peso molecular del ligando, expresado en gramos por mol.

I Intensidad de la corriente eléctrica empleada, expresada en amperios.

n Nº de electrones que cede el metal.

96500 Culombios por mol de electrones que contiene 1 Faraday de corriente.

Una vez que comienza la síntesis, se observa el desprendimiento de H_2 en el cátodo. Esto se produce durante todo el proceso y es indicativo de que la reacción se está llevando a cabo.

A medida que transcurre el tiempo de reacción se observa un cambio de color en la disolución, obteniéndose finalmente un sólido en suspensión (poco soluble en acetonitrilo). Se filtra la suspensión a vacío, recogiendo las aguas madres para cristalizar. El sólido obtenido se lava con una pequeña cantidad de éter etílico y se seca. Si el complejo permanece en disolución, esta se concentra hasta la obtención del sólido.

El ánodo metálico se pesa antes y después de la síntesis para poder calcular la eficiencia electrónica del proceso (definida como el cociente entre el número de moles de metal que reaccionan y el número de moles de electrones consumidos):

$$Ef = \frac{m \times 96500}{I \times P_a \times t}$$

siendo:

m Cantidad de metal disuelto, expresada en gramos.

I Intensidad de la corriente eléctrica empleada, expresada en amperios.

P_a Peso atómico del metal empleado como ánodo.

t Tiempo que dura el experimento, expresado en segundos.

En función del valor de la eficiencia electrónica del proceso se puede establecer el tipo de oxidación que ha experimentado el metal:

a) Si la reacción es del tipo $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$, el número de moles de metal que reaccionan es igual al número de moles de electrones consumidos en la síntesis (número de Faraday), por lo que la eficiencia de la reacción valdrá 1.

b) Si la reacción es del tipo $M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$, el número de moles de metal que se oxidan corresponde a la mitad del número de moles de electrones consumidos en la síntesis. La eficiencia del proceso valdrá por lo tanto 0.5.

c) Si la reacción es del tipo $M \rightarrow M^{3+} + 3e^{-}$, el número de moles de metal que se oxidan será un tercio del número de electrones consumidos en la síntesis, por lo que el valor de la eficiencia será 0.33.

A.2.2. Síntesis química

El procedimiento general a seguir para la obtención de complejos metálicos mediante síntesis química consiste en la adición de una cantidad estequiométrica de una sal metálica al ligando previamente disuelto en metanol. La mezcla se mantiene a reflujo, observándose un cambio de color de la misma. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, que dependerá del ligando y de la sal, se filtra el sólido obtenido, se lava con éter etílico y se

seca. Si el complejo permanece en disolución, esta se concentra hasta 1/3 de su volumen para conseguir así la precipitación del complejo.

Todos los complejos de oro presentados en esta memoria fueron sintetizados por un método químico diferente al método general, debido que a se parte de una sal de oro(III) que se debe reducir a oro(I) antes de la síntesis con el ligando. Se parte de una cantidad estequiométrica con respecto al ligando de una sal de Au(III), cloruro de oro (III), que se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada (3 mL), obteniéndose así una disolución de color naranja. Dicha disolución se enfría en un baño de hielo y se le añade gota a gota 2,2'-tiodietanol (4 moles por cada mol de sal metálico), hasta que la disolución se vuelva transparente. Se le añade entonces metanol y se adiciona sobre una cantidad estequiométrica del ligando disuelto en metanol. Se deja reaccionar a reflujo y con agitación durante 1 hora, y finalmente se deja agitando durante 8 horas. El sólido obtenido se filtra, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

A.3. Disolventes y reactivos empleados

A.3.1. Disolventes

Los disolventes utilizados fueron:

- *Acetato de etilo (SDS).* Empleado en pruebas de solubilidad.
- *Acetona (POCH).* Empleado en pruebas de solubilidad.
- *Acetonitrilo (Sharlau S.A., Carlo Erba).* Empleado en las síntesis de los complejos metálicos, en pruebas de solubilidad, en recristalizaciones y en estudios UV-vis y de emisión de fluorescencia.
- *Acetonitrilo deuterado (Apollo Scientific)*. Empleado como disolvente para el registro de experimentos de RMN.
- *Cloroformo (VWR)*. Empleado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.

- *Diclorometano (Scharlau S.A.)*. Empleado como disolvente en recristalizaciones y en pruebas de solubilidad.
- *N,N´-Dimetilformamida (Scharlau S.A.)*. Empleado en la síntesis de los ligandos, en pruebas de solubilidad y en medidas de conductividad molar.
- *Dimetilsulfóxido (Panreac)*. Utilizado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Dimetilsulfóxido deuterado (ICN Biomedicals, Inc.)*. Empleado como disolvente para el registro de experimentos de RMN.
- *Etanol absoluto (Scharlau)*. Empleado en la síntesis de los ligandos y en pruebas de solubilidad.
- *Éter etílico (VWR)*. Empleado en recristalizaciones, pruebas de solubilidad, precipitación de compuestos y para el lavado de los mismos.
- *n-Hexano (Scharlau)*. Empleado en recristalizaciones, pruebas de solubilidad y para favorecer la precipitación de compuestos.
- *Metanol (VWR)*. Empleado en la síntesis de complejos, en recristalizaciones, en pruebas de solubilidad y en estudios UV-vis y de emisión de fluorescencia.
- *Piridina (Scharlau).* Utilizado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *-Tetrahidrofurano (Panreac).* Utilizado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Tolueno (Normapur).* Utilizado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.

A.3.2. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en las diferentes síntesis, excepto la 4-*N*-(4-metoxifenil)-3-tiosemicarbazida, son comerciales y no se purificaron para su uso.

A.3.1.2. Aldehídos y cetonas

- *2,6-Diacetilpiridina,* Aldrich/Fluka, 98%, 163.18 g/mol
- *4,4'-Diacetildifenilmetano,* Fluorochem, 252.31 g/mol

A.3.1.3. Tiosemicarbazidas, carbazatos y aminas

- *Tiosemicarbazida,* Aldrich, 99%, 91.14 g /mol
- *4-N-metil-3-tiosemicarbazida*, Aldrich, 97%, 105.19 g/mol
- *4-N-etil-3-tiosemicarbazida*, Aldrich, 97%, 119.19 g/mol
- *4-N-fenil-3-tiosemica*rbazida, Aldrich, 97%, 167.23 g/mol
- *4-N-(4-nitrofenil)-3-tiosemicarbazida*, Fluorochem, 97%, 212.23 g/mol
- *4-Metoxibencilcarbazato,* Fluka, 99%, 196.21
- *Monohidrato de hidrazina*, Fluka, >98%, 42 g/mol, 1.03 g/cm^3

A.3.1.4. Metales

- *Hierro*, Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cobalto*, Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Níquel* Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cobre*, Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Plata*, Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.
- *Cinc*, Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.

– *Cadmio*, Aldrich. Placas de metal empleadas en la síntesis electroquímica.

A.3.1.5. Sales metálicas

– *Acetato de cadmio dihidratado*, Panreac/Probus, 99%, 266.53 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Acetato de cobalto tetrahidratado*, Merck, 98%, 249.08 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Acetato de níquel tetrahidrado*, Aldrich, 98%, 183.48 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de oro(III) trihidratado ($H[AuCl_4]\cdot 3H_2O$),* Aldrich, 97%393.83 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de hierro(II) tetrahidratado*, Aldrich, 99%, 189,81 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de cobalto(II) hexahidratado*, Fluka, 98%, 237.93 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de níquel(II) hexahidratado*, Panreac, 98%, 237.71 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de cobre(II) dihidratado*, Sigma, 99%, 170.48 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de cinc(II)*, Panreac, 98%, 136.28 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Cloruro de cadmio(II) monohidratado*, Aldrich, 99%, 201.33 g/mol. Empleado en la síntesis química de complejos.

– *Acetato de tetrabutilamonio*, Aldrich, 97%, 301.52 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis.

– *Bromuro de tetrabutilamonio*, Aldrich, 99%, 322.37 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis.

– *Dihidrógenofosfato de tetrabutilamonio*, Aldrich, 99%, 339.46 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis.

- *Fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado*, Aldrich, 97%, 315.51 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis.
- *Hidrógenosulfato de tetrabutilamonio*, Aldrich, 97%, 339.54 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis.
- *Nitrato de tetrabutilamonio*, Aldrich, 97%, 304.48 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis.
- *Perclorato de tetrabutilamonio*, Fluka, 97%, 304.48 g/mol. Utilizado en valoraciones UV–vis y como electrolito de fondo en la síntesis electroquímica

A.3.1.6. Otros compuestos

- *Ácido sulfúrico concentrado*, Fisher Scientific, >95%, 98.1 g/mol.
- 2,2'-Tiodietanol, Aldrich, 122.19 g/mol, ρ=1.221 g/mL.
- *4-Metoxifenil-tiocianato*, Aldrich, >98%, 165.22 g/mol.

A.4. Técnicas experimentales de estudio

A.4.1. Análisis elemental

El análisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se llevó a cabo en el analizador elemental LECO CHNS-932, perteneciente al Servicio de Análisis Elemental de la USC.

A.4.2. Determinación de puntos de fusión

Se empleó el método general de los tubos capilares. Se introduce el compuesto bien pulverizado en un capilar y se calienta poco a poco en un aparato BÜCHI hasta observar su fusión.

A.4.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros se realizaron en el espectrofotómetro BRUKER IFS-66V perteneciente al Servicio de Espectroscopia IR-Raman de la USC. Todos ellos se realizaron en estado sólido, preparando pastillas del compuesto con KBr, en la región comprendida entre 4000 y 500 cm^{-1}. Para los compuestos de oro también se registraron los espectros de IR lejano, entre 500 y 100 cm^{-1}. La asignación de las bandas de vibración se llevó a cabo según la bibliografía.[12]

A.4.4. Espectrometría de masas

Para la realización de los espectros se utilizó el espectrómetro Micromass AutoSpec para la técnica de FAB (Fast Atom Bombardment), empleando MNBA como matriz, y Applied "API 4000" acoplado a un analizador TOF modelo BIOTOF II de la casa BRUKER para IE (Impacto Electrónico) y ESI (Electrospray ionization) positivo y negativo, todos ellos pertenecientes al Servicio de Espectrometría de masas de la USC.

A.4.5. Medidas magnéticas

Los momentos magnéticos de los compuestos fueron determinados a temperatura ambiente empleando una balanza Faraday MS-MKI, basada en el diseño de Evans, empleando $[HgCo(NCS)_4]$ como patrón de referencia y midiendo la susceptibilidad magnética, χ_M. La relación entre la susceptibilidad molar, propiedad macroscópica, y el momento magnético, μ, viene dado por la ecuación:

$$\mu = 2.84\sqrt{(\chi_M T)}$$

siendo χ_M la susceptibilidad molar, T la temperatura en grados Kelvin y μ el momento magnético medido en magnetones de Bohr (MB). La susceptibilidad molar, que medimos en la balanza de Faraday, debe ser

[12] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley&Sons, New York, **1997**

corregida teniendo en cuenta las contribuciones diamagnéticas de los distintos átomos que forman parte de la fórmula química del compuesto.[13]

El momento magnético aparece como suma de dos contribuciones, una de ellas es el momento magnético de espín, μ_s, y la otra el momento magnético orbital, μ_l. Para los elementos de la primera serie de transición la contribución más importante es el momento magnético de espín, que se puede calcular teóricamente a partir del número de electrones desapareados que presenta el ión metálico:

$$\mu_s = \sqrt{[n(n+2)]}$$

siendo n el número de electrones desapareados y μ_s el momento magnético de espín.[14]

Para los complejos $[Cu_2^{II}(DAPMBC)_2]\cdot 2H_2O$ y $[Ni_2^{II}(DAPMBC)_2]$ se realizó un estudio magnético a temperatura variable en el Laboratorio de Magnetismo Molecular de la Università di Firenze, utilizando un magnetómetro Cryogenic S600 SQUID operando a 1 T, en un intervalo de temperaturas de 2 a 300 K. Los datos fueron corregidos teniendo en cuenta la contribución del recipiente y la del diamagnetismo de la muestra, usando constantes de Pascal.

A.4.6. Conductividades molares

Las medidas de conductividad molar fueron realizadas en *N,N´*-dimetilformamida en un conductivímetro Crison micro CM 2200 y trabajando en concentraciones de 10^{-3} M, tomando como referencia los valores propuestos por Geary.[15]

A.4.7. Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X fueron recogidos en difractómetros con detector de área Bruker Smart-CCD-1000 con radiación monocromada de grafito

13 R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, **1986**.

14 a) O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) Y. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, *Modern Magnetochemistry*, Nauka, St. Petesburg, **1994**, 272.

15 W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.

Mo-Kα (λ = 0.71073 Å), Enraf Nonius TurboCAD4 con radiación monocromada Cu-Kα (λ = 1.5418 Å) y Bruker Appex-II CCD con radiación monocromada de grafito Mo-Kα (λ = 0.71073 Å) del Servicio de difracción de Rayos X de la USC.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos.[16] Se aplicaron las correcciones de absorción y de rayo incidente (SADABS).[17] Todos los átomos (menos los de hidrógeno) fueron refinados anisotrópicamente. Las representaciones de las estructuras de las moléculas incluidas en esta memoria fueron realizadas utilizando los programas ORTEP3,[18] Mercury[19] y Viewer Lab.[20]

A.4.8. Resonancia Magnética Nuclear

Los experimentos de RMN de ^{1}H y ^{13}C/DEPT se realizaron en el espectrómetro Bruker DPX-250 del Servicio de RMN de la USC. Las muestras fueron disueltas en DMSO-d_6 empleando TMS como referencia interna.

A.4.9. Espectroscopia UV-vis

Los espectros de absorción UV-vis se registraron en el espectrofotómetro HEWLETT PACKARD 8452 A, utilizando una cubeta de cuarzo de 10 mm de espesor.

A.4.10. Emisión de fluorescencia

Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia en estado estacionario se midieron en el espectrofluorímetro Fluoromax-2.

[16] a) G. M. Sheldrick, SHELX-97 (SHELXS 97, SHELXL 97), *Programs for Crystal Structure Analyses*, University of Gottingen, Germany, **1998**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr*., **2008**, *A64*, 112.

17 G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.

[18] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*., **1997**, *30*, 565.

[19] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, *41*, 466.

[20] WebLab ViewerPro es un programa para la visualización de estructuras cristalinas de la compañía *Accelrys Inc.* http://www.accelrys.com.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA